



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
UNIDADE ACADÊMICA DO CABO DE SANTO AGOSTINHO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FÍSICA

VALÉRIA CRISTINA DA SILVA

Utilização de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro e seus derivados na
adsorção dos corantes Rodamina 6G e Rodamina B

Cabo de Santo Agostinho - PE

2021

VALÉRIA CRISTINA DA SILVA

Utilização de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro e seus derivados na
adsorção dos corantes Rodamina 6G e Rodamina B

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Física da Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho da Universidade Rural de Pernambuco para obtenção do título de Mestre em Engenharia Física.

Área de concentração: Materiais

Orientadora: Prof.^a Ana Cláudia Vaz de Araújo

Cabo de Santo Agostinho – PE

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal Rural de Pernambuco
Sistema Integrado de Bibliotecas
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- S586u Silva, Valéria Cristina da
Utilização de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro e seus derivados na adsorção dos corantes Rodamina 6G e Rodamina B / Valéria Cristina da Silva. - 2021.
105 f. : il.
- Orientadora: ANA CLAUDIA VAZ DE ARAUJO.
Inclui referências e apêndice(s).
- Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Física, Cabo de Santo Agostinho, 2021.
1. nanopartículas magnéticas. 2. magnetita. 3. ferritas de cobalto. 4. corantes rodamina. 5. adsorção. I. ARAUJO, ANA CLAUDIA VAZ DE, orient. II. Título

CDD 621

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
UNIDADE ACADÊMICA DO CABO DE SANTO AGOSTINHO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FÍSICA

VALÉRIA CRISTINA DA SILVA

Utilização de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro e seus derivados na
adsorção dos corantes Rodamina 6G e Rodamina B

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Física da
Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho da Universidade Rural de Pernambuco
para obtenção do título de Mestre em Engenharia Física.

Aprovada em: 30/09/2021

Banca Examinadora

Prof.^a: Ana Cláudia Vaz de Araújo
Orientadora - PPEngFis - UFRPE – UACSA

Prof. Eduardo Henrique Lago Falcão
Membro Externo – Departamento de Química Fundamental - UFPE

Prof.^a: Verônica Cristhina de Souza Diniz
Membro Interno – PPEngFis – UFRPE - UACSA

DEDICO ESTE TRABALHO

À minha família e ao meu esposo Elvio Firmino, por todo amor, apoio e estarem presentes em todos os momentos da minha vida.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por estar sempre ao meu lado me dando força e perseverança para alcançar os meus sonhos.

À minha família, meus pais José e Maria e minha irmã Vanessa por todo amor, apoio, incentivo e sempre acreditarem em minha capacidade mostrando que nada é impossível quando existe esforço e dedicação envolvidos.

Ao meu esposo Elvio Firmino, por partilhar a vida e estar ao meu lado sempre com tanto amor, dedicação e carinho, pelos conselhos e incentivos em todos momentos que precisei. E todo orgulho e alegria que sente em cada conquista na minha vida.

À professora e orientadora Ana Cláudia Vaz de Araújo por ter conduzido a orientação, pelo incentivo, atenção, pelos conhecimentos transmitidos, por todo suporte em todos os momentos para a execução e finalização deste trabalho.

À doutoranda Bárbara Damasceno pela disponibilidade em tantos momentos, todas contribuições realizadas, dúvidas que foram sanadas e apoio durante a finalização da pesquisa.

Ao professor Albert Reyna por ter cedido as amostras dos corantes de Rodamina e todo acompanhamento no início da pesquisa.

Aos colegas do mestrado Karol, Sebastião, Anthye, Léo pelos momentos de descontração e troca de conhecimentos, em especial a Dassaele e Aline por tornarem a caminhada mais leve e podermos compartilhar tantas lembranças maravilhosas juntas.

Aos meus amigos Jonas, Nelândia, Rosi e Danilo pela amizade de tantos anos, por todo carinho e incentivo.

A todos os professores e funcionários da UFRPE-UACSA que contribuíram para esta conquista.

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, minha gratidão a vocês.

“Sem sonhos, a vida não tem brilho. Sem metas, os sonhos não têm alicerces. Sem prioridades, os sonhos não se tornam reais. Sonhe, trace metas, estabeleça prioridades e corra riscos para executar seus sonhos. Melhor é errar por tentar do que errar por se omitir!”

(Augusto Cury)

RESUMO

Os corantes sintéticos Rodamina 6G e Rodamina B são utilizados em indústrias de vários ramos, como nas têxteis, nas de fabricação de corantes para impressoras e lasers, dentre outras. Quando os resíduos contaminados por esses corantes são descartados de forma inadequada no ambiente, causam contaminação dos corpos hídricos. Com o intuito de minimizar danos ambientais, vários tipos de processos de descontaminação de efluentes tem sido estudados. O método de adsorção tem se destacado no tratamento desses efluentes, por sua facilidade de operação, baixo custo e alta eficiência. Neste trabalho sintetizou-se e caracterizou-se dois tipos de nanopartículas (NPs), uma por coprecipitação, Fe_3O_4 , e a outra pela técnica solvotermal, CoFe_2O_4 , para serem aplicadas como adsorventes dos corantes Rodaminas 6G e B. As NPs de Fe_3O_4 e CoFe_2O_4 sintetizadas foram caracterizadas pelo pH de ponto de carga zero (pH_{PCZ}) obtendo-se pHs de 6,46 e 7,16, respectivamente. Pela difratometria de raios-X foram indexadas as fases cúbicas da magnetita e da ferrita de cobalto, com tamanhos médios de cristalitos em torno de 46,3 e 20,8 nm, respectivamente. Pela microscopia eletrônica de varredura observou-se morfologias esféricas para ambas as NPs, com diâmetros em torno de $51,0 \pm 5,0$ nm para as NPs de Fe_3O_4 e $57,0 \pm 4,7$ nm para as NPs de CoFe_2O_4 . Os corantes foram caracterizados por espectroscopia na região do visível e suas estabilidades analisadas em função do pH do meio. Os comprimentos de ondas máximos de absorção para a Rodamina 6G e B, foram 526 nm e 554 nm, respectivamente. Ambas as Rodaminas se apresentaram estáveis quando os pHs dos meios foram alterados, não sendo observadas variações de comprimentos de ondas de absorção nos espectros no visível. Os ensaios de adsorção das Rodaminas pelas NPs foram avaliados através da análise do pH inicial da solução, do tempo de contato adsorvente-adsorvato, da concentração dos corantes e da temperatura do sistema. A maior capacidade de adsorção ocorreu em pH 4,0 e o equilíbrio de adsorção no tempo de contato próximo dos 30 min, onde o modelo de Pseudo Segunda Ordem com um ajuste de 99% foi o que melhor descreveu a cinética de adsorção dos sistemas. As isotermas de adsorção, nas temperaturas de 301, 311 e 321 K, se ajustaram de forma satisfatória ao modelo de Temkin. A capacidade máxima de adsorção ocorreu em ambos os corantes na temperatura de 321 K para a Rodamina 6G-NPs de Fe_3O_4 ($279,51 \text{ mg.g}^{-1}$), enquanto que nas NPs de CoFe_2O_4 apresentou $281,78 \text{ mg.g}^{-1}$ de capacidade máxima de adsorção. Para o corante Rodamina B quando adsorvida em Fe_3O_4 a capacidade adsorvativa foi de $276,64 \text{ mg.g}^{-1}$ e adsorvida por CoFe_2O_4 foi de $269,08 \text{ mg.g}^{-1}$. O estudo realizado mostra que as NPs sintetizadas são eficientes na adsorção das Rodaminas em meio aquoso e podem ser removidas do meio através da aplicação de um campo magnético externo. Os sistemas estudados se mostraram promissores para o tratamento de efluentes.

Palavras-chave: nanopartículas magnéticas; magnetita; ferritas de cobalto; corantes rodamina; adsorção; tratamento de efluentes.

ABSTRACT

Synthetic dyes Rhodamine 6G and Rhodamine B are used in industries of various branches, such as textiles, manufacturing dyes for printers and lasers, among others. When residues contaminated by these dyes are improperly disposed of in the environment, they cause contamination of water bodies. In order to minimize environmental damage, several types of effluent decontamination processes have been studied. The adsorption method has stood out in the treatment of these effluents, due to its ease of operation, low cost and high efficiency. In this work, two types of nanoparticles (NPs) were synthesized and characterized, one by co-precipitation, Fe_3O_4 , and the other by the solvothermal technique, CoFe_2O_4 , to be applied as adsorbents for the dyes Rhodamines 6G and B. The synthesized Fe_3O_4 and CoFe_2O_4 NPs were characterized by the pH of the zero charge point (pH_{PCZ}) obtaining pHs of 6.46 and 7.16, respectively. The cubic phases of magnetite and cobalt ferrite were indexed by X-ray diffraction, with mean crystallite sizes around 46.3 and 20.8 nm, respectively. Scanning electron microscopy showed spherical morphologies for both NPs, with diameters around 51.0 ± 5.0 nm for Fe_3O_4 NPs and 57.0 ± 4.7 nm for CoFe_2O_4 NPs. The dyes were characterized by spectroscopy in the visible region and their stability analyzed as a function of the pH of the medium. The maximum absorption wavelengths for Rhodamine 6G and B were 526 nm and 554 nm, respectively. Both rhodamines were stable when the pHs of the media were changed, with no changes in absorption wavelengths being observed in the visible spectrum. The adsorption tests of Rhodamines by NPs were evaluated by analyzing the initial pH of the solution, the adsorbent-adsorbate contact time, the dye concentration and the system temperature. The highest adsorption capacity occurred at pH 4.0 and the adsorption equilibrium at the contact time close to 30 min, where the Pseudo Second Order model with 99% adjustment was the one that best described the adsorption kinetics of the systems. The adsorption isotherms, at temperatures of 301, 311 and 321 K, satisfactorily fit the Temkin model. The maximum adsorption capacity occurred in both dyes at a temperature of 321 K for Rhodamine 6G-NPs of Fe_3O_4 ($279.51 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), while for NPs of CoFe_2O_4 it presented $281.78 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ of maximum adsorption capacity. For the dye Rhodamine B, when adsorbed on Fe_3O_4 , the adsorptive capacity was $276.64 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ and adsorbed on CoFe_2O_4 was $269.08 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. The study carried out shows that the synthesized NPs are efficient in the adsorption of Rhodamines in aqueous medium and can be removed from the medium through the application of an external magnetic field. The systems studied proved to be promising for the treatment of effluents.

Keywords: magnetic nanoparticles; magnetite; cobalt ferrites; rhodamine dyes; adsorption; effluent treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Descarte de efluentes em rios contendo resíduos de corantes.	18
Figura 2 – Métodos de tratamento de efluentes industriais.	19
Figura 3 - Estrutura cristalina da magnetita.....	22
Figura 4 – Representação da estrutura cristalina ferrita de cobalto do tipo (A)[B] ₂ O ₄	24
Figura 5 – Perfis de isotermas de adsorção.	32
Figura 6 - Fluxograma da síntese das nanopartículas de magnetita.	37
Figura 7 - Fluxograma síntese das nanopartículas de ferritas de cobalto.....	38
Figura 8 - (a) NPs de óxido de ferro sintetizadas por coprecipitação e (b) essas NPs submetidas à aplicação do campo magnético externo.	44
Figura 9 - (a) NPs de Ferrita de Cobalto sintetizadas por via solvotermal e (b) NPs submetidas à aplicação de campo magnético externo.	44
Figura 10 - (a) DRX para as NPs de óxido de ferro e (b) DRX para as NPs de ferrita de cobalto.	45
Figura 11 - Imagens obtidas por MEV para as NPs de Fe ₃ O ₄ em magnificações de 47	47
Figura 12 - Histograma de distribuição de diâmetros para as NPs de Fe ₃ O ₄	48
Figura 13 - Micrografias obtidas por MEV para as NPs de CoFe ₂ O ₄ em magnificações de (a) 45.000, (b) 59.700, (c) 100.000 e (d) 150.000 vezes.....	49
Figura 14 - Histograma de distribuição dos diâmetros para as NPs de CoFe ₂ O ₄	50
Figura 15 - pH _{PCZ} para as NPs de Fe ₃ O ₄ (a) e CoFe ₂ O ₄ (b).	51
Figura 16 - Espectros de absorbância da região do visível para as soluções aquosas a 15 mg.L ⁻¹ , de Rodamina 6G (a), e Rodamina B (b), respectivamente.	52
Figura 17 - Disco de cores de Newton apresentando as cores emitidas e complementares (opostas) e os respectivos intervalos de comprimentos de onda para cada região.	53
Figura 18 - Representação esquemática dos planos das moléculas formados pelas Rodaminas 6G (a), e B (b).....	54
Figura 19 - Gráficos obtidos após a aplicação da técnica de deconvolução para os espectros das Rodaminas 6G (a), e B (b).	54
Figura 20 - Estruturas químicas da Rodamina 6G (a), e da Rodamina B (b).....	55
Figura 21 - Espectros de absorção na região do visível (400 a 700 nm) para as soluções padrão de Rodamina 6G (a) e B (b).....	56

Figura 22 - Curvas de calibração para as soluções de Rodamina 6G (a) e B (b), em destaque em cada gráfico são apresentados os coeficientes de correlação R^2 obtido e os parâmetros da equação da reta aplicada aos dados experimentais.....	57
Figura 23 - Espectros de absorção na região do UV-Vis para, (a) Rodamina 6G e (b) Rodamina B em função do pH do meio.	58
Figura 24 - (a) Espectros de absorção na região do visível e (b) percentual de remoção do corante pelos adsorventes (NPs de Fe_3O_4 e $CoFe_2O_4$), ambos em função do pH do meio para o sistema Rodamina 6G-NPs.....	59
Figura 25 - (a) Espectros de absorção na região do visível e (b) percentual de remoção do corante pelos adsorventes (NPs de Fe_3O_4 e $CoFe_2O_4$), ambos em função do pH do meio para o sistema Rodamina B-NPs.	60
Figura 26 - Análises da eficiência de remoção em pH 4 para os sistemas Rodamina 6G (a) e (b) Rodamina B com NPs de Fe_3O_4 e $CoFe_2O_4$ nos tempos de 30, 60, 90, 120 e 150 minutos, respectivamente.	63
Figura 27 - Capacidade adsortiva para a Rodamina 6G (a), e Rodamina B (b), com as NPs de Fe_3O_4 e $CoFe_2O_4$	64
Figura 28 - Comportamento cinético para a Rodamina 6G (a), e Rodamina B(b) com as NPs de Fe_3O_4	66
Figura 29 - Comportamento cinético para a Rodamina 6G (a), e Rodamina B (b) com as NPs $CoFe_2O_4$	68
Figura 30 - Curvas isotérmicas para adsorção da Rodamina 6G, pelas NPs Fe_3O_4 em (a) 301 K, (b) 311 K e (c) 321 K.....	71
Figura 31 - Curvas isotérmicas para adsorção da Rodamina 6G, pelas NPs $CoFe_2O_4$ em (a) 301 K, (b) 311 K e (c) 321 K.....	72
Figura 32 - Comparativo entre as isotermas de adsorção da Rodamina 6G pelas.....	74
Figura 33 - Curvas isotérmicas para adsorção da Rodamina B, pelas NPs de Fe_3O_4 em (a) 301 K, (b) 311 K e (c) 321 K.....	76
Figura 34 - Curvas isotérmicas para adsorção da Rodamina B, pelas NPs $CoFe_2O_4$ em (a) 301 K, (b) 311 K e (c) 321 K.....	77
Figura 35 - Comparativo entre as isotermas de adsorção da Rodamina B pelas(a) NPs Fe_3O_4 e (b) $CoFe_2O_4$ a 301 K, 311 K e 321 K.	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades do corante Rodamina 6G.	25
Tabela 2 - Propriedades do corante Rodamina B.	26
Tabela 3 - Principais características relacionadas aos fenômenos de quimissorção e fisissorção.	28
Tabela 4 - Reagentes utilizados	36
Tabela 5 - Concentrações calculadas através das equações das retas e das absorbâncias experimentais, para as Rodaminas 6G e B em seus respectivos comprimentos de onda de máxima absorção ($\lambda_{\text{máx}}=526$ nm e 554 nm, respectivamente).....	58
Tabela 6 - Percentual de remoção em função do pH para a Rodamina 6G.	60
Tabela 7 - Percentual de remoção em função do pH para a Rodamina B.	61
Tabela 8 - Análises dos percentuais de remoção para os sistemas Rodamina 6G e B com NPs de Fe_3O_4 e CoFe_2O_4 nos tempos de 30, 60, 90, 120 e 150 minutos (pH=4).	62
Tabela 9 - Modelagens cinéticas PPO e PSO para as Rodaminas 6G e B com NPs de Fe_3O_4	67
Tabela 10 - Modelagens cinéticas PPO e PSO para as Rodaminas 6G e B com NPs de CoFe_2O_4	69
Tabela 11 - Constantes obtidas para as modelagens de isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin na adsorção da Rodamina 6G por NPs de Fe_3O_4 e CoFe_2O_4 nas temperaturas de 301, 311 e 321 K.	70
Tabela 12 - Constantes obtidas para as modelagens de isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin na adsorção da Rodamina B por NPs de Fe_3O_4 e CoFe_2O_4 nas temperaturas de 301, 311 e 321 K.	75
Tabela 13 - Análises do percentual de remoção para os sistemas Rodamina 6G com NPs de Fe_3O_4 nos tempos de 30, 60, 90, 120 e 150 minutos.	100
Tabela 14 - Análises do percentual de remoção para os sistemas Rodamina 6G com NPs de CoFe_2O_4 nos tempos de 30, 60, 90, 120 e 150 minutos.	100
Tabela 15 - Análises da eficiência de remoção para os sistemas Rodamina B com NPs de Fe_3O_4 nos tempos de 30, 60, 90, 120 e 150 minutos.	101
Tabela 16 - Análises da eficiência de remoção para os sistemas Rodamina B com NPs de CoFe_2O_4 nos tempos de 30, 60, 90, 120 e 150 minutos.	101

LISTA DE ABREVIATURAS

b	Constante de Temkin, relacionada ao calor de adsorção
C_e	Concentração do corante no equilíbrio
C_f	Concentração final de corante
C_i	Concentração inicial de corante
DRX	Difratometria de raios-X
K_F	Constante de Freundlich relacionada à intensidade de adsorção
m	Massa de adsorvente
n	Constante de Freundlich
NPs	Nanopartículas
pH	Potencial hidrogeniônico
$q_{\text{máx}}$	Capacidade máxima de adsorção segundo o modelo de Langmuir
q_t	Quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t
R	Constante dos gases ideais
R^2	Coefficiente de correlação
Rod 6G	Corante Rodamina 6G
Rod B	Corante Rodamina B
T	Temperatura absoluta
t	Tempo de adsorção
UV-Vis	Espectrofotometria ultravioleta-visível
V	Volume de solução de corante
β	constante relacionada ao calor de adsorção
$\lambda_{\text{máx}}$	Comprimento de onda de máxima absorção
K_L	Constante de Langmuir relacionada a energia livre de adsorção
K_T	Constante da isoterma de Temkin
K_C	Constante de equilíbrio termodinâmica
R_L	constante adimensional para a isoterma de Langmuir
k_1	Constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira-ordem
k_2	Constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda-ordem
q_e	Quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	30
Equação 2.....	31
Equação 3.....	32
Equação 4.....	34
Equação 5.....	35
Equação 6.....	35
Equação 7.....	35
Equação 8.....	36
Equação 9.....	40
Equação 10.....	56
Equação 11.....	72

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
2.1	OBJETIVO GERAL	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3	REFERENCIAL TEÓRICO	17
3.1	TRATAMENTO DE EFLUENTES PROVENIENTES DE CORANTES	17
3.2	NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS	21
3.2.1	Nanopartículas de óxidos de ferro	21
3.2.2	Nanopartículas de ferritas de cobalto	23
3.3	CORANTES RODAMINA 6G E RODAMINA B	24
3.4	ADSORÇÃO	27
3.4.1	Fisissorção e Quimissorção	28
3.4.2	Fatores que influenciam no processo de adsorção	29
3.4.2.1	Efeitos dos pHs do meio e do (pH _{PZC}) dos adsorventes	29
3.4.2.2	Efeitos da concentração dos corantes	29
3.4.2.3	Efeitos do Tempo de contato entre adsorvente e adsorvato	29
3.5	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	30
3.6	EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	31
3.6.1	Isotermas de adsorção	31
3.6.1.1	Isotermas de Langmuir	33
3.6.1.2	Isotermas de Freundlich	34
3.6.1.3	Isotermas de Temkin	35
4	MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1	MATERIAIS	36

4.1.1 Reagentes	36
4.2 MÉTODOS	37
4.2.1 Sínteses das nanopartículas de óxido de ferro	37
4.2.2 Sínteses das nanopartículas de ferritas de cobalto	38
4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS SINTETIZADAS	39
4.3.1 Análises por Difractometria de Raios-X (DRX)	39
4.3.2 Análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	39
4.3.3 Determinação dos pHs nos pontos de carga zero para as NPs	40
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CORANTES RODAMINAS 6G E B	40
4.4.1 Análises de absorção na região do UV-Vis das Rodaminas	40
4.4.2 Construção das Curvas de calibração para as Rodaminas	40
4.4.3 Estudo da estabilidade dos corantes Rodaminas <i>versus</i> o pH do meio	41
4.5 ANÁLISE DA ADSORÇÃO DAS RODAMINAS 6G E B PELAS NANOPARTÍCULAS	41
4.5.1 Em função da variação do pH do meio	41
4.5.2 Em função do tempo de contato entre as Rodaminas e as NPs	41
4.5.3 Em função da concentração das soluções de Rodaminas	42
4.6 AVALIAÇÃO DOS MODELOS MATEMÁTICOS DE ADSORÇÃO	42
4.6.1 Cinética de adsorção	42
4.6.2 Equilíbrio de adsorção	42
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1 SÍNTESES DAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO E FERRITAS DE COBALTO	44
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NPS POR DIFRACTOMETRIA DE RAIOS-X	45
5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS NPS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	47
5.4 DETERMINAÇÃO DOS PHs NOS PONTOS DE CARGA ZERO PARA AS NANOPARTÍCULAS	50

5.5	CARACTERIZAÇÃO DOS CORANTES RODAMINAS 6G E B	51
5.5.1	Análises de absorção na região do UV-Vis das Rodaminas	51
5.5.2	Análises das curvas de calibração para as Rodaminas.....	55
5.5.3	Estudo da estabilidade das Rodaminas <i>versus</i> o pH do meio.....	58
5.6	ANÁLISES DA ADSORÇÃO DAS RODAMINAS 6G E B PELAS NANOPARTÍCULAS	59
5.6.1	Em função da variação do pH do meio	59
5.6.2	Em função do tempo de contato entre as Rodaminas e as NPs.....	62
5.6.3	Em função da concentração das soluções de Rodaminas	63
5.7	AVALIAÇÃO DOS MODELOS MATEMÁTICOS DE ADSORÇÃO	66
5.7.1	Cinética de adsorção	66
5.7.2	Equilíbrio de adsorção.....	69
6	CONCLUSÕES	79
7	PERSPECTIVAS	81
	REFERÊNCIAS	82
	APÊNDICE A – ANÁLISES DO PERCENTUAL DE REMOÇÃO VARIANDO OS PH'S E TEMPO DE CONTATO.....	100

1 INTRODUÇÃO

Os corantes Rodamina 6G e Rodamina B são utilizados em diversos segmentos industriais como nos de cosméticos, têxteis, gráficas, no tingimento de pedras semipreciosas, na biotecnologia usada na revelação de biomoléculas de células e tecidos, dentre outros. O uso dos corantes, tipo Rodaminas, na maioria das aplicações tem a finalidade de conferir cor aos produtos finais (SCHNEIDER *et al.*, 2000; RICHARDSON *et al.*, 2004; CHEN, 2007; JAIN *et al.*, 2007). É muito comum a utilização de Rodaminas em lasers devido as suas propriedades fluorescentes, eficiência quântica e pequena dependência de fatores ambientais (ARCOUMANIS *et al.*, 1990; LAKOWICZ, 1999).

O descarte inapropriado de resíduos desses corantes no meio ambiente, tem causado uma preocupação da comunidade científica. É relatado que sua descarga no ambiente, principalmente em corpos d'água pode intoxicar seres vivos em geral. Rodaminas são carcinogênicas, podem provocar irritação da pele e vias respiratórias, também podem causar mutação em organismos vivos, além de afetar os ecossistemas aquáticos por interferir na penetração da luz interferindo na ação fotossintética. Um fator agravante para todas essas possíveis interferências, é que as Rodaminas possuem alta estabilidade, além de estruturas químicas complexas que tornam difíceis sua degradação biológica e fotodegradação (JAIN *et al.*, 2007; CHENG *et al.*, 2016; DIAO *et al.*, 2017; HU *et al.*, 2018).

Segundo Machado *et al.* (2012) e Schneider *et al.* (2000), os corantes Rodaminas possuem resistências de degradação quando utilizados métodos convencionais de tratamento de efluentes, como processos biológicos, físicos e químicos. Sendo assim há uma grande preocupação para a aplicação de formas eficientes de tratamento dos resíduos das Rodaminas nos efluentes industriais, antes da descarga dos mesmos no ambiente (KADIRVELU *et al.*, 2005).

Devido ao rápido desenvolvimento da atividade industrial nas últimas décadas, a produção global de corantes superou 800.000 toneladas por ano, estima-se que aproximadamente de 10 a 15% desta produção é descartada em efluentes industriais (Zollinger, 1991). O tratamento de efluentes visa minimizar a escassez de água potável e para a remoção de corantes a adsorção pode vir a ser um método eficaz e de baixo custo (HU *et al.*, 2018). O processo de adsorção vêm ganhando destaque em virtude da sua eficiência em remover poluentes de soluções aquosas (elevada taxa de remoção), por seu baixo custo de processamento, necessidade de pequenas áreas para a instalação, facilidade de operação e alto

custo-benefício (PICCIN *et al.*, 2013; LIU; REN; CHEN, 2016). Maaz e colaboradores (2009), na tentativa de remover corantes de efluentes gerando o mínimo de resíduos possível, utilizaram a técnica de adsorção por materiais nanoestruturados. Entre esses materiais nanoestruturados estudados destacam-se as nanopartículas magnéticas, essas propriedades magnéticas fazem com que sua remoção do meio seja facilitada. Essas NPs são estáveis, apresentam sítios ativos para adsorção e altas áreas superficiais, tornando-as materiais promissores na adsorção de poluentes (DUTTA *et al.*, 2014).

As NPs de magnetita e de ferritas de cobalto representam classes importantes de óxidos metálicos magnéticos. Ambas apresentam moderada magnetização de saturação, alta capacidade de adsorção, excelente estabilidade química e exibem magnetização permanente na ausência de um campo magnético externo (SUN *et al.*, 2004).

O objetivo desta pesquisa se baseou na síntese e caracterização de materiais nanoestruturados magnéticos e no estudo dos processos adsorptivos destes materiais como adsorventes de resíduos de corantes da família das Rodaminas. Realizaram-se testes de adsorção dos corantes frente às NPs sintetizadas onde os sistemas foram monitorados variando-se os pHs dos meios, as concentrações dos corantes e o tempo de contato dos sistemas adsorvente/adsorvato. Estimou-se a capacidade de adsorção para os sistemas e avaliou-se qual o que forneceu resultados mais satisfatório em relação a eficiência de adsorção.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 e CoFe_2O_4 e aplicá-las na adsorção dos corantes Rodamina 6G e B, estudando a físico-química envolvida no processo adsorptivo dos sistemas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar nanopartículas de Fe_3O_4 pelo método de coprecipitação e CoFe_2O_4 pelo método solvotermal;
- Caracterizar os materiais sintetizados por difratometria de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e determinação de pHs de ponto de carga zero;
- Caracterizar e estudar a estabilidade das soluções de Rodaminas 6G e B por espectroscopia na região do visível;
- Estudar o desempenho de adsorção das Rodaminas 6G e B pelas NPs sintetizadas nos seguintes sistemas: Fe_3O_4 -Rodamina 6G; Fe_3O_4 -Rodamina B; CoFe_2O_4 -Rodamina 6G e CoFe_2O_4 -Rodamina B;
- Avaliar os efeitos nas capacidades adsorptivas dos sistemas quando submetidos a variações de pH do meio, nos tempos de contatos adsorvente-adsorvato, nas concentrações das soluções dos corantes, nas temperaturas dos experimentos;
- Construir curvas de cinética de adsorção e estudar os perfis obtidos por meio de ajustes não lineares de Pseudo Primeira Ordem (PPO) e Pseudo Segunda Ordem (PSO);
- Construir curvas de isotermas de adsorção e estudar os perfis obtidos experimentalmente, utilizando os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 TRATAMENTO DE EFLUENTES PROVENIENTES DE CORANTES

Dentre os compostos que têm ocasionado a contaminação de corpos hídricos, os corantes estão entre os mais preocupantes. Resíduos de corantes apresentam grande potencial de contaminação, pois são amplamente empregados nas indústrias têxteis, de plásticos e devido a alta quantidade de água utilizada em seus processos, geram altos volumes de efluentes potencialmente tóxicos (XIE *et al.*, 2018).

O primeiro corante natural a ser utilizado pelo homem foi o "Negro de Fumo", e ao longo do tempo muitos outros corantes de origens natural e sintética foram sendo descobertos e utilizados. Estima-se que aproximadamente dez mil corantes e pigmentos são utilizados industrialmente na atualidade (OLIVEIRA, 2007).

Segundo Bhuiyan *et al.* (2017) com o desenvolvimento dos corantes sintéticos, o uso de corantes naturais pela indústria reduziu drasticamente, devido à quantidade limitada de cores, falta de reprodutibilidade, tonalidades irregulares, baixo rendimento e baixa resistência da coloração. Assim, os corantes sintéticos surgiram revolucionando a área, se tornando bastante atrativos fornecendo alta diversidade de cores, viabilidade econômica e boa resistência da cor quando aplicado ao material desejado.

Os corantes têm inúmeras aplicações no âmbito industrial, sendo que estes muitas vezes são descartados, devido às perdas nos processos junto aos demais efluentes, nos corpos aquáticos, acarretando problemas ambientais, tais como a degradação da biota aquática tornando a água imprópria para consumo humano (SALLEH *et al.*, 2011). A indústria têxtil é atualmente responsável por gerar aproximadamente 54% do efluente total contaminado por corantes. Globalmente, mais de 280.000 toneladas de corantes sem tratamento adequado são despejadas em corpos d'água (BHARTI *et al.*, 2019; KATHERESAN *et al.*, 2018; ZHOU *et al.*, 2019).

A preservação do meio ambiente tem sido motivo de preocupação para o ser humano e o desenvolvimento industrial provoca o aumento de resíduos lançados na natureza. Muitas indústrias utilizam corantes em seus processos, desta forma é importante que se criem novas técnicas de controle e remoção dos corantes dos efluentes, antes de descartá-los (KIMURA *et al.*, 1999). Os corantes em soluções aquosas, mesmo em pequenas concentrações, são capazes de apresentar forte coloração, isto ocorre devido à presença de grupos funcionais nas respectivas estruturas químicas que absorvem radiação eletromagnética. Essas espécies são cromóforos

como por exemplo, grupos carbonilas, azos, nitros e nitrosos (KIMURA *et al.*, 1999). A presença de coloração na água reduz a penetração de luz impedindo a fotossíntese da flora aquática, que afeta as condições de alimentação da fauna e as condições de consumo da água (CARDOSO, 2011). Por apresentarem estruturas com grupos aromáticos, estáveis e resistentes à biodegradação os efluentes oriundos de corantes não podem ser descartados nos corpos hídricos, sem o devido tratamento (SIVARAM *et al.*, 2019; GIANNAKOUDAKIS *et al.*, 2018; JAIN *et al.*, 2020).

A água residual gerada no processo de tingimento de tecidos, por exemplo, tem como característica alto conteúdo inorgânico, alto teor de cor e baixa biodegradação (Figura 1). Resíduos de corantes também podem causar sérios problemas à saúde humana, pois na maioria das vezes são tóxicos e podem ser cancerígenos (SOUSA *et al.*, 2021).

Figura 1 - Descarte de efluentes em rios contendo resíduos de corantes.



Fonte: <http://www.rc.unesp.br/biosferas>

De acordo com o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) Resolução n° 430, de 13 de maio de 2011, todo efluente deve ser tratado antes do descarte nos corpos hídricos, não podendo conferir cor ao corpo receptor. As exigências da legislação ambiental e fiscalizações dos órgãos ambientais atualmente tem sido mais efetivas, fazendo com que as indústrias procurem alternativas mais eficientes e que contribuam para redução de custos dos processos de tratamentos das águas (ANDRES, 2001).

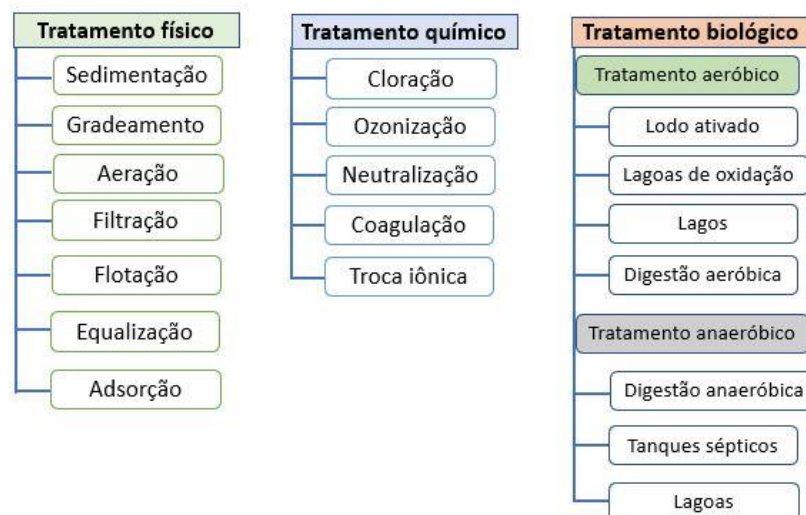
Muitas vezes o tratamento convencional de efluentes (físico-químico) não é eficiente na remoção de alguns tipos de corantes, pois a origem sintética e estruturas complexas dos mesmos, os tornam estáveis e portanto de difícil degradação (SALIMA *et al.*, 2013).

De maneira geral Katheresan *et al.* (2018) afirma que os métodos de remoção de corantes podem ser classificados como:

- Físicos: envolvem mecanismos de transferências de massa, como adsorção, coagulação, floculação, troca iônica, filtração ou osmose reversa.
- Biológicos: envolvem a incorporação de organismos vivos ou enzimas para a remoção de corantes via processos aeróbios ou anaeróbios.
- Químicos: envolvem reações químicas para remoção de corantes, como oxidação, ozonização, precipitação, irradiação ultravioleta.

Por conta da variabilidade dos efluentes industriais, pode existir a necessidade de se realizar combinações de diversos tipos de tratamentos de efluentes para atingir a qualidade necessária aos padrões estabelecidos para o descarte do mesmo, Figura 2.

Figura 2–Métodos de tratamento de efluentes industriais.



Fonte: Adaptada de Rathinamoorthy; Karthik (2017)

Estas combinações são estabelecidas por cada empresa e para cada tipo de corante, uma vez que os processos podem envolver ajustes e matérias primas diferentes. O processo de tratamento adequado é baseado nos custos operacionais, legislação aplicável, energia requerida, manutenção e geração de resíduos (LORA, 2010). Dos métodos físicos, químicos e biológicos utilizados na remoção de corantes do meio aquoso citados pela literatura, os dois primeiros são adotados pelas empresas em alguns dos seus processos como: oxidação química, coagulação, fotodegradação, filtração por membrana e adsorção (ZHANG *et al.*, 2014; YU *et al.*, 2019; NIKOOE *et al.*, 2017; DU *et al.*, 2018; HONORIO *et al.*, 2018). Alguns desses métodos são eficientes do ponto de vista técnico, entretanto, algumas vezes economicamente inviáveis. O

tratamento biológico, por exemplo, raramente é utilizado porque requer grande extensão de área e é limitado pela sensibilidade das variações diurnas, bem como pela toxicidade de alguns produtos químicos, além de ser menos flexível em projetos e operações (CRINI, 2005; GHALY *et al.*, 2014). Outro processo também utilizado na degradação de corantes é o processo oxidativo avançado (POA). POA é um método químico usado para descoloração e tem como vantagem a degradação do poluente. Porém esse processo pode requerer custos elevados com alto consumo de energia, baixo poder de oxidação contra poluentes orgânicos persistentes, e formação de intermediários que podem ser mais tóxicos do que os poluentes iniciais (SAUER *et al.*, 2002; TIJANI *et al.*, 2014). O principal agente oxidante no POA é o peróxido de hidrogênio, que precisa ser ativado por algum meio, por exemplo, luz ultravioleta. Há outros métodos oxidativos que utilizam reagente de Fenton (H_2O_2 -Fe(II)), hipoclorito de sódio, ozonização, fotoquímico ou destruição eletroquímica (SAUER, 2002; TIJANI *et al.*, 2014). Das técnicas por tratamento físico os processos de coagulação, seguidas de separação por flotação ou sedimentação, apresentam uma elevada eficiência na remoção de material particulado. No entanto, para a remoção de cor e compostos orgânicos dissolvidos, mostra-se deficiente (SARATALE *et al.*, 2011; KUNZ *et al.*, 2002). Por isso, tem-se buscado novas alternativas para a remoção eficaz da cor dos efluentes antes do descarte dos mesmos (AL-DEGS *et al.*, 2000).

Dos métodos acima citados, a adsorção que é um tratamento que se baseia em processos de transferência de fases, pode solucionar algumas dificuldades. A adsorção de corantes em meio aquoso por materiais nanoestruturados, por exemplo, tem significativa flexibilidade a uma alta carga de poluente aliada a sua eficácia, e é classificada como uma técnica versátil. A adsorção possibilita a reutilização do adsorvente, se caracterizando como um processo de baixo custo em termos de energia consumida em comparação com outros métodos de tratamento supracitados (LACERDA *et al.*, 2015; SALEH *et al.*, 2017; SALEH *et al.*, 2018). Diversos materiais têm sido investigados para o uso como adsorventes de corantes em efluentes industriais. Dentre estes materiais incluem-se argilas, membranas poliméricas e nanomateriais, destacando-se os nanomateriais magnéticos como, nanopartículas de ferritas à base de óxido de ferro (CHENG *et al.*, 2018; TAN *et al.*, 2015).

3.2 NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

Síntese de novos nanomateriais têm despertado interesse em pesquisas em diversas áreas por poderem apresentar propriedades magnéticas, mecânicas e térmicas diferenciadas. A mudança na estrutura física e propriedades químicas são significativas quando se reduz a dimensão de um material entre 1–100 nm. As nanopartículas possuem diversos campos de aplicações que vão desde embalagens, adsorção, processos catalíticos, produção de fluidos magnéticos, biotecnologia e agentes de contraste para ressonância magnética de imagem (BAUMGARTNER *et al.*, 2013; KOLHATKAR *et al.*, 2013; LAURENT *et al.*, 2008). Dentre as áreas nas quais se podem esperar grandes benefícios com o uso de nanopartículas tem-se: na prevenção de poluição ou dos danos indiretos ao meio ambiente, no tratamento ou remediação de poluição e na detecção e monitoramento de poluição (DIEGUES *et al.*, 2006; QUINA, 2004).

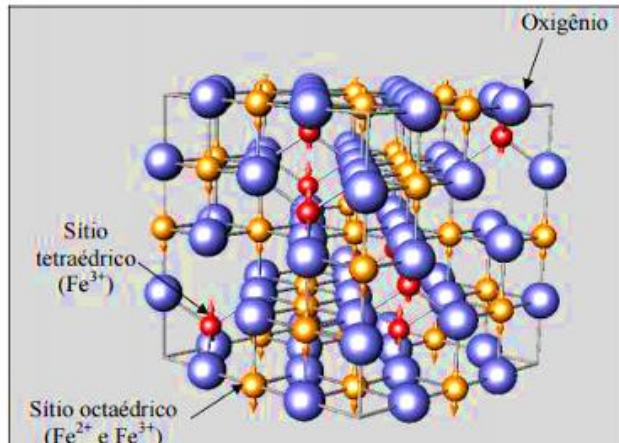
Os adsorventes à base de nanopartículas magnéticas têm atraído bastante atenção, pois além de poderem possuir elevada área superficial em relação ao seu volume, são de fácil separação de um meio qualquer, pela aplicação de um campo magnético externo. Podem tratar grandes quantidades de água poluída dentro de um período curto de tempo, fazendo uso da adsorção e separação magnética (MITTAL *et al.*, 2014; FRANCISQUINI *et al.*, 2015).

3.2.1 Nanopartículas de óxidos de ferro

Quase todas as rochas e solos contêm ao menos traços de ferro, esse elemento representa 35% da massa total do planeta e é um dos mais abundantes da Terra. Uma pequena parte é encontrada no estado livre, mas, a maior parte aparece combinada com oxigênio, silício ou enxofre. Os principais minérios de ferro de ocorrência natural são hematita (α -Fe₂O₃), que apresenta 70% em massa de ferro, goethita (α -FeOOH), com 63% em massa de ferro e Fe₃O₄ que apresenta aproximadamente 72% em massa de ferro. Os óxidos de ferro podem ser encontrados em três principais fases cristalinas: magnetita (Fe₃O₄), hematita (α -Fe₂O₃) e maghemita (γ -Fe₂O₃) (OLIVEIRA, 2013).

A magnetita é um óxido de ferro misto de FeO e Fe₂O₃, contém em sua estrutura o elemento ferro em seus dois estados de oxidação, Fe²⁺ e Fe³⁺, é um dos minerais mais empregados para obtenção desse elemento. Estruturalmente, é representada por $[\text{Fe}^{3+}]_{8}\{\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\}_{8}\text{O}_{24}$, onde [] denota cátions nos sítios tetraédricos e { } nos sítios octaédricos, dando origem a estrutura de espinélio inversa com fórmula geral B[AB]O₄ (SANTANA *et al.*, 2008), Figura 3.

Figura 3 - Estrutura cristalina da magnetita.



Fonte: Magalhães, (2008)

A variação da distribuição de cátions nessas estruturas traz como destaque a propriedade do magnetismo desse material, classificado como ferromagnético. Apresenta um momento magnético permanente na ausência de um campo magnético externo. Esta propriedade faz com que a magnetita seja aplicada em diversos campos, em destaque nos processos envolvendo adsorção, pois apresentam alta capacidade adsorptiva, além do ferromagnetismo (ANTONIO, 2006; OLIVEIRA *et al.*, 2013). A união dessas propriedades em um material é atraente para aplicação no tratamento de águas residuais. Assim, de acordo com Santhosh e colaboradores (2019), várias tecnologias de remediação ambiental têm sido propostas no tratamento de efluentes utilizando nanomateriais de óxido de ferro como adsorventes e fotocatalisadores.

Feng e colaboradores (2012) sintetizaram nanopartículas de magnetita revestidas com ácido ascórbico, as quais foram avaliadas como adsorvente na remoção de arsênio de águas residuais. Os dados de adsorção obedeceram à equação de Langmuir com uma capacidade máxima de adsorção de $16,56 \text{ mg.g}^{-1}$ para arsênio (V) e $46,06 \text{ mg.g}^{-1}$ para arsênio (III).

Belachew *et al.* (2016) sintetizaram nanopartículas de magnetita com superfície modificada por aminoácidos como agente de capeamento, e obtiveram ~38% de eficiência de remoção após 180 minutos de agitação na adsorção de Rodamina B (20 mg.L^{-1}).

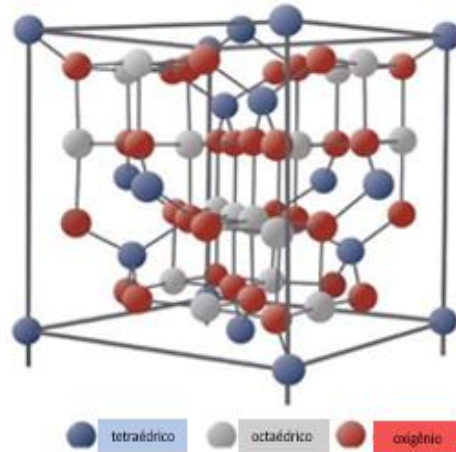
Sabe-se que as propriedades das nanopartículas de óxido de ferro são dependentes da morfologia obtida, do tamanho de partícula e da área superficial, assim a rota sintética utilizada pode desempenhar grande influência nas características finais dos materiais (ALSALKA *et al.*, 2019). Ajustes nas condições de preparo, como temperatura, velocidade de agitação, concentração de soluções e tempo de reação, podem influenciar nas propriedades do produto (SCHWERMANN *et al.*, 2000).

3.2.2 Nanopartículas de ferritas de cobalto

As ferritas são uma classe de materiais baseados em ferro com aplicação promissora no tratamento de águas. As ferritas são compostos que apresentam Fe^{3+} como constituinte principal em sua estrutura, sendo as mais comuns as ferritas do tipo espinélio, onde há a substituição do átomo de Fe^{2+} no cristal da magnetita por outro metal bivalente, com fórmula geral MFe_2O_4 , ($\text{M}=\text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Mg}$) (MARTINEZ-BOUBETA *et al.*, 2019). Recentemente algumas pesquisas têm enfatizado nanoestruturas compostas por metais de transição como por exemplo (Ni, Co e suas ligas). Estes metais também possuem propriedades ferrimagnéticas e também podem ser aplicados nas áreas de hipertermia magnética no tratamento de câncer, como carreadores de fármacos e na produção de ferrofluidos (MARINS, 2005; SHARIFI *et al.*, 2012). De acordo com Kefeni *et al.* (2017), atenção especial tem sido dada às ferritas do tipo espinélio, devido às suas excelentes propriedades magnéticas, composição química simples e ampla aplicação em diversas áreas, incluindo catálise, tratamento de efluentes, dispositivos eletrônicos e aplicações biomédicas.

Os materiais à base de ferrita MFe_2O_4 , ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$), como por exemplo a ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), que possuem estruturas do tipo espinélio inverso, apresentam magnetização de saturação elevada (em torno de 80 emu.g^{-1}), boa estabilidade química e alta dureza mecânica (ZHANG *et al.*, 2010). Essas ferritas na forma de nanomateriais, têm apresentado propriedades catalíticas e fotocatalíticas, como na degradação de matérias orgânicas. Além do tamanho médio das nanopartículas, da sua distribuição e forma influenciarem nas suas propriedades, a distribuição dos cátions nos sítios octaédricos e tetraédricos, também tem grande influência nas suas propriedades físicas e químicas das mesmas. Na estrutura de espinélio inversa do CoFe_2O_4 , o Fe^{3+} pode ocupar igualmente ambos os sítios octaédricos e tetraédricos, enquanto que o íon divalente Co^{2+} ocupa somente as posições octaédricas, Figura 4 (AJROUDI *et al.*, 2014).

Figura 4 – Representação da estrutura cristalina ferrita de cobalto do tipo (A)[B]₂O₄.



Fonte: Sutka & Mezinskis, (2010).

O controle do tamanho, morfologia e composição química, das nanopartículas de ferritas de cobalto, permite desenvolver e aperfeiçoar propriedades, direcionadas a aplicações tecnológicas. Outros fatores como o processamento, estequiometria, homogeneidade química e textura podem influenciar nas suas propriedades fotocatalíticas (AJROUDI, *et al.*, 2014).

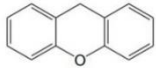
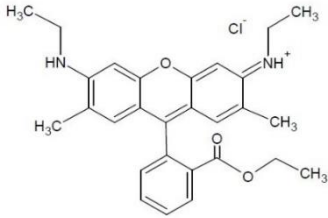
3.3 CORANTES RODAMINA 6G E RODAMINA B

As Rodaminas são corantes catiônicos e classificam-se de acordo com a estrutura dos cromóforos ou dos heteroátomos presentes nas suas estruturas. São usadas para tingir papel, pedras, algodão, para aplicações em biologia e na indústria alimentícia. Podem ser incorporadas a outros materiais para uso em processos de fotodegradação de poluentes orgânicos, eletrocatalise, células solares e biossensores. Possuem baixo custo, alta solubilidade em água, etanol e metanol e são fluorescentes (MELLO, 2006).

A família da Rodamina faz parte de um grupo dos Xantenos, que são a base de uma classe de corantes conhecidos pelas suas propriedades luminescentes. Estes compostos são caracterizados por possuírem anel heterocíclico e radicais aminas (DARE-DOYEN *et al.*, 2003; TANSIL *et al.*, 2011).

A estrutura química da molécula Rodamina 6G e suas principais propriedades são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades do corante Rodamina 6G.

Propriedades	Corante Rodamina 6G
Nº <i>Color Index</i>	45160
Classificação química	Classe dos xantenos 
Nome IUPAC	2(3-etilamino-6-etilimino-2,7-dimetilxanten-9-il)benzoato de etilo
Massa molar	479,02 g.mol ⁻¹
Fórmula empírica	C ₂₇ H ₂₉ ClN ₂ O ₃
Classe ionização/tipo	Básico/Catiônico
Absorbância máxima experimental (nm)	526
Estrutura química	

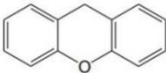
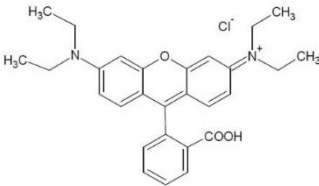
Fonte: Autora (2021).

A Rodamina 6G é carcinogênica, neurotóxica e apresenta toxicidade crônica para humanos e animais (HOOD *et al.*, 1989). Sua solubilidade em água é baixa e há uma tendência à formação de agregados chamados de dímeros. A formação de dímeros é caracterizada por uma mudança no espectro de absorção em torno do seu pico principal no espectro visível. Uma maneira de resolver este problema é através do uso de surfactantes iônicos com carga oposta, neste caso, um surfactante aniônico, devido à sua forte interação eletrostática com o corante catiônico (MACEDO, 2012).

A Rodamina B está entre os corantes sintéticos mais antigos e mais utilizados pela humanidade, é um corante orgânico catiônico, fluorescente, altamente solúvel em água e em álcoois (metanol e etanol). Apresenta-se na forma de cristais verdes e em solução aquosa torna-se vermelha, sua estrutura molecular é composta por três anéis aromáticos em arranjo linear com um oxigênio no anel central (WILHELM *et al.*, 2007), algumas das principais características da Rodamina B são apresentadas na Tabela 2. É um dos corantes mais usados

em diversos setores industriais, amplamente utilizadas na indústria têxtil, indústrias de plástico, tinta de impressoras, dentre outros (ALMEIDA *et al.*, 2011; MACEDO *et al.*, 2011; SOYLAK *et al.*, 2011). A Rodamina B também é cancerígena, teratogênica, nociva se ingerida ou em contato com a pele e olhos, pode causar irritação respiratória, é também neurotóxica (CHENG *et al.*, 2016; GUPTA *et al.*, 2009).

Tabela 2 - Propriedades do corante Rodamina B.

Propriedades	Corante Rodamina B
Nº <i>Color Index</i>	45170
Classificação química	Classe dos xantenos 
Nome IUPAC	9 – (2 – carboxifenil – 6 – dietilamino – 3 – xantenilideno – dietilamônio)
Massa molar	479,02 g.mol ⁻¹
Fórmula empírica	C ₂₈ H ₃₁ N ₂ O ₃ Cl
Classe ionização/tipo	Básico/Catiônico
Absorbância máxima experimental (nm)	554
Estrutura química	

Fonte: Autora (2021).

Segundo Machado *et al.* (2012) e Schneider *et al.* (2000) existem altas resistências na degradação natural das Rodaminas 6G e B. Há grande preocupação com o aumento de efluentes coloridos contendo resíduos desses corantes no meio ambiente. Diversos estudos têm sido realizados objetivando a remoção da Rodamina B de soluções aquosas usando a técnica de adsorção por variados tipos de materiais adsorventes. Cheng e colaboradores (2016) utilizaram uma zeólita natural modificada por brometo de cetiltrimetilamônio e ácido clorídrico, para a remoção de Rodamina B do meio aquoso, obtiveram índices de remoção satisfatórios.

Em virtude da toxicidade desses corantes e da dificuldade de degradação de ambos, é importante a pesquisa por métodos alternativos e eficientes para a remoção dos mesmos do meio antes do descarte nos corpos hídricos. O estudo da eficiência de adsorção de resíduos de Rodaminas por materiais nanométricos magnéticos, como as NPs de Fe₃O₄ e de CoFe₂O₄, é o

foco deste trabalho, assim a introdução de aspectos importantes para o entendimento dos processos de adsorção física são explanados a seguir.

3.4 ADSORÇÃO

O termo adsorção foi utilizado pela primeira vez por Kayser em 1881 quando se referia à adsorção de gases em superfícies. Outra observação que trouxe grande contribuição ao conhecimento desse fenômeno data de 1814, em que o cientista Saussure sugeriu uma relação entre eficiência da adsorção com a área superficial de um adsorvente (DABROWSKI, 2001). Segundo Nascimento *et al.* (2020) adsorção pode ser entendida como a transferência de massa do tipo sólido-fluido, onde é avaliada a habilidade de determinados sólidos em reter na sua superfície substâncias presentes em líquidos ou gases. Isto é, o acúmulo de compostos orgânicos ou inorgânicos (adsorvato) na superfície de um material adsorvente. De acordo com Galindo (2012) as moléculas presentes no componente fluido, ao tocar o sólido, se espalham por toda a sua interface devido à presença de forças atrativas na superfície do adsorvente. Quando as moléculas do adsorvato entram em contato com o adsorvente, cria-se um campo de forças em virtude do desequilíbrio das forças atuantes na superfície do sólido, atraindo e retendo essas moléculas nos sítios de adsorção.

A adsorção é um processo dependente das características físicas e químicas da solução e do adsorvente. Desta forma, são vários os fatores que influenciam nesse processo, tais como: as características do adsorvato, propriedades do adsorvente (área superficial, tamanho e distribuição dos poros, grupos funcionais constantes na sua superfície) e as condições operacionais como temperatura e pH do meio (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Pesquisas atuais envolvem o desenvolvimento de novos materiais adsorventes com eficiente capacidade de adsorção, podendo ser substâncias naturais ou sintéticas. O carvão ativado de origem vegetal, é um material adsorvente amplamente utilizado para o tratamento de efluentes. Os fatores requeridos pelo setor industrial para que haja viabilidade econômica para utilização desses materiais adsorventes são primordialmente: baixo custo, disponibilidade, eficiência e capacidade regenerativa (IZIDORO, 2013).

Entre os processos de tratamento de efluentes, a adsorção tem sido considerada superior em termos de eficiência e custo frente a outras técnicas. Os processos de adsorção são normalmente desenvolvidos em sistemas de batelada com agitação ou continuamente em leito poroso, podendo ser utilizada como tratamento para a retirada de coloração final do poluente, (GRASSI *et al.*, 2012). Existem muitos fatores que afetam a adsorção de corantes, como o pH

do meio, a temperatura, o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato, a dosagem de adsorvente e a concentração do corante. A otimização dessas condições ajuda no desenvolvimento de processos de tratamento em escala industrial para a remoção de corantes de efluentes (YAGUB *et al.*, 2014).

O processo de adsorção depende da natureza das forças envolvidas entre adsorvente e adsorvato, e de acordo com a intensidade dessas forças pode ser classificada em dois tipos: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção).

3.4.1 Fisissorção e Quimissorção

De acordo com Mangueira (2014), no processo de adsorção física, a interação entre o adsorvato e a superfície do adsorvente é relativamente fraca, associada principalmente às forças de Van der Waals ou forças dispersivas, que permitem a formação de várias camadas do soluto nos sítios ativos do adsorvente. A adsorção física é classificada como não localizada, ocorrendo em toda a superfície do adsorvente mostrando a dependência com a área superficial.

Na adsorção química, as moléculas do adsorvato trocam ou partilham seus elétrons com a superfície do adsorvente, dando ao processo características de uma reação química, podendo assim formar ligações químicas relativamente fortes (AZEVEDO, 2015; NASCIMENTO *et al.*, 2020). É classificada como uma adsorção localizada por ocorrer exclusivamente em determinados sítios ativos do adsorvente, age de forma seletiva onde nem todas as moléculas do fluido serão adsorvidas quimicamente pelas superfícies sólidas, ou seja, somente as que conseguirem se ligar ao sítio ativo. As principais diferenças entre os processos de adsorções físicas e químicas estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Principais características relacionadas aos fenômenos de quimissorção e fisissorção.

Adsorção Física	Adsorção Química
Forças como de Van der Waals	Compartilhamento de elétrons
Não há transferência de elétrons	Há transferência de elétrons
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
É favorecido com a diminuição da temperatura	É favorecida com o aumento da temperatura
Formação de monocamada ou multicamada	Somente há formação de monocamadas
Lenta ou rápida e reversível	Instantânea e irreversível
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado na superfície

Fonte: Yagub (2014).

3.4.2 Fatores que influenciam no processo de adsorção

São vários os fatores que influenciam o processo de adsorção, devido aos fenômenos resultantes da combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. Os principais fatores analisados neste estudo foram: o pH do meio, o potencial de carga zero (pH_{PZC}) dos adsorventes, a concentração inicial do corante (adsorvato) e tempo de contato adsorvente-adsorvato.

3.4.2.1 Efeitos dos pHs do meio e do (pH_{PZC}) dos adsorventes

O pH da solução de corante interfere na carga de superfície do adsorvente, no grau de ionização do material presente na solução e na dissociação de grupos funcionais sobre os sítios ativos do adsorvente (CRINI *et al.*, 2008). Para saber se a superfície do adsorvente irá se tornar carregada positiva ou negativamente em função do pH do meio, o potencial de carga zero (pH_{PCZ}) dos adsorventes tem que ser determinado. O pH_{PCZ} representa o valor no qual a carga de superfície do adsorvente assume valor nulo, carga neutra. Em valores de pH maiores que pH_{PCZ} a adsorção de cátions é favorecida, pois a carga de superfície é predominantemente negativa, quando o pH é menor que pH_{PCZ} , a carga de superfície passa a ser positiva, e assim favorecida a adsorção de ânions (CARDOSO *et al.*, 2012).

3.4.2.2 Efeitos da concentração dos corantes

Outro fator que influencia na adsorção é a concentração do corante, sabe-se que em altas concentrações o número de colisões entre moléculas do corante e do adsorvente é mais favorável, o que pode aumentar a adsorção até um certo ponto. Com uma maior quantidade de corante adsorvida, os sítios ativos do adsorvente tendem a saturar, estabilizando o processo de adsorção, diminuindo assim a porcentagem de remoção de corante do meio (BEZERRA *et al.*, 2016). Os percentuais de remoção (%R), nos sistemas podem ser calculados utilizando a Equação 1,

$$\%R = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

em que: C_0 e C_f são as concentrações iniciais e finais em mg.L^{-1} , respectivamente.

3.4.2.3 Efeitos do Tempo de contato entre adsorvente e adsorvato

O tempo de contato entre adsorvente e adsorvato é um parâmetro que indica o comportamento cinético da adsorção para determinado adsorvente numa determinada concentração inicial do adsorbato. O estudo do efeito do tempo de contato entre o adsorvente e

um adsorvato demonstra o tempo em que o equilíbrio de adsorção é alcançado, isto é, a quantidade de corante adsorvida permanecerá constante, a saturação ocorre. Este tempo é o necessário para que todos os sítios ativos e disponíveis das NPs (adsorvente) possam interagir com as moléculas do corante (adsorvato). Dessa forma, ao passo que os sítios de adsorção vão sendo ocupados as moléculas dos corantes começam a se repelirem na superfície do material, e conseqüentemente, ocorre diminuição da velocidade de adsorção (BEZERRA *et al.*, 2016).

3.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O estudo cinético adsorvativo descreve as capacidades de adsorção dos adsorventes e evidencia as eficiências adsorvativas do sistema para cada intervalo de tempo analisado. No presente estudo, para representar os dados cinéticos foram empregados os modelos cinéticos de Pseudo Primeira Ordem (PPO) e Pseudo Segunda Ordem (PSO) (HONORIO *et al.*, 2016).

Os dados cinéticos permitem a modelagem da velocidade da adsorção e a determinação dos mecanismos envolvidos. A previsão da etapa limitante da velocidade é um fator importante a ser considerado no processo de adsorção para propósitos de projeto de uma operação industrial. Os modelos cinéticos são usados para determinar o mecanismo de controle do processo de adsorção, tais como reação química e transferência de massa, a partir da comparação entre os dados experimentais e os parâmetros dos modelos utilizados (DOGAN *et al.*, 2003). O estudo cinético também estabelece os tempos necessários para se alcançar o equilíbrio para determinadas condições experimentais. Estes tempos são cruciais para os estudos de adsorção em equilíbrio, e para o perfeito planejamento do emprego do material como adsorvente, para que o processo ocorra no tempo mais rápido e eficiente possível, com economia de custos energéticos (OLIVEIRA, 2013).

Nos modelos cinéticos estudados, a ordem de reação é baseada na capacidade de adsorção do adsorvente. Lagergren (1898) propôs em seu estudo um modelo matemático capaz de evidenciar a velocidade e o mecanismo de adsorção de um sistema líquido-sólido. Este modelo, chamado Pseudo Primeira Ordem, caracteriza a adsorção pela velocidade de remoção do adsorvato com o tempo, uma vez que este é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação do meio e o número de sítios ativos dos sólidos.

Ho e McKay (1999) desenvolveram o modelo cinético Pseudo Segunda Ordem onde descreve que a velocidade da reação é dependente da quantidade adsorvida no equilíbrio, e da quantidade do soluto adsorvida na superfície do adsorvente.

Os modelos podem ser calculados através das equações não lineares correspondentes: Equação 2 (PPO) e Equação 3 (PSO).

$$q_t = q_1(1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{Equação 2})$$

$$q_t = \frac{k_2 q_2^2 t}{(1 + k_2 q_2 t)} \quad (\text{Equação 3})$$

em que: q_1 , q_2 e q_t são as quantidades de corante adsorvidas em (mg.g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente; k_1 é a constante de velocidade de adsorção (min^{-1}) e k_2 é a constante de velocidade de pseudo segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

3.6 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

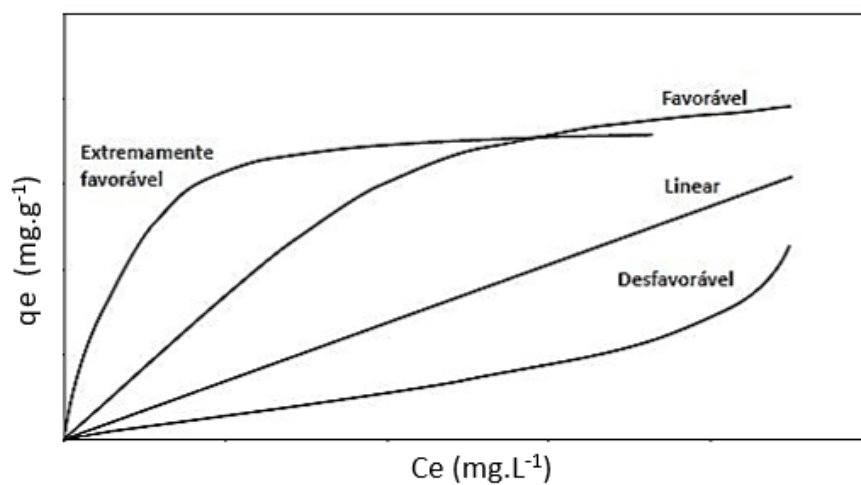
Quando uma determinada quantidade de adsorvente entra em contato com um dado volume de adsorvato, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado. Nesse momento o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) é determinada (MAHMOUD *et al.*, 2016). Os dados de equilíbrio são comumente representados por isotermas de adsorção, nas quais são mostradas a relação de equilíbrio entre a quantidade do material adsorvido e a concentração na fase fluida em temperatura constante. Para se construir uma isoterma de adsorção coloca-se em contato a solução que contém o componente a ser adsorvido em diferentes concentrações iniciais e em temperatura constante até o equilíbrio (MAHMOUD *et al.*, 2016). Estas podem fornecer alguns parâmetros físico-químicos, e em alguns casos, uma estimativa de capacidade máxima de adsorção. As isotermas podem ser obtidas variando-se a concentração inicial de corante nas condições já estabelecidas de pH, temperatura e velocidade de agitação (BLANCO *et al.*, 2016).

3.6.1 Isotermas de adsorção

Através das isotermas é possível avaliar o processo de adsorção de forma quantitativa, pois estas demonstram a relação de equilíbrio existente entre a concentração do adsorvato na fase aquosa e a concentração do adsorvato adsorvido sobre o adsorvente (sítios ativos). Fornece informações sobre como o adsorvente efetivamente adsorverá contaminantes em meio aquoso, sendo possível ter uma estimativa da quantidade máxima de contaminantes que será adsorvida. É útil na avaliação econômica do uso de um determinado adsorvente e na remoção de um contaminante específico durante o tratamento de efluentes (ROOSTAEI *et al.*, 2004).

A classificação de Giles *et al.* (1960) é uma das mais usuais para as isotermas de adsorção e fornece informações sobre o mecanismo de adsorção e de acordo como perfil das isotermas. As isotermas côncavas são classificadas como favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto. A Figura 5 representa o comportamento típico de algumas isotermas de adsorção (ALVES, 2007). Os perfis dessas curvas fornecem informações com relação a reversibilidade do processo, a capacidade adsortiva do adsorvato estudado e principalmente se o processo adsorativo é favorável ou não (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Figura 5 – Perfis de isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptado de Alves (2007).

Isoterma Extremamente favorável ou tipo H: a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é extremamente alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida;

Isoterma favorável ou tipo L: a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida;

Isoterma linear ou tipo C: a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida;

Isoterma desfavorável: a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida.

A isoterma de adsorção pode ser obtida adicionando uma massa de adsorvente em um determinado volume de uma quantidade de soluções com concentrações iniciais (C_0) diferentes e conhecidas. Quando se atinge o equilíbrio de adsorção, tem-se a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e), em massa ou mols de adsorvato, por unidade de massa de adsorvente no

equilíbrio) e a concentração final de soluto na solução em equilíbrio (C_e), em gramas ou mols por litro de solução (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Desta forma, a equação geral da capacidade máxima de adsorção é dada pela Equação 4:

$$q_e = \frac{C_0 - C_f}{m} \times V \quad (\text{Equação 4})$$

em que: q_e é a capacidade máxima de adsorção ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); C_0 , concentração inicial de corante ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); C_f , concentração final de corante ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); V , volume de solução (L) e m é a massa de material adsorvente (g).

Na avaliação do melhor ajuste dos modelos aos dados experimentais pode ser usado o coeficiente de correlação de Pearson (R^2) obtido nas modelagens nos gráficos das isotermas. O modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais apresentará valor de R^2 mais próximo de um ou seja 100% de correlação. O valor de R^2 próximo à unidade promove a acessibilidade do modelo isotérmico para estudar a adsorção (GUSAIN *et al.*, 2020).

Vários modelos de adsorção, incluindo as isotermas Langmuir, Freundlich e Temkin (utilizados neste trabalho) foram abordadas para ajustar aos dados experimentais e prever o mecanismo de adsorção (monocamada - multicamadas ou homogêneos - heterogêneos). Faz-se necessário assim explicar sobre cada um dos modelos isotérmicos utilizados.

3.6.1.1 Isotermas de Langmuir

Este é o modelo de isoterma de adsorção mais estudado regularmente, com base no pressuposto da formação de uma monocamada de adsorvato homogeneamente no adsorvente. O processo de adsorção que segue esse modelo indica que o adsorvente usado exibe números finitos de locais ativos idênticos e disponíveis para a interação com o adsorvato, e não há interação lateral devido ao impedimento estérico entre as moléculas adsorvidas na superfície (MITTAL *et al.*, 2014). Portanto, ocorre uma distribuição homogênea do adsorvido na superfície do adsorvente, e à medida que todos os locais/sítios ativos da superfície disponíveis sejam ocupados pela molécula/íon adsorvido, não haverá mais adsorção na superfície (KUNDU *et al.*, 2006).

A isoterma de Langmuir considera (Langmuir, 1917):

1. Temperatura constante.
2. Adsorção localizada (ou seja, apenas em locais definidos na superfície).

3. Superfície homogênea e formação de uma monocamada.
4. Cada sítio de adsorção pode aderir a apenas uma molécula de adsorvato.
5. Energia de adsorção igual para todos os locais de adsorção.
6. Não há interação entre as moléculas adsorvidas.

A representação matemática da isoterma de adsorção de Langmuir é expressa na Equação 5.

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Equação 5})$$

em que: q_e - é a quantidade de corante adsorvida por grama do adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1}); $q_{\text{máx}}$ - é a capacidade máxima de cobertura da monocamada (mg.g^{-1}); C_e - é a concentração de equilíbrio do adsorvato (mg.L^{-1}); K_L - é a constante da isoterma de Langmuir (L.mg^{-1}).

O gráfico de Langmuir também ajuda a calcular a constante adimensional, que é conhecida como fator de separação (R_L) Equação 6:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{Equação 6})$$

O valor de R_L indica se o método de adsorção é favorável ($0 < R_L < 1$) ou desfavorável ($R_L > 1$), irreversível ($R_L = 0$) ou linear ($R_L < 1$) usando K_L e a concentração inicial (C_0) em mg.g^{-1} de adsorvato na solução. O comportamento de adsorção de vários corantes, íons de metais pesados e outros poluentes da água pode ser explicado seguindo o sistema de modelos isotérmicos de adsorção de Langmuir (SANTHOSH *et al.*, 2016).

3.6.1.2 Isothermas de Freundlich

A isoterma de Freundlich é aplicada para sistemas de adsorção heterogêneos nos quais o adsorvente exibe locais de superfície ativos diferentes com distribuição não uniforme de energias. Este modelo de isoterma não se limita à construção de uma monocamada de adsorvato em adsorvente, mas segue uma tendência de multicamadas (KUMAR *et al.*, 2011). A representação matemática da isoterma de adsorção de Freundlich pode ser escrita de acordo com exposto na Equação 7:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Equação 7})$$

em que: q_e - é a quantidade de corante adsorvida por grama do adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1}); C_e - é a concentração de equilíbrio do adsorvato (mg.L^{-1}); K_F - é a constante de isoterma de Freundlich (mg.g^{-1}); n - relaciona-se a intensidade de adsorção.

A intensidade de adsorção da isoterma de Freundlich é baseada no valor de $1/n$, onde um valor mais alto de $1/n$ ($1/n > 1$) indica que o adsorvente funciona bem para soluções de altas concentrações; no entanto, o baixo valor de $1/n$ ($1/n < 1$) mostra o potencial da capacidade de adsorção de adsorvente para soluções de baixas concentrações (YAN *et al.*, 2012). Geralmente, materiais que adsorvem em multicamadas ou materiais híbridos seguem a isoterma de adsorção de Freundlich (AYAWEI *et al.*, 2017).

3.6.1.3 Isotermas de Temkin

O modelo de isoterma de adsorção de Temkin é baseado na suposição de que a superfície do adsorvente é heterogênea, com sítios ativos, com energias de ligação uniformes. E que o calor de adsorção de todas as moléculas na camada, diminui linearmente por causa das interações adsorvato-adsorvente com o aumento do grau de recobrimento da superfície do adsorvente (TEMKIN, 1940).

A isoterma de Temkin corresponde a um desvio da isoterma de Langmuir, a que é atribuído à heterogeneidade da superfície. A equação de Temkin assume que o calor de adsorção de todas as moléculas na camada diminui linearmente com a cobertura devido às interações adsorvente-adsorvato, e que a adsorção é caracterizada por uma distribuição uniforme de energias de ligação, até alguma energia de ligação máxima. A adsorção também é heterogênea de acordo com este modelo, que pode ser expressada matematicamente usando a Equação 8.

$$q_e = B \ln (K_T C_e) \quad (\text{Equação 8})$$

em que: q_e - é a quantidade de corante adsorvida por grama do adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1}); C_e - é a concentração de equilíbrio do adsorvato (mg.L^{-1}); K_T - é a constante de isoterma de Temkin; constante ligação de equilíbrio (L.g^{-1}) relacionada à energiamáxima de ligação, e B - é a constante relacionada ao calor de adsorção ($=RT / b$) em (J.mol^{-1}).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Reagentes

Na Tabela 4 estão apresentados os reagentes utilizados para o desenvolvimento deste trabalho. Em todas as soluções preparadas a partir desses reagentes, utilizou-se água destilada na dissolução dos sólidos e diluições dos líquidos.

Tabela 4 - Reagentes utilizados

Reagentes	Fabricante	Fórmula	Pureza
Sulfato de Ferro II Heptahidratado	Dinâmica	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	99,0
Cloreto de Cobalto II Hexahidratado	Dinâmica	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98,0-102
Etilenoglicol	Dinâmica	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	99,0
Acetato de Sódio	Química Moderna	$\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$	99,0-101
Hidróxido de Amônio P.A.	Química Moderna	NH_4OH	37,0
Ácido Sulfúrico P.A.	Vetec	H_2SO_4	99,0
Álcool Etílico P.A.	Dinâmica	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	99,0
Lauril (dodecil)Sulfatode Sódio P. A	Êxodo Científica	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$	99,0
Ácido Clorídrico P.A.	Dinâmica	HCl	99,0
Hidróxido de Sódio P.A.	Dinâmica	NaOH	99,0
Rodamina 6G (590)	Exciton	$\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$	99,0
Rodamina B (610)	Exciton	$\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$	99,0
Polietilenoglicol 1500	Dinâmica	$\text{C}_{2n}\text{H}_{4n} + 2\text{O}_{n+1}$	99,0

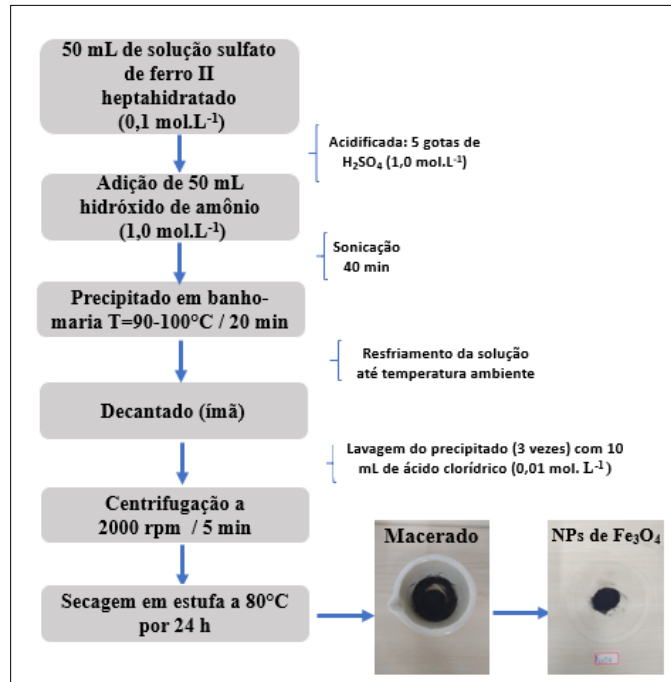
Fonte: Autora (2021).

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Sínteses das nanopartículas de óxido de ferro

As nanopartículas de óxido de ferro foram sintetizadas utilizando o método de coprecipitação química em meio aquoso, o fluxograma da síntese é mostrado na Figura 6.

Figura 6 - Fluxograma da síntese das nanopartículas de magnetita.



Fonte: Autora (2021).

Em um béquer foram colocados 50 mL da solução de sulfato de ferro II heptahidratado ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) e em seguida acidificada com 5 gotas de uma solução $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido sulfúrico. A esta solução foi adicionada, lentamente com auxílio de uma bureta, uma solução de hidróxido de amônio ($1,0 \text{ mol.L}^{-1}$), o sistema foi mantido sob sonicação durante 40 minutos.

Ao término da sonicação o produto obtido foi levado para aquecimento em banho-maria com temperatura entre 90 e 100 °C por 20 min. Após a finalização do processo o precipitado foi decantado com o auxílio de um ímã e a solução sobrenadante foi removida com uma pipeta e acondicionada para descarte.

O precipitado foi colocado em tubo tipo falcon de 15 mL, a este foram adicionados 10 mL de uma solução de ácido clorídrico ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) que foram centrifugados a 2000 rpm por 5 min. O precipitado foi seco em estufa por 24 h a uma temperatura de 80 °C (ARAÚJO *et al.*, 2011).

A magnetita sintetizada foi caracterizada por Difração de raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e seus pHs no ponto de carga zero foram determinados.

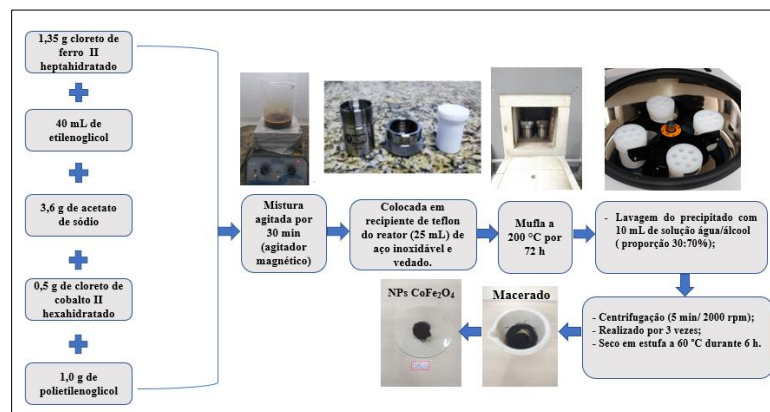
4.2.2 Sínteses das nanopartículas de ferritas de cobalto

Utilizou-se o método solvotermal no qual um solvente orgânico (etilenoglicol) é usado para dispersar o meio ao invés de água. Pesou-se em um béquer 1,35 g de cloreto de ferro II heptahidratado, que foi dissolvido em 40 mL de etilenoglicol e a este adicionou-se 3,6 g de acetato de sódio, 0,50 g de cloreto de cobalto II hexahidratado e 1,0 g de polietilenoglicol 1500.

Essa mistura foi agitada por 30 min em um agitador magnético e em seguida foi colocada no recipiente de teflon do reator hidrotérmico de 25 mL. Em seguida o sistema foi vedado dentro do recipiente de aço inoxidável e colocado na mufla a 200 °C, por 72 h (DENG *et al.*, 2005).

Após o tempo de síntese a mufla foi desligada e o reator foi mantido dentro da mesma, até atingir a temperatura ambiente. O reator foi aberto e com a ajuda de uma pipeta de *Pasteur* foi retirado o líquido sobrenadante que foi acondicionado para descarte e o precipitado obtido foi transferido para um tubo tipo Falcon de 15 mL. Ao precipitado foram adicionados 10 mL de uma solução Álcool etílico/água (proporção 30:70%), e foram centrifugados por 5 min a 2000 rpm. O processo de lavagem e centrifugação foi realizado 3 vezes, em seguida o material foi seco em estufa a 60 °C durante 6 h. Após secagem o material foi macerado em almofariz e armazenado em frascos tipo eppendorfs na Figura 7.

Figura 7 - Fluxograma síntese das nanopartículas de ferritas de cobalto.



Fonte: Autora (2021).

A ferrita de cobalto sintetizada foi caracterizada por Difração de raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e seus pHs no ponto de carga zero foram determinados.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS SINTETIZADAS

4.3.1 Análises por Difractometria de Raios-X (DRX)

Para as difratometrias de Raios-X utilizou-se o Difrátômetro da *Bruker*, *D8 Advanced*, com monocromador usando a linha $K\alpha$ do Cu (0,1542 nm). Os difratogramas foram obtidos na faixa de 2θ de 10 a 80° em passos de $0,02^\circ$ e tempo de aquisição 1,0 s por passo em temperatura ambiente (25°C). As amostras na forma de pó foram colocadas no porta amostra, prensadas, e os difratogramas adquiridos.

Através dos resultados obtidos nos difratogramas de Raios-X foi possível analisar as fases cristalinas dos adsorventes através do software adequado. Os tamanhos médios dos cristalitos foram calculados utilizando-se a equação de Scherrer (CULLITY, 1978), Equação 9.

$$D_{DRX} = \frac{k\lambda}{\beta(\cos\theta)} \quad (\text{Equação 9})$$

em que: k é uma constante que depende da forma da partícula, 0,9 quando os cristalitos são esféricos e 1 para os demais formatos, neste trabalho utilizou-se $k=1$; λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada ($k\alpha$ Cu = 0,1542 nm); β é a largura à meia altura do pico difratado mais intenso e θ é o ângulo de difração de Bragg.

4.3.2 Análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens por Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV) foram adquiridas usando-se o Microscópio VEGA3 da *TESCAN*, que possui fonte de elétrons com filamento de tungstênio, integrado à técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva. Uma pequena quantidade das amostras (cerca de 5 mg) foi colocada em um béquer com um pouco de álcool isopropílico, e submetidas a ultrassom por 3 min.

Sobre o porta amostra, um suporte de alumínio (*stub*), do microscópio foi colada uma fita dupla face de carbono, e sobre a fita foi colada uma placa de silício. Uma vez que os sólidos se apresentavam bem dispersos no álcool, uma gota da dispersão coletada com uma pipeta de Pasteur, foi colocada sobre o silício e deixada secar em dessecador. O processo foi repetido mais uma vez e as amostras foram analisadas no microscópio.

4.3.3 Determinação dos pHs nos pontos de carga zero para as NPs

Para determinar o pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) dos adsorventes foram adicionados 0,02 g das NPs em dez tubos de ensaios, em seguida adicionou-se 10 mL de solução aquosa de NaCl ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). Os pHs iniciais foram regulados nos seguintes valores 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12. Os ajustes dos pHs foram feitos usando soluções de HCl ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) e NaOH ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) (REGALBUTO *et al.*, 2004).

Os tubos de ensaios foram colocados em um shaker mecânico e deixados sob agitação durante 1 h a 700 rpm. Após esse tempo utilizou-se um ímã para separação das NPs das soluções e os valores finais de pHs foram lidos no pHmetro. O procedimento foi realizado em duplicata para cada sistema.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CORANTES RODAMINAS 6G E B

4.4.1 Análises de absorção na região do UV-Vis das Rodaminas

Para a caracterização das soluções de corantes estudados (os adsorvatos) utilizou-se o Espectrofotômetro UV-Vis da SHIMADZU, UV-2600/UV-2700, com feixe duplo, lâmpada de tungstênio e dispositivo de fonte de lâmpada de deutério, alternando automaticamente entre as regiões do visível e ultravioleta próximo. Utilizou-se cubetas de quartzo de 1 cm de aresta e as leituras foram realizadas entre 300 e 700 nm. Antes de serem iniciadas as análises o espectrofotômetro foi calibrado e as linhas de base para cada sistema foram obtidas. Utilizou-se como brancos amostras de água ou lauril (dodecil) sulfato de sódio (SDS) ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) dependendo do sistema em análise. Este espectrômetro foi utilizado para as análises de absorbâncias das soluções das Rodaminas 6G e B. Espectros de absorbância da região do visível (400 a 700 nm) para as soluções aquosas de Rodamina 6G e B a 15 mg.L^{-1} , foram adquiridos e posteriormente analisados. Os comprimentos de onda de máxima absorbância para os corantes Rodamina 6G e B foram determinados através dos gráficos obtidos.

4.4.2 Construção das Curvas de calibração para as Rodaminas

Para cada corante preparou-se soluções nas concentrações aproximadas de 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5 e 15 mg.L^{-1} , adquiriu-se os espectros para cada uma dessas soluções. Os gráficos com os valores das absorbâncias máximas *versus* as concentrações em cada sistema, foram construídos, e a partir das equações das retas modeladas a esses gráficos, as concentrações reais de cada solução podem ser calculadas.

4.4.3 Estudo da estabilidade dos corantes Rodaminas *versus* o pH do meio

Para o estudo da estabilidade das Rodaminas 6G e B *versus* a variação do pH do meio, utilizou-se alíquotas de 10 mL de soluções dos corantes (15 mg.L^{-1}), regulou-se os pHs entre 2-11, com variação de pH ~ 1 . Os pHs foram variados adicionando-se gotas das soluções de HCl ou NaOH ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). Para cada alíquota foram adquiridos os espectros na região do visível, esses espectros foram plotados e analisados.

4.5 ANÁLISE DA ADSORÇÃO DAS RODAMINAS 6G E B PELAS NANOPARTÍCULAS

4.5.1 Em função da variação do pH do meio

Para o estudo das adsorções das Rodaminas 6G e B pelas nanopartículas de magnetita ou ferrita de cobalto, foram utilizados 0,01 g das NPs em 10 mL das soluções dos corantes (15 mg.L^{-1}), com 1,0 mL de SDS ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$), sob agitação a 700 rpm por cerca de 1 h. Os percentuais de adsorção foram avaliados variando-se os pHs dos meios entre 4; 6; 9 e 11. Os ajustes dos pHs foram feitos utilizando soluções de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). As NPs foram separadas da solução através de um ímã e as absorvâncias das soluções finais foram medidas. Os espectros de absorção de cada sistema foram adquiridos e analisados. Esse estudo foi realizado em duplicata. Os percentuais de remoção (%R), em cada sistema foram calculados utilizando a Equação 1.

4.5.2 Em função do tempo de contato entre as Rodaminas e as NPs

Para a verificação do comportamento da adsorção ao longo do tempo, foram realizados testes utilizando soluções dos corantes de Rodamina com concentrações variando de 2,5 a $30,0 \text{ mg.L}^{-1}$. Alíquotas de 10 mL das soluções de Rodaminas foram separadas em erlenmeyers e a essas adicionados 0,01 g de NPs magnetita ou ferrita de cobalto, 1,0 mL do surfactante SDS e o pH do meio foi regulado para 4.

A variação do tempo de interação ocorreu através de 5 intervalos pré-determinados, iniciando em 1 min, e em intervalos de tempo de 2 a 10 min (com variação de tempo de ~ 2 min), em seguida no intervalo de 15 a 40 min (com $\Delta t \sim 5$ min), no intervalo de 50 a 100 min (com $\Delta t \sim 10$ min), e por fim, no intervalo de 120 a 220 min (com $\Delta t \sim 20$ min). Os sistemas foram mantidos sob agitação a 300 rpm em temperatura ambiente de 301 K. Após o tempo estabelecido, alíquotas das soluções eram retiradas para a aquisição dos espectros de absorção no visível. Para separar as NPs da solução colocou-se um ímã no fundo do erlenmeyer para atrair as NPs e com uma pipeta de Pasteur retirou-se as alíquotas para as medidas de

absorbância. Os percentuais de remoção (%R), em cada sistema foram calculados utilizando a Equação 1 e o tempo mais adequado para um máximo de adsorção foi determinado.

4.5.3 Em função da concentração das soluções de Rodaminas

Preparou-se soluções das Rodaminas 6G e B com concentrações iniciais (C_0) variando entre 2,5 a 30,0 mg.L⁻¹, o pH foi fixado em 4 e o tempo de contato em 30 min. Às alíquotas de 10 mL das soluções das Rodaminas 6G e B adicionou-se 0,01 g de NPs de magnetita ou de ferrita de cobalto, os sistemas foram agitados numa incubadora com agitação a 300 rpm em temperatura ambiente. A capacidade adsortiva (q_e) foi calculada utilizando a Equação 4.

4.6 AVALIAÇÃO DOS MODELOS MATEMÁTICOS DE ADSORÇÃO

4.6.1 Cinética de adsorção

O estudo cinético foi realizado em duplicata, em diferentes erlenmeyers utilizando-se 10 mL das soluções de Rodaminas 6G e B (15 mg.L⁻¹), com 1,0 mL de SDS (0,01 mol.L⁻¹), a essa solução foram adicionados 0,01 g das NPs de magnetita ou de ferrita de cobalto e os pHs foram ajustados para 4. As amostras foram deixadas sob agitação a 300 rpm em temperatura ambiente de 301 K. Os sistemas foram analisados de 30 a 150 min, com intervalos de tempos para coleta de alíquotas de ~30 min. Após os tempos determinados alíquotas das soluções eram retiradas, com o auxílio de um ímã, e os espectros de absorção eram adquiridos, os valores de capacidade adsortiva (q_e) foram obtidos.

Os dados experimentais obtidos foram ajustados aos modelos cinéticos de adsorção de Pseudo Primeira Ordem (PPO), Equação 2 (LAGERGREN, 1898), e Pseudo Segunda Ordem (PSO), Equação 3 (HO *et al.*, 1999).

4.6.2 Equilíbrio de adsorção

Soluções das Rodaminas 6G e B (10,0 mL), em concentrações variando 2,5 a 30,0 mg.L⁻¹ foram colocadas em erlenmeyers e a essas foram adicionados 0,01 g de cada adsorvente (NPs de magnetita e ferrita de cobalto) e 1,0 mL da solução de SDS (0,01 mol.L⁻¹). O pH foi regulado para 4 e as amostras foram colocadas sob agitação na incubadora a 300 rpm por 30 min em diferentes temperaturas (301, 311 e 321 K). Após o término do experimento as NPs de adsorventes são separadas das soluções com a ajuda de um ímã, e alíquotas das soluções eram removidas com uma pipeta de Pasteur para análises das absorbâncias no espectrofotômetro.

Em seguida a capacidade adsortiva q_e (mg.g⁻¹) para cada concentração, foi calculada utilizando a Equação 4. Por fim, os dados experimentais foram ajustados aos modelos de

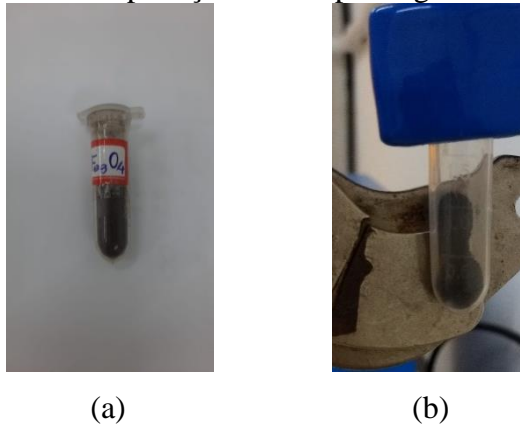
isotermas de Langmuir (Equação 5) (LANGMUIR, 1918); Freundlich (Equação 7) (FREUNDLICH, 1906) e Temkin (Equação 8) (TEMKIN, 1940).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESES DAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO E FERRITAS DE COBALTO

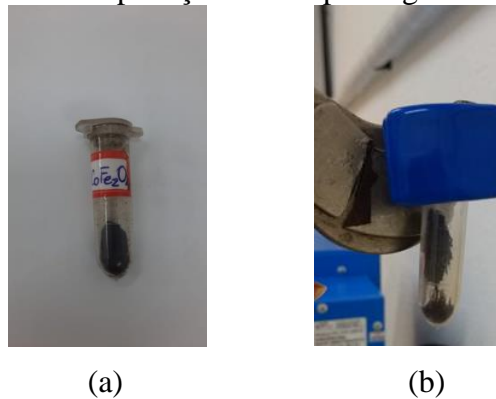
Nas Figuras 7 e 8 estão apresentadas imagens das nanopartículas sintetizadas neste trabalho. Figura 8 (a) e (b) são mostradas as NPs de magnetita sintetizadas por coprecipitação. Na Figura 9 (a) e (b) são apresentadas as NPs de ferrita de cobalto sintetizadas pelo método solvotermal. As NPs em ambos os casos, se apresentaram na forma de pós pretos e que respondem à aplicação de um campo magnético externo (ímã).

Figura 8 - (a) NPs de óxido de ferro sintetizadas por coprecipitação e (b) essas NPs submetidas à aplicação do campo magnético externo.



Fonte: Autora (2021).

Figura 9 - (a) NPs de Ferrita de Cobalto sintetizadas por via solvotermal e (b) NPs submetidas à aplicação de campo magnético externo.

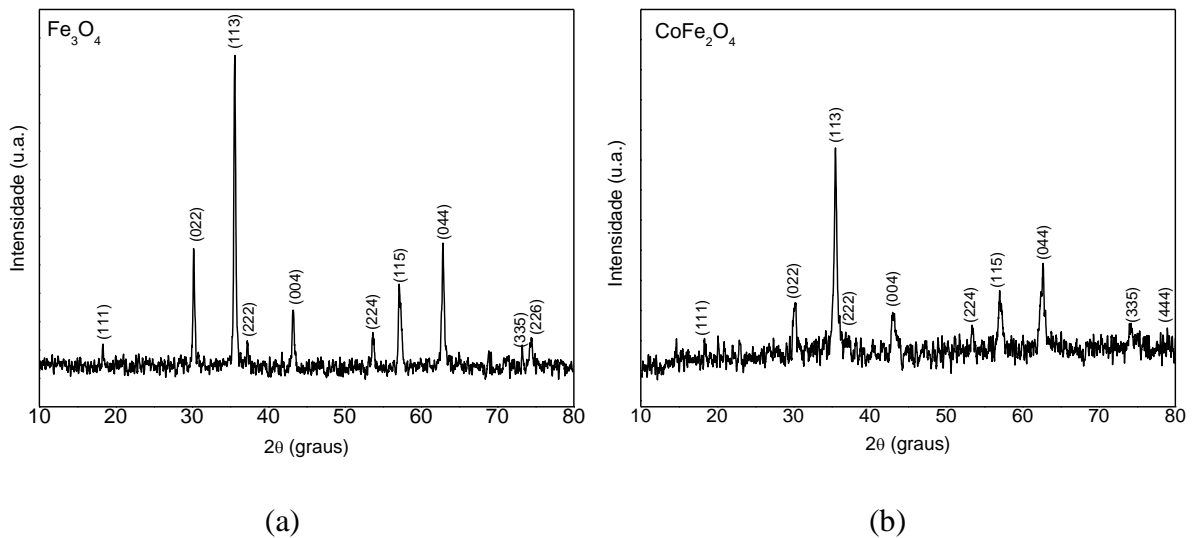


Fonte: Autora (2021).

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NPS POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

As NPs sintetizadas foram caracterizadas por Difractometria de raios-X. Os difratogramas estão apresentados na Figura 10.

Figura 10 - (a) DRX para as NPs de óxido de ferro e (b) DRX para as NPs de ferrita de cobalto.



Fonte: Autora (2021).

Ambos os difratogramas possuem picos estreitos e intensos, indicando a elevada cristalinidade das nanopartículas sintetizadas. Os difratogramas foram analisados utilizando o banco de dados da COD - *Crystallography Open Database*.

Na Figura 10 (a) é mostrado o DRX para as nanopartículas de óxido de ferro, que foram indexadas como a fase cúbica da magnetita Fe₃O₄ (COD 96-900-5840), grupo espacial F d-3m e parâmetros de rede correspondentes a 8,366 Å. O valor calculado a partir dos dados de DRX foi de 8,374 Å.

O DRX para as NPs de ferrita de cobalto é mostrado na Figura 10 (b), ao qual foi indexado a carta referente à fase cúbica da CoFe₂O₄ (COD 96-591-0064), grupo espacial F d-3m e parâmetros de rede correspondentes a 8,350 Å. O valor calculado a partir dos dados de DRX foi de 8,358 Å.

Apesar da pequena diferença entre os valores encontrados e os de referência, pode-se concluir que os resultados refletem a variação de tamanho da cela unitária quando íons de Co(II) substituem alguns íons de Fe(II). O erro experimental está dentro do esperado. Por questão de simplicidade, os cálculos foram realizados a partir do valor de 2θ para o índice de Miller (004).

Nos difratogramas estão indicados os principais índices de Miller para as fases cristalinas identificadas. Os picos mais intensos para as NPs de Fe_3O_4 e CoFe_2O_4 aparecem em $2\theta \sim 35,562^\circ$ e $2\theta \sim 35,632^\circ$, respectivamente, que foram indexados ao índice de (113) correspondente a um plano cristalino das fases cúbicas identificadas. Os resultados apresentados concordam com os trabalhos encontrados na literatura, nos quais as fases cúbicas da Fe_3O_4 e CoFe_2O_4 também foram indexadas (AKBARI *et al.*, 2016; ALI *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2010; VARGAS *et al.*, 2019; ZHONG *et al.*, 2013).

Os tamanhos médios dos cristalitos para as nanopartículas sintetizadas foram calculados utilizando a equação de Scherrer (Equação 9). Para as NPs de Fe_3O_4 encontrou-se um tamanho médio de cristalito em torno de 46,3 nm, e para as NPs de CoFe_2O_4 , o tamanho médio de cristalito ficou em torno 20,8 nm, indicando (ANTONIASSI, 2010).

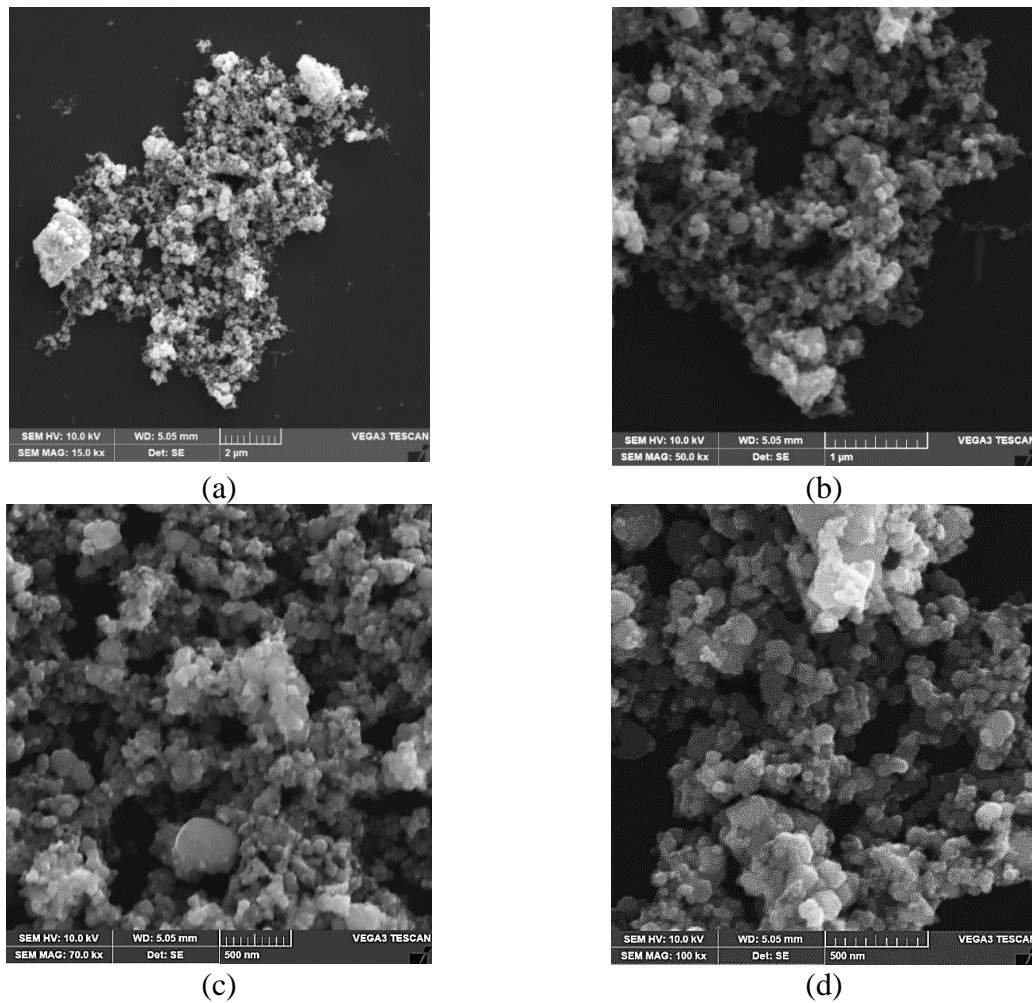
Para as NPs de CoFe_2O_4 utilizando a síntese solvotermal, a variação de tamanhos de cristalitos encontradas na literatura ficou em torno de 8 a 24 nm, corroborando os resultados obtidos neste trabalho (VARGAS *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2019). DENG *et al.* (2005), utilizando o método solvotermal, semelhante ao utilizado neste trabalho, reportam que as NPs de ferritas de cobalto sintetizadas eram monodispersas, com microesferas magnéticas monocristalinas. Esses autores obtiveram NPs com diâmetros na faixa de 200–800 nm, muito acima do valor que foi obtido na síntese realizada neste trabalho (20,8 nm). A diferença de tamanho pode estar relacionada à variação da temperatura e tempo da síntese. O trabalho de DENG *et al.* menciona que quanto maior o tempo de síntese, maiores serão os tamanhos das partículas. ZHONG *et al.* (2013) comprovaram em sua pesquisa que o aumento da temperatura na síntese solvotermal também gerou o aumento no tamanho das partículas. Esses autores comprovam que em sínteses de materiais nanométricos pequenas alterações na metodologia podem gerar materiais com características morfológicas completamente diferentes.

Schwaminger e colaboradores (2020) e WU *et al.* (2011) sintetizaram NPs de magnetita por coprecipitação partindo de FeCl_2 e FeCl_3 em meio básico. Os tamanhos médios de cristalitos encontrados variaram entre 5 e 20 nm. Esses valores são menores que os encontrados neste trabalho, pois pequenas variações na metodologia sintética em materiais nanométricos, podem de fato gerar materiais de tamanhos diferentes.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS NPS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As NPs sintetizadas de Fe_3O_4 e CoFe_2O_4 foram analisadas por MEV. A morfologia e distribuição de diâmetro de partículas das mesmas foram determinadas através das imagens obtidas. Na Figura 11 encontram-se as micrografias obtidas para a magnetita, em magnificações de: 15.000, 50.000, 70.000 e 100.000 vezes.

Figura 11 - Imagens obtidas por MEV para as NPs de Fe_3O_4 em magnificações de (a) 15.000, (b) 50.000, (c) 70.000 e (d) 100.000 vezes.

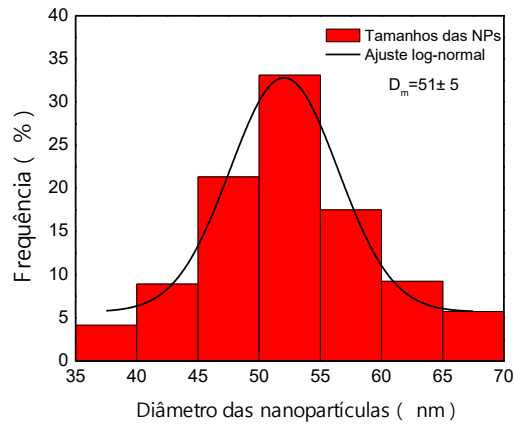


Fonte: Autora (2021).

De forma geral observam-se aglomerados de partículas polidispersas. Os diâmetros das partículas foram estimados utilizando o *software ImageJ6*. Na Figura 12 é apresentado o histograma obtido para o cálculo dos diâmetros dessas partículas. Foram medidas em torno de 300 partículas e a distribuição de tamanho variou entre 35 e 70 nm. O diâmetro médio calculado ficou em torno de $51,0 \pm 5,0$ nm, ou seja, valor superior ao encontrado pela técnica de DRX de 46,3 nm. ARAÚJO *et al.* (2010), relatam que as NPs de magnetita sintetizadas por co-

precipitação sob ultrassom, apresentaram morfologias esféricas com diâmetros médios em torno de 56 nm.

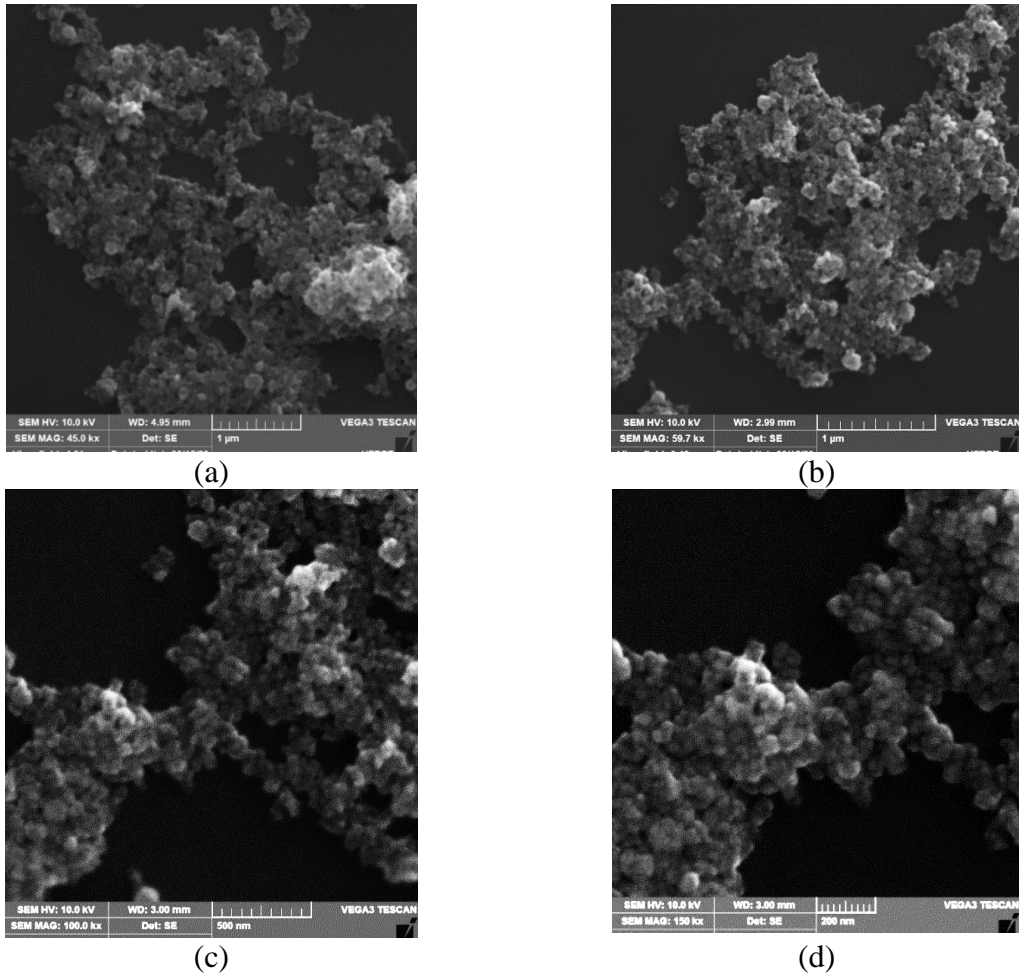
Figura 12 - Histograma de distribuição de diâmetros para as NPs de Fe_3O_4 .



Fonte: Autora (2021).

Na Figura 13 são apresentadas as micrografias obtidas através de MEV para as NPs de CoFe_2O_4 , em magnificações de: 45.000, 59.700, 100.000 e 150.000 vezes. Podem-se observar partículas de dimensões nanométricas, polidispersas, com morfologias irregulares formadas por aglomerados.

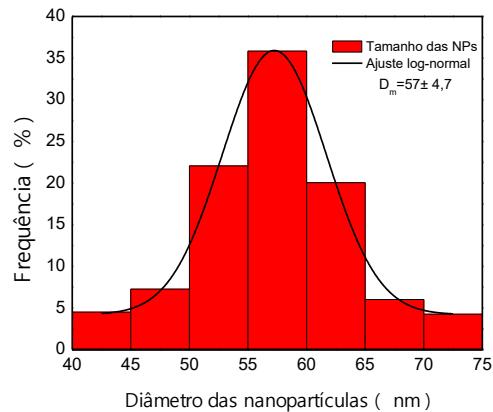
Figura 13 - Micrografias obtidas por MEV para as NPs de CoFe_2O_4 em magnificações de (a) 45.000, (b) 59.700, (c) 100.000 e (d) 150.000 vezes.



Fonte: Autora (2021).

Utilizando o *software ImageJ6* estimou-se a distribuição de diâmetros de partículas. Foram utilizadas aproximadamente 300 partículas, escolhidas de forma aleatória e seus diâmetros foram medidos. Um histograma foi construído, Figura 14, no qual observou-se que a distribuição de diâmetros das partículas ficou em torno de 40 a 75 nm, e o diâmetro médio em torno de $57,0 \pm 4,7$ nm. Neste caso observa-se uma diferença bem mais significativa em relação ao valor obtido por DRX. Possivelmente efeitos de aglomeração foram mais acentuados neste caso, dificultando a identificação de cada partícula individual pelo *software* e, assim, levando a valores maiores.

Figura 14 - Histograma de distribuição dos diâmetros para as NPs de CoFe_2O_4 .



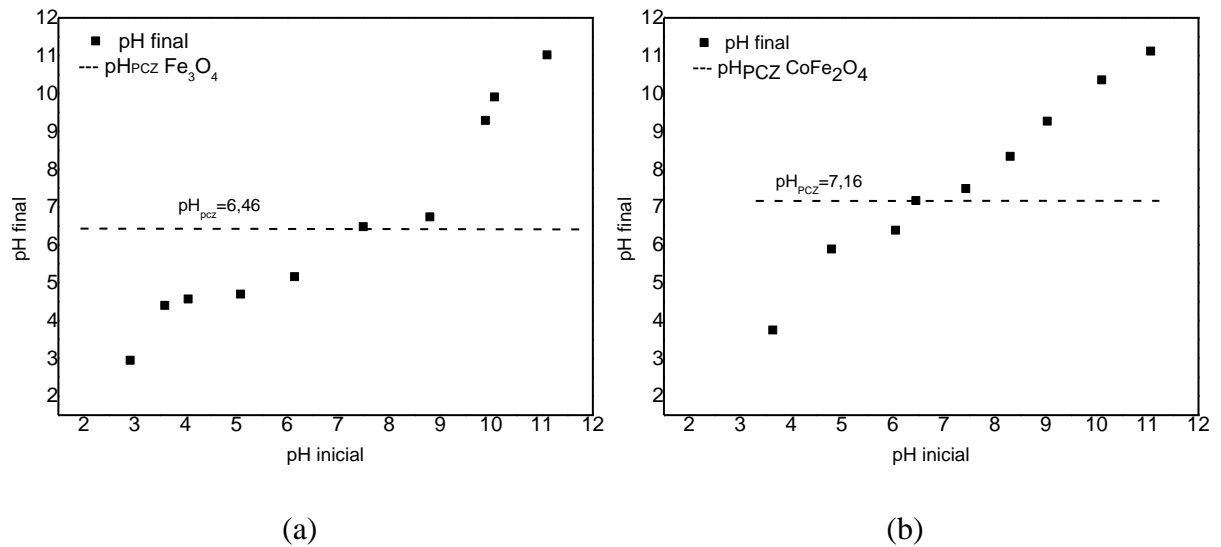
Fonte: Autora (2021).

As diferenças entre os resultados do diâmetro de partícula no MEV e tamanho de cristalito por DRX podem ser explicadas também pela inclusão do contorno amorfo dessas NPs. A formação de aglomerados dificulta a definição do contorno da partícula durante o mapeamento das micrografias para os cálculos (HAMA *et al.*, 2013).

5.4 DETERMINAÇÃO DOS PHS NOS PONTOS DE CARGA ZERO PARA AS NANOPARTÍCULAS

O pH no ponto de carga zero para as NPs de Fe_3O_4 e CoFe_2O_4 foram determinados, para entender a distribuição de cargas superficiais nas mesmas. Essas NPs serão utilizadas como adsorventes de corantes e a carga nas superfícies das mesmas afetam diretamente o desempenho no processo de adsorção (AL-DEGS *et al.*, 2000).

Na Figura 15 são apresentadas as variações de pHs para os sistemas estudados, tendo como adsorvatos as Rodaminas 6G e B *versus* os adsorventes NPs de Fe_3O_4 e CoFe_2O_4 .

Figura 15 - pH_{PCZ} para as NPs de Fe_3O_4 (a) e $CoFe_2O_4$ (b).

Fonte: Autora (2021).

O ponto onde a variação do pH se torna nulo (ou neutro), corresponde ao pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}). O pH_{PCZ} obtido para as NPs de Fe_3O_4 ficou em torno de 6,46, Figura 15(a). LAURENT *et al.* (2008), encontraram um valor de pH_{PCZ} para NPs de magnetita em torno de 6,8, sendo este valor aproximado ao obtido neste trabalho.

De acordo com o resultado encontrado para as NPs de Fe_3O_4 , em valores abaixo de $pH=6,46$ ocorrerá a protonação dos grupos funcionais, tornando a carga superficial das partículas positiva. Em pHs acima do pH_{PCZ} a superfície dessas nanopartículas estará carregada com cargas negativas. Esse resultado indica que para corantes catiônicos como as Rodaminas as NPs de magnetita em pHs acima de 6,46 resultará em uma maior eficiência de adsorção e a superfície do adsorvente estará carregada positivamente condição favorável para a adsorção (DEOLIN *et al.*, 2013; YOUSSEF *et al.*, 2004).

O pH_{PCZ} para as NPs de $CoFe_2O_4$ ficou em torno de 7,16 (Figura 15(b)). Indicando que acima deste valor a superfície dessas NPs estará carregada negativamente o que favorece a adsorção por atração eletrostática de substâncias carregadas positivamente. E pHs abaixo de 7,16 a superfície das NPs de $CoFe_2O_4$ se encontram carregadas positivamente favorecendo a adsorção de corantes carregados negativamente (JAYALAKSHMI *et al.*, 2019).

5.5 CARACTERIZAÇÃO DOS CORANTES RODAMINAS 6G E B

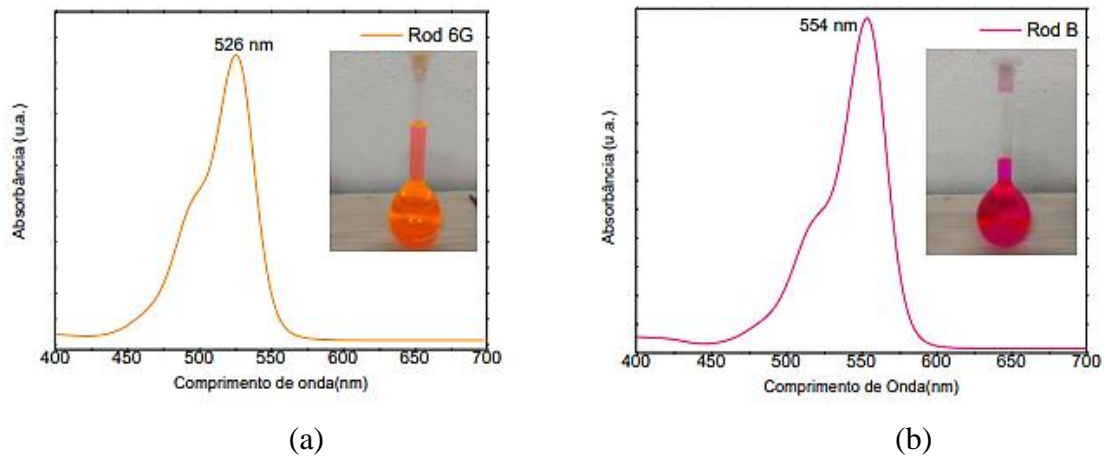
5.5.1 Análises de absorção na região do UV-Vis das Rodaminas

As Rodaminas 6G e B fazem parte da classe de corantes chamada xantenos, (DREXHAGE, 1976). Segundo Silva (2010), esse sistema aromático é o principal responsável

pela absorção e emissão de luz nas Rodaminas. Possuem máximos de absorção entre 480 a 580 nm, região do visível, motivo pelo qual apresentam cor e em suas estruturas químicas existem anéis aromáticos e ligações duplas conjugadas sendo as mais comuns: $>C=C<$, $>C=N-$, $>C=O$ e $-N=N-$ (BERGAMINI, 2007).

As soluções das Rodaminas 6G e B possuem cores alaranjada e cor de rosa, respectivamente. Na Figura 16 são apresentadas as imagens das soluções dessas Rodaminas e os espectros de absorção na região do visível (entre 400 a 700 nm), para ambas.

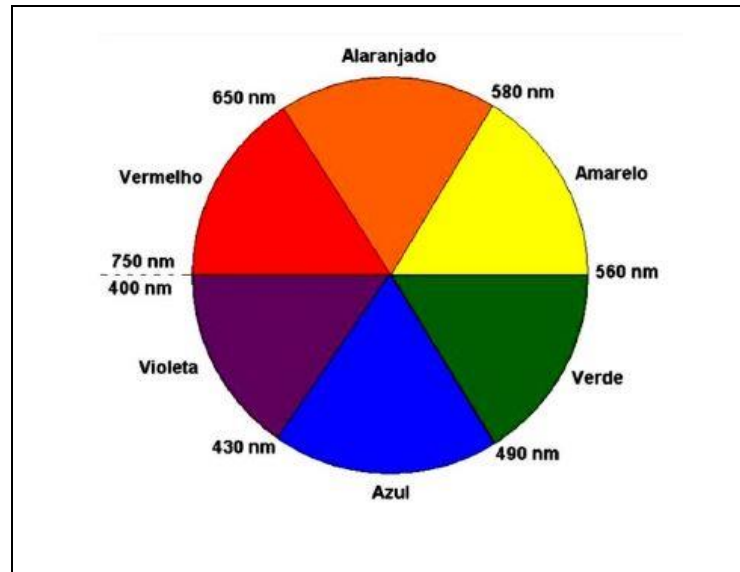
Figura 16 - Espectros de absorbância da região do visível para as soluções aquosas a 15 mg.L^{-1} , de Rodamina 6G (a), e Rodamina B (b), respectivamente.



Fonte: Autora (2021).

A Rodamina 6G apresenta banda de absorção máxima em torno de 526 nm e a Rodamina B em torno de 554 nm. Através do disco de Newton, Figura 17, pode-se estimar a coloração de soluções com base nas cores absorvidas. A cor transmitida (percebida na ausência de contribuições de fluorescência) encontrar-se-á na região complementar da cor absorvida, ou seja, do lado oposto no disco de Newton, como exemplo se a substância absorve no vermelho, a cor observada será a verde e vice-versa.

Figura 17 - Disco de cores de Newton apresentando as cores emitidas e complementares (opostas) e os respectivos intervalos de comprimentos de onda para cada região.



Fonte: Almeida et al., (2013).

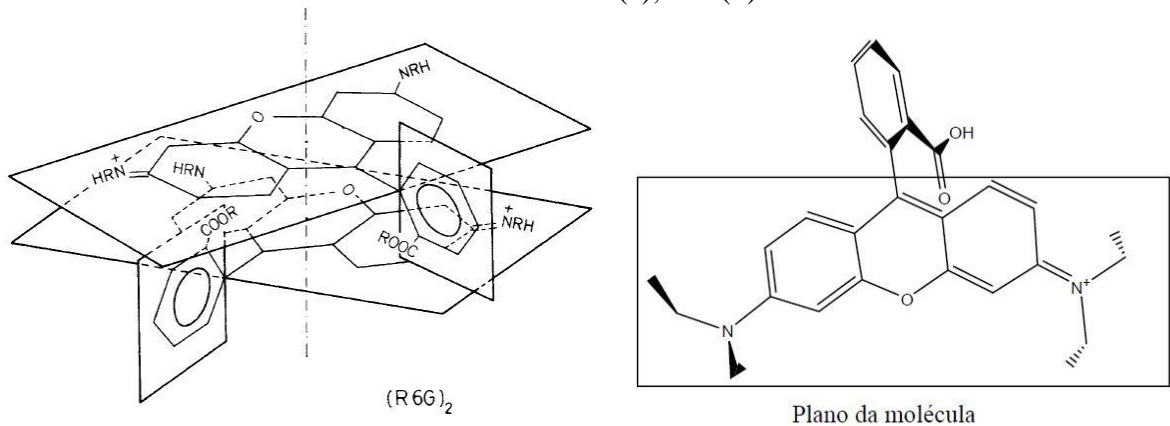
No corante Rodamina 6G, Figura 16 (a), a cor percebida encontra-se na região do alaranjado que de acordo com o disco de Newton o comprimento de onda varia entre 580 e 650 nm. Já que os comprimentos de onda absorvidos não são observados (cor azul no disco), o que é detectado por nossos olhos são os comprimentos de onda das cores complementares que deve resultar da cor transmitida mais a emitida pela fluorescência da amostra (BRILL, 1980).

Na Rodamina B Figura 16 (b) a cor absorvida representada pela banda localizada em comprimento de onda em torno de 490 a 560 nm, corresponde à região verde no disco de Newton, refletindo os comprimentos de onda da cor complementar vermelha, e percebe-se a coloração rosa fluorescente (KRAISIG, 2016).

A absorção na região do visível pode ser compreendida através da análise das moléculas corantes, onde é possível perceber a existência de ligações duplas conjugadas. Essas ligações duplas conjugadas intercaladas, são as estruturas que possibilitam que a molécula absorva energia na faixa do espectro visível (GOMES, 2000).

As Rodaminas em meio aquoso, principalmente em concentrações altas, têm forte tendência de formar agregados chamados de monômeros e dímeros. De acordo com Macedo (2012), os dímeros alteram fortemente o espectro de absorção, gerando picos distintos, caso os picos se sobreponham a diferença entre o pico correspondente aos monômeros e dímeros pode ser analisada através da deconvolução desses espectros. A representação esquemática desses monômeros e dímeros é mostrada na Figura 18 (MUTO, 1976).

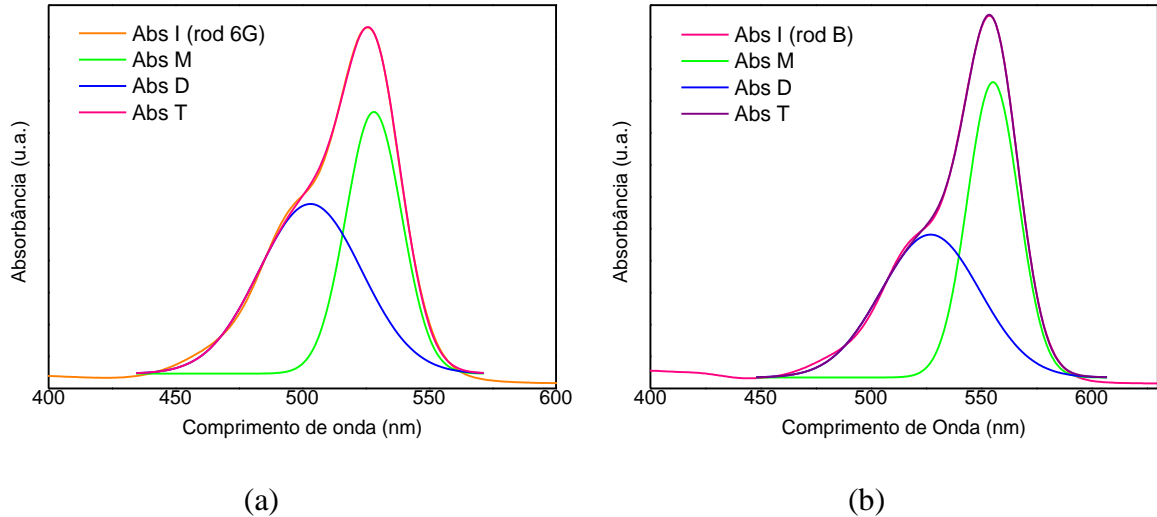
Figura 18 - Representação esquemática dos planos das moléculas formados pelas Rodaminas 6G (a), e B (b).



Fonte: Arbeloa et al., (1981); Pospíšil et al., (2003).

Os espectros para os corantes foram analisados utilizando funções Gaussianas, a fim de separar funções distintas. Na Figura 19 observam-se os resultados dessas deconvoluções para os espectros das Rodaminas, apresentando a separação de picos sobrepostos.

Figura 19 - Gráficos obtidos após a aplicação da técnica de deconvolução para os espectros das Rodaminas 6G (a), e B (b).



Fonte: Autora (2021).

Na Figura 19 é possível observar a efetiva separação dos picos de absorção devido às formações de monômeros e dímeros nas Rodaminas. Abs M se refere a absorção oriunda dos monômeros, Abs D dos dímeros, Abs I é a absorvância inicial do corante e Abs T é a absorvância total após a deconvolução (FISCHER *et al.*, 1996; BINDHU *et al.*, 1999).

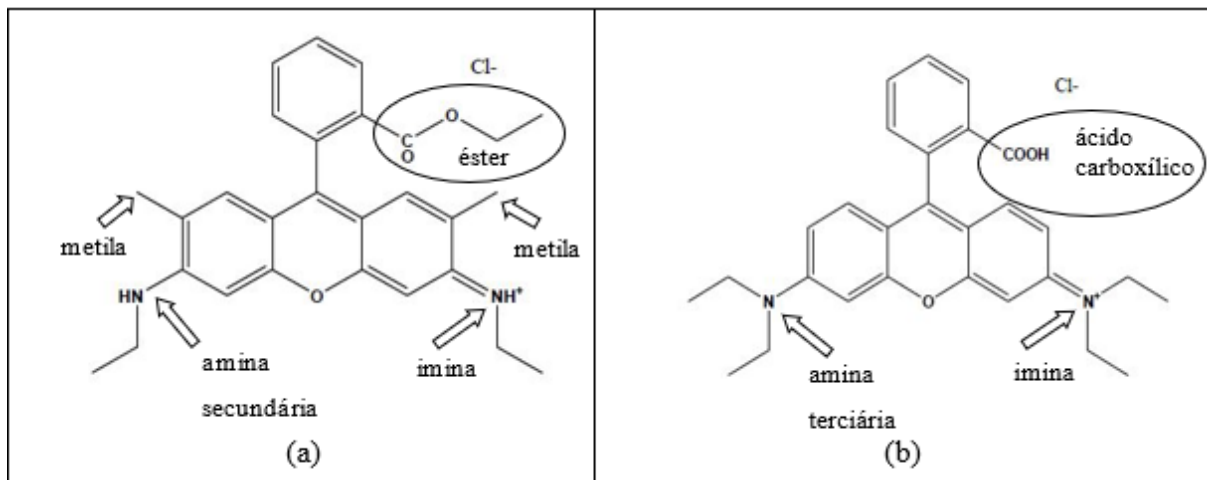
Para a Rodamina 6G, Figura 19 (a), o dímero se apresenta com o máximo de absorção em torno de 503 nm, enquanto o monômero em 528 nm. Na Rodamina B, Figura 19 (b), o

máximo de absorção para o dímero ficou em torno de 526 nm e para o monômero em torno de 554 nm. Esses valores encontrados corroboram os reportados por Mchedlov-Petrosyan *et al.* (2004), em que o monômero apresentou absorção em torno de 550 nm e o dímero em aproximadamente 520 nm, para a Rodamina B.

De forma geral a apresentação de cor por algumas substâncias está diretamente relacionada com a estrutura molecular da mesma. Na Figura 20 são apresentadas as estruturas químicas para as Rodaminas 6G e B, nas quais pode-se verificar as diferenças estruturais mais importantes entre ambas. Na Rodamina 6G existe um grupo éster, dois grupos metilas conectados aos anéis benzênicos, uma amina secundária e uma imina (grupos destacados na Figura 20 (a)).

Na Rodamina B no lugar de um grupo éster existe um grupo ácido carboxílico, não existem metilas conectadas aos anéis benzênicos e a mesma possui uma amina terciária e uma imina (grupos destacados na Figura 20 (b)).

Figura 20 - Estruturas químicas da Rodamina 6G (a), e da Rodamina B (b).



Fonte: Rocha (2010).

5.5.2 Análises das curvas de calibração para as Rodaminas

Através das curvas de calibração construídas, é possível determinar as concentrações "reais" das soluções preparadas. Essa variação entre as concentrações das soluções preparadas pode estar relacionada, por exemplo, a absorção de umidade pelo reagente no momento da pesagem. Uma vez que o reagente absorva umidade a massa pesada do mesmo na balança será menor do que a massa desejada. Com as curvas de calibração esses erros são minimizados, pois as concentrações de todas as soluções serão calculadas através da equação da reta que mais se adequou aos dados experimentais obtidos. As curvas de calibração também podem ser

utilizadas para determinar a concentração ou o coeficiente de absorvidade molar de uma dada substância, através da obtenção das absorbâncias experimentais da mesma. De posse dos valores de absorbâncias pode-se determinar a concentração através da equação da reta obtida na curva de calibração.

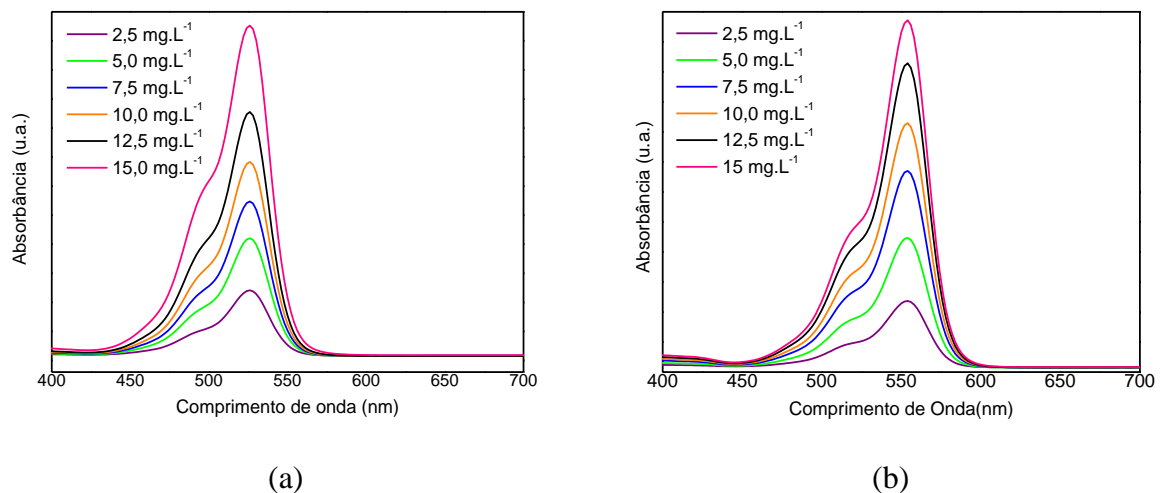
Na espectroscopia de absorção quando se obtém retas na construção de curvas de calibração implica que a substância analisada obedece a lei de Lambert-Beer, Equação 10.

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (\text{Equação 10})$$

em que: A corresponde a absorbância que é diretamente proporcional ao caminho ótico b (em cm), percorrido pelo feixe de radiação através do meio, e à concentração c (em mol.L^{-1}) das espécies absorventes. ε é o coeficiente de absorvidade molar (em $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), característico de cada substância (SKOOG *et al.*, 2002). Esta lei demonstra que existe uma dependência linear entre absorbância e a concentração das substâncias presentes na amostra.

Soluções em concentrações de $90,0 \text{ mg.L}^{-1}$ das Rodaminas 6G e B foram diluídas em 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5 e 15,0 mg.L^{-1} , e os espectros de absorção na região do visível dessas soluções, foram obtidos, Figura 21 (a) e (b).

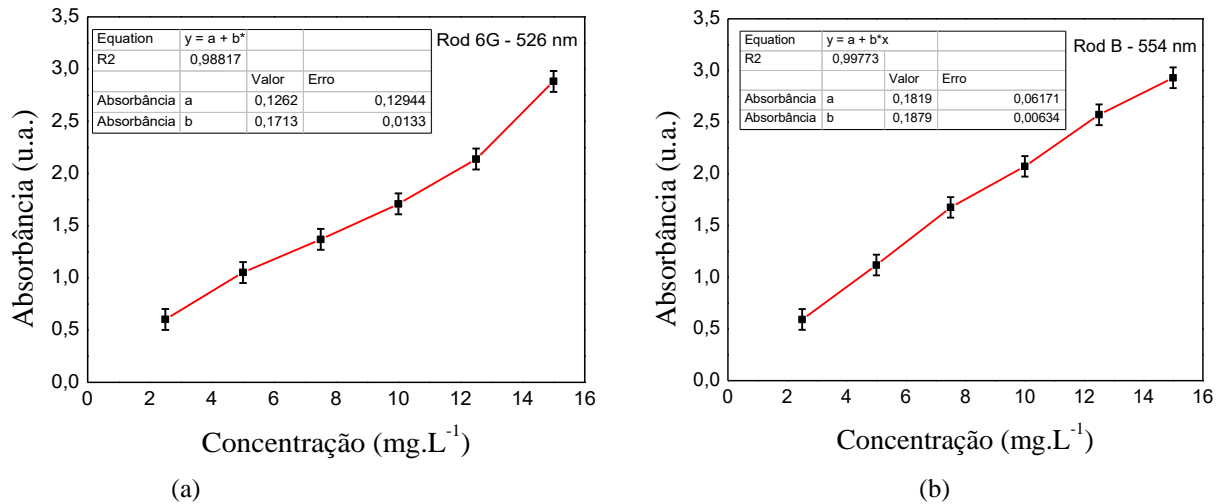
Figura 21 - Espectros de absorção na região do visível (400 a 700 nm) para as soluções padrão de Rodamina 6G (a) e B (b).



Fonte: Autora (2021).

Com base nesses espectros, curvas de calibração foram construídas relacionando as concentrações das soluções dos corantes com as absorbâncias máximas em cada concentração estudada, Figura 22.

Figura 22 - Curvas de calibração para as soluções de Rodamina 6G (a) e B (b), em destaque em cada gráfico são apresentados os coeficientes de correlação R^2 obtido e os parâmetros da equação da reta aplicada aos dados experimentais.



Fonte: Autora (2021).

É possível observar, para as duas Rodaminas, que a absorvância diminui com a diminuição das concentrações das soluções, (Figura 22). O que é esperado, pois as concentrações das soluções são diretamente proporcionais às absorvâncias das mesmas. Os sistemas em estudo obedecem a Lei de Lambert-Beer (BRUICE, 2006).

Os dados experimentais demonstraram que ambos os corantes apresentaram linearidade satisfatória, uma vez que as equações das retas aplicadas para a Rodamina 6G apresentou 98,9% de correlação e para a Rodamina B, 99,7%. Quanto mais próximos de 1 (ou seja 100% de correlação) os valores de R^2 , maior será a correlação entre os dados experimentais e os modelos matemáticos teóricos aplicados aos mesmos.

As equações das retas obtidas foram: $x=5,81 y + 0,733$ para a Rodamina 6G e $x=5,32 y + 0,97$ para a Rodamina B. Através das equações das retas oriundas das curvas de calibração, medindo-se a absorvância de uma solução de qualquer concentração do sistema em estudo, pode-se calcular a concentração desta solução (PIMENTEL *et al.*, 1996). Sendo assim determinou-se as concentrações reais das soluções de Rodaminas 6G e B (Tabela 5).

Tabela 5 - Concentrações calculadas através das equações das retas e das absorvâncias experimentais, para as Rodaminas 6G e B em seus respectivos comprimentos de onda de máxima absorção ($\lambda_{\text{máx}}=526$ nm e 554 nm, respectivamente).

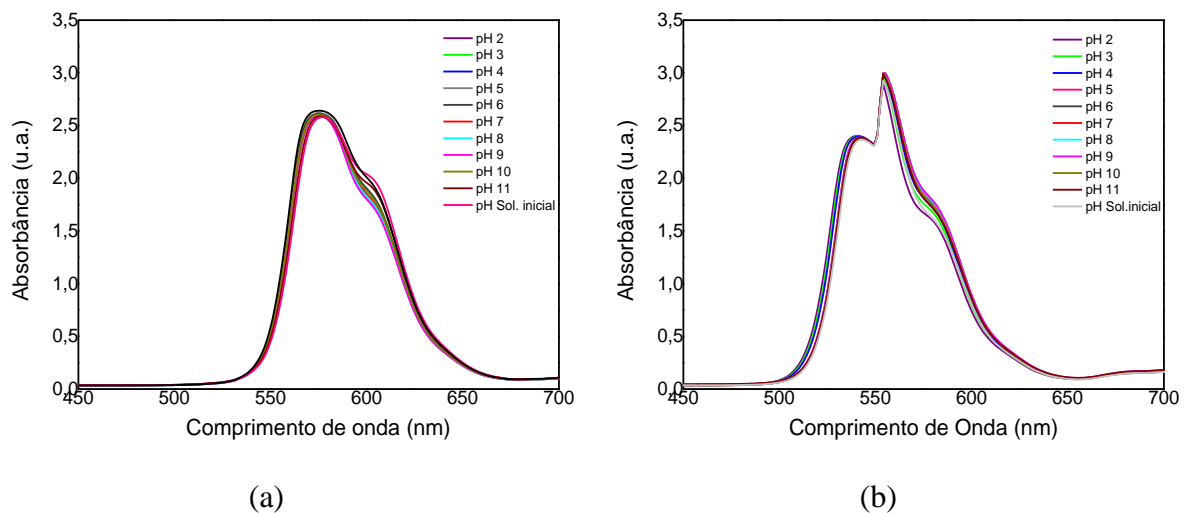
Concentrações teóricas (mg.L ⁻¹)	Rodamina 6G		Rodamina B	
	Absorvâncias medidas	Concentrações reais (mg.L ⁻¹)	Absorvâncias medidas	Concentrações reais (mg.L ⁻¹)
2,5	0,603	4,2	0,592	4,1
5,0	1,052	6,8	1,118	6,9
7,5	1,369	8,7	1,676	9,9
10,0	1,709	10,6	2,073	12,0
12,5	2,138	13,1	2,572	14,6
15,0	2,882	17,5	2,930	16,5

Fonte: Autora (2021).

5.5.3 Estudo da estabilidade das Rodaminas *versus* o pH do meio

Os corantes Rodamina 6G e B possuem o comprimento de onda máximo de absorção em torno de 526 e 554 nm, respectivamente. Após cerca de 1440 min, foram realizadas as leituras das absorvâncias finais das soluções na região do visível, os espectros estão apresentados na Figura 23 (a) para a Rodamina 6G e (b) para a Rodamina B.

Figura 23 - Espectros de absorção na região do UV-Vis para, (a) Rodamina 6G e (b) Rodamina B em função do pH do meio.



Fonte: Autora (2021).

Pode-se observar que nos comprimentos de onda máximo de absorção para as duas Rodaminas, não foram observados deslocamentos, evidenciando a estabilidade dos corantes nas condições estudadas. Conclui-se que as soluções aquosas dos corantes não degradaram, pois não houve alterações significativas nas absorvâncias e nem na cor das soluções nos diferentes pHs utilizados (ALCANTÁRA, 2016).

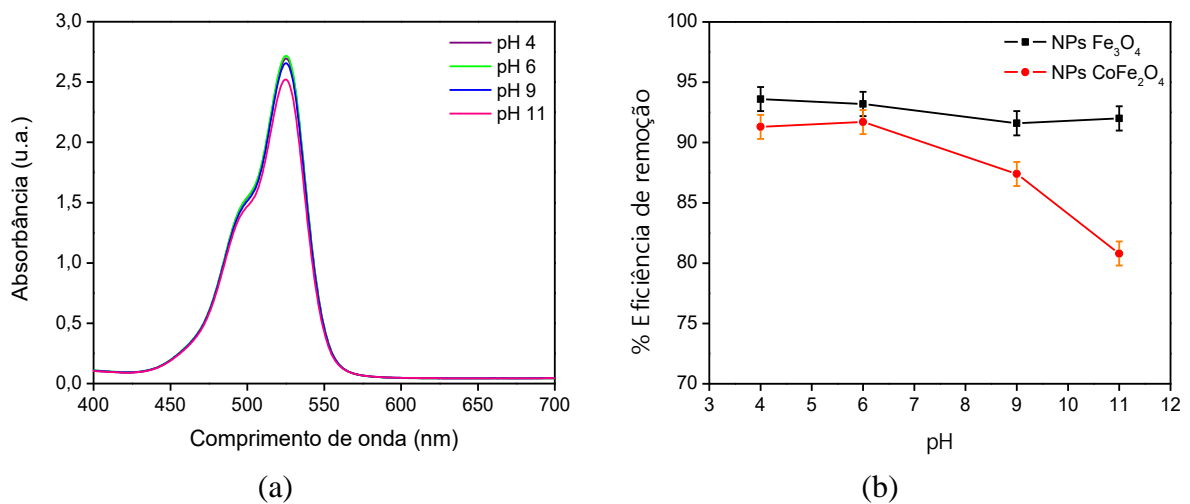
5.6 ANÁLISES DA ADSORÇÃO DAS RODAMINAS 6G E B PELAS NANOPARTÍCULAS

5.6.1 Em função da variação do pH do meio

Variou-se os pHs dos sistemas Rodamina 6G-NPs e Rodamina B-NPs para obtenção dos pHs 4; 6; 9 e 11. Esses pHs foram escolhidos baseando-se nos pH_{PCZ} para os adsorventes. Os pH_{PCZ} para as NPs determinados anteriormente foram $pH_{PCZ}=6,46$ para as NPs de Fe_3O_4 , e $pH_{PCZ}=7,16$ para $CoFe_2O_4$. Como já posto, em pHs abaixo do pH_{PCZ} as superfícies das NPs estarão preferencialmente carregadas com cargas positivas, e em pHs acima de pH_{PCZ} cargas negativas predominarão. Escolheu-se dois valores abaixo e dois acima dos pH_{PCZ} .

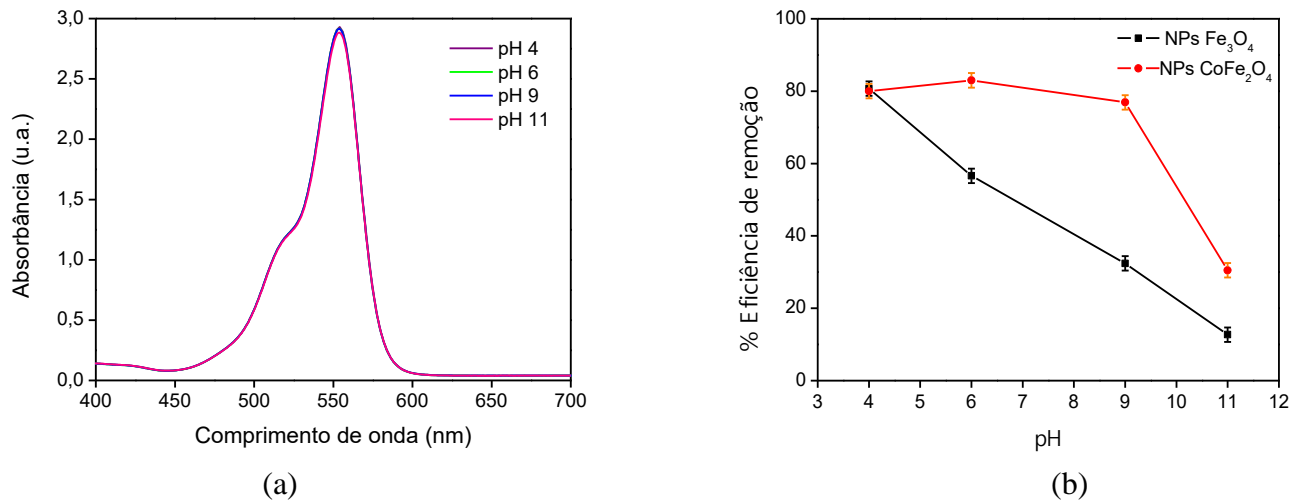
Nas Figuras 24 e 25 são apresentados os espectros de absorção na região do visível e os gráficos de percentual de remoção de corante pelo adsorvente, ambos *versus* o pH do meio, para as Rodaminas 6G e B, respectivamente. Pelos espectros de absorção não foram observados deslocamentos das bandas de máximo de absorção, evidenciando que o corante não mudou de cor nos pHs estudados (Figura 24 e 25 (a)).

Figura 24 - (a) Espectros de absorção na região do visível e (b) percentual de remoção do corante pelos adsorventes (NPs de Fe_3O_4 e $CoFe_2O_4$), ambos em função do pH do meio para o sistema Rodamina 6G-NPs.



Fonte: Autora (2021).

Figura 25 - (a) Espectros de absorção na região do visível e (b) percentual de remoção do corante pelos adsorventes (NPs de Fe_3O_4 e CoFe_2O_4), ambos em função do pH do meio para o sistema Rodamina B-NPs.



Fonte: Autora (2021).

Com relação ao percentual de remoção da Rodamina 6G pelas NPs (NPs de Fe_3O_4 e CoFe_2O_4), observou-se que o processo adsorptivo mais eficiente foi quando o sistema estava em pH em torno de 4 e 6, Tabela 6. O percentual de remoção ficou em torno de 94% para as NPs de óxido de ferro e cerca de 93% para as ferritas de cobalto. Em pHs maiores que 6 os valores de percentual de remoção de adsorção diminuem para as duas NPs.

Tabela 6 - Percentual de remoção em função do pH para a Rodamina 6G.

Rodamina 6G	Percentual de Remoção (%R)			
	pH 4	pH 6	pH 9	pH 11
Fe_3O_4	94,35±0,38	94,00±0,23	92,97±0,45	92,34±0,30
CoFe_2O_4	93,33±0,17	93,62±0,25	90,00±0,41	76,54±0,53

Fonte: Autora (2021).

Para o sistema Rodamina B e os adsorventes (NPs de Fe_3O_4 e CoFe_2O_4), observou-se que o processo adsorptivo mais eficiente foi quando o sistema estava em pH = 4 com as NPs de Fe_3O_4 , o percentual de adsorção ficou em torno de 82%. Para a Rodamina B com as NPs de CoFe_2O_4 a eficiência da remoção iniciou em cerca de 84% para pH = 4 e chegou a cerca de 86% em pH=6, Tabela 7. Em pHs maiores que 6 os valores dos percentuais de remoção diminuem significativamente.

Tabela 7 - Percentual de remoção em função do pH para a Rodamina B.

Rodamina B	Percentual de Remoção (%R)			
	pH 4	pH 6	pH 9	pH 11
Fe₃O₄	82,06±0,45	58,22±0,52	35,66±0,66	13,59±0,4
CoFe₂O₄	84,37±0,43	86,14±0,57	80,0±0,58	32,80±0,84

Fonte: Autora (2021).

Em ambos os sistemas pôde ser observado que os maiores valores de percentual de remoção foram obtidos em pHs < PH_{PCZ} das NPs. Quando as superfícies das NPs se encontram carregadas positivamente os processos adsortivos são favorecidos nos sistemas estudados, Rodamina 6G e B - NPs de Fe₃O₄ e CoFe₂O₄, respectivamente.

Segundo Zhang (2014), mesmo sendo os corantes Rodaminas 6G e B moléculas catiônicas, ou seja, são carregadas positivamente, os sistemas estudados apresentaram uma maior eficiência de remoção com as superfícies das NPs carregadas positivamente. Esperava-se que nestas condições a repulsão eletrostática entre as cargas das superfícies das NPs e o caráter catiônico dos corantes fossem favorecidas. Essa observação pode ser explicada pela presença do surfactante lauril (dodecil) sulfato de sódio (SDS) que é aniônico que pode interagir com as NPs e os corantes dos sistemas em estudo. O SDS possui carga negativa em uma das extremidades de sua molécula e quando dissociado em água origina diversos íons carregados negativamente Macedo, (2012). As moléculas do surfactante SDS tem um papel importante evitando a nucleação das nanopartículas, o seu crescimento e a sua aglomeração através da repulsão física existente que atua como uma barreira mantendo as NPs estáveis em solução (MATHEW *et al.*, 2007)

Na forma catiônica, as Rodaminas apresentam em sua molécula carga positiva superficial, podendo interagir com grupos doadores de elétrons da superfície do sistema NPs/surfactante, o que ocorre em pHs 4 e/ou 6 (SETIAWAN, 2010). Desta forma, em pH 4,0 para ambos os corantes o sistema apresenta máxima eficiência de remoção (%R), e nos pHs acima de 9,0, básicos, tem redução considerável ao entrar em contato com ambas as NPs. Segundo Lacerda *et al.* (2015) a diminuição da adsorção quando o pH da solução foi superior a 9 pode também ser devido à formação de íons hidratados das Rodaminas, que dificultam a entrada do corante nos poros do adsorvente.

De forma geral os resultados dos percentuais de remoção foram mais altos em pH 4 para os dois sistemas, sendo esses: para as Rodaminas 6G e B-NPs de Fe₃O₄ eficiência de remoção 94% e 82%, respectivamente; Rodaminas 6G e B-NPs de CoFe₂O₄ eficiência de remoção 93% e 84%, respectivamente. O pH 4 foi o escolhido para todos os testes seguintes de adsorção.

5.6.2 Em função do tempo de contato entre as Rodaminas e as NPs

O tempo que um adsorvente necessita para remover um adsorvato em meio líquido, é essencial para os estudos de adsorção. Esse tempo, uma vez determinado, fornece informações sobre a capacidade máxima de adsorção, ou seja, a eficiência da remoção de um dado adsorvente. Foram realizados testes com as soluções dos corantes Rodaminas 6G e B com concentrações variando entre 2,5 e 30,0 mg.L⁻¹. Utilizou-se 10 mL dessas soluções com 0,01 g das NPs, 1,0 mL da solução de SDS (0,01 mol.L⁻¹) e regulou-se os pHs.

Na Tabela 8 são apresentados os percentuais de remoção em função do tempo de contato em pH 4 para as Rodaminas 6G e B-NPs de Fe₃O₄ e NPs de CoFe₂O₄, respectivamente.

Tabela 8 - Análises dos percentuais de remoção para os sistemas Rodamina 6G e B com NPs de Fe₃O₄ e CoFe₂O₄ nos tempos de 30, 60, 90, 120 e 150 minutos (pH=4).

NPs	Rod	Percentual de Remoção (%R)				
		30 min	60 min	90 min	120 min	150 min
Fe ₃ O ₄	6G	93,64±0,92	94,35±0,38	94,87±0,43	90,45±0,64	87,96±0,47
CoFe ₂ O ₄	6G	91,32±0,23	93,33±0,17	93,63±0,25	93,68±0,16	93,44±0,27
Fe ₃ O ₄	B	80,74±0,92	82,06±0,45	82,22±0,36	82,96±0,72	81,70±0,21
CoFe ₂ O ₄	B	80,00±0,79	84,37±0,43	89,57±0,78	89,41±0,87	89,64±0,27

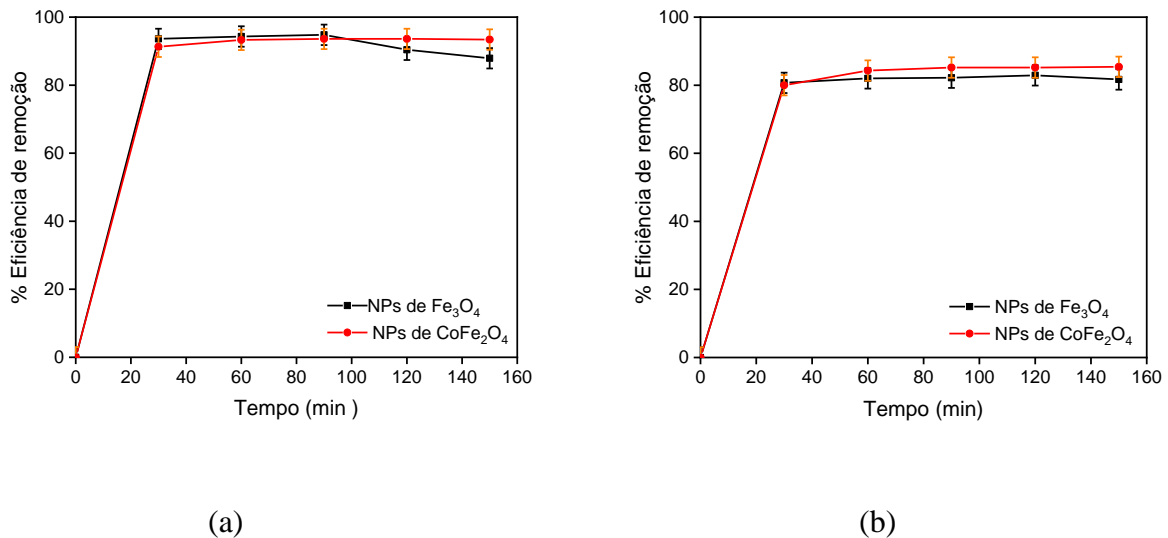
Fonte: Autora (2021).

De forma geral é possível observar que ambos os sistemas são eficientes para a remoção dos corantes do meio líquido. O percentual de remoção em apenas 30 min em pH 4, já alcança cerca de 91 a 93% de remoção da Rodamina 6G tanto pelas NPs de Fe₃O₄ quanto pelas de CoFe₂O₄. Esses percentuais aumentam ~2% com o aumento do tempo de contato para 90 min, chegando a um máximo em torno de 94%. Neste sentido, não se justifica utilizar 60 min a mais para aumentar 2% na eficiência do processo, sendo o tempo de 30 min o escolhido para os testes seguintes para este sistema.

Na Tabela 8 o percentual de remoção para a Rodamina B pelas NPs de Fe₃O₄ e de CoFe₂O₄ em pH 4 nos tempos estudados, ficou em torno de 80 a 89%. No pH 4 e tempo de contato de 90 min para o sistema Rodamina B e NPs, o percentual de remoção ficou em torno de 82% a 89%. Em 30 min e pH 4, os percentuais de adsorção ficaram em torno de 80%, sendo assim, para minimizar o tempo gasto nas análises de adsorção, optou-se por utilizar o tempo de 30 min visando um menor gasto de energia.

Na Figura 26 estão apresentados os dados de eficiência de remoção em função do tempo de contato para os sistemas estudados, ambos em pH 4, o pH escolhido para todos os estudos de adsorção subsequentes.

Figura 26 - Análises da eficiência de remoção em pH 4 para os sistemas Rodamina 6G (a) e (b) Rodamina B com NPs de Fe_3O_4 e CoFe_2O_4 nos tempos de 30, 60, 90, 120 e 150 minutos, respectivamente.



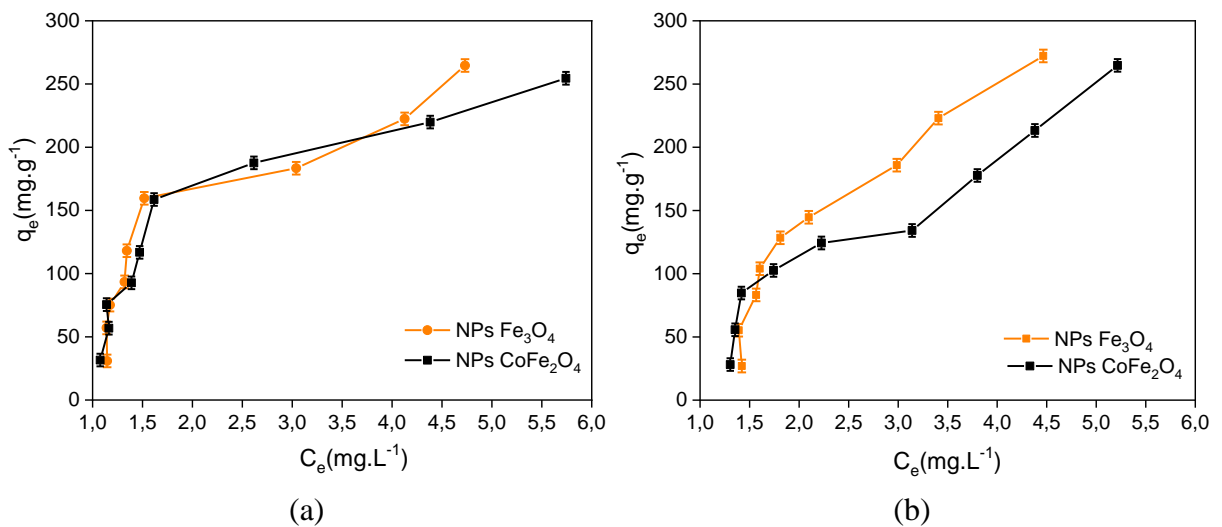
Fonte: Autora (2021).

Percebe-se que em todos os sistemas analisados a velocidade de remoção foi maior no início devido a maior área superficial disponível nos adsorventes, o que sugere que o adsorvente é eficiente, pois a remoção do adsorvato foi rápida e o equilíbrio foi alcançado em um período curto (CARVALHO *et al.*, 2010; FERNANDEZ *et al.*, 2014). Outros autores também relataram um comportamento semelhante na adsorção do corante Rodamina (WANG *et al.*, 2007; GAD *et al.*, 2009).

5.6.3 Em função da concentração das soluções de Rodaminas

As isotermas representam o equilíbrio da quantidade adsorvida de corante (Rodamina 6G e B nos adsorventes NPs de Fe_3O_4 e CoFe_2O_4) no tempo de contato de 30 min (tempo definido para o equilíbrio obtido nos ensaios cinéticos). Na Figura 27 são apresentados os gráficos das capacidades adsorptivas (q_e), em miligrama de corantes por grama de NPs, *versus* as concentrações das Rodaminas no equilíbrio (C_e). Quando o equilíbrio de adsorção é atingido, a saturação é observada a partir do tempo determinado no experimento do item anterior, obtém-se a concentração final de soluto em equilíbrio (C_e em mg.L^{-1}).

Figura 27 - Capacidade adsortiva para a Rodamina 6G (a), e Rodamina B (b), com as NPs de Fe_3O_4 e CoFe_2O_4 .



Fonte: Autora (2021).

Pode-se observar que as NPs de Fe_3O_4 adsorveram maior quantidade de Rodaminas 6G, Figura 27 (a) e Figura 27 (b), do que as NPs de CoFe_2O_4 . Esse comportamento é evidenciado para todos os sistemas, ao ver que as concentrações finais dos solutos foram menores quando se utilizaram as NPs Fe_3O_4 (AZEVEDO, 2015; CHANG *et al.*, 2011; FENG *et al.*, 2018).

Percebe-se que as concentrações das Rodaminas 6G são diretamente proporcionais às capacidades adsortivas (q_e), Figura 27 (a). Pode-se observar também pelo formato dos gráficos que os processos de adsorção seguem um perfil favorável o qual informa que a massa de adsorvato retida por unidade de massa das NPs de Fe_3O_4 e CoFe_2O_4 é alta para uma baixa concentração de equilíbrio de adsorvato na fase fluida. As curvas apresentam curvatura inicial com regiões favoráveis à adsorção (côncavas em relação ao eixo horizontal), e esse comportamento mostra uma afinidade relativamente alta entre o adsorvato e o adsorvente (ALVES, 2007). Para as NPs de Fe_3O_4 na concentração de $2,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, a capacidade adsortiva foi de $31,11 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, em $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ esse valor chegou a $266,27 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Para as NPs de CoFe_2O_4 os valores de q_e variaram de $31,69 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para $253,80 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

Analisando o sistema com a Rodamina B (Figura 27 (b)), observou-se um comportamento semelhante ao da Rodamina 6G em ambas nanopartículas sintetizadas, em que as concentrações das Rodaminas também demonstram ser diretamente proporcionais às capacidades adsortivas. Na concentração mais baixa de $2,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, a capacidade adsortiva foi de $27,37 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ e para $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, esse valor chegou $270,44 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para as NPs de Fe_3O_4 . Para as NPs de CoFe_2O_4 o valor de q_e para a concentração mais baixa foi de $27,85 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, e para a

concentração mais alta ocorreu uma diminuição no valor de q_e (263,26 mg.g^{-1}), quando comparado com as NPs de Fe_3O_4 . Nestes sistemas com as NPs de magnetita observou-se uma maior capacidade adsortiva que para as NPs de CoFe_2O_4 (266,27 mg.g^{-1}) *versus* 253,80 mg.g^{-1}) frente à Rodamina 6G e (270,44 mg.g^{-1} *versus* 263,26 mg.g^{-1}) frente à Rodamina B, respectivamente.

Diversos trabalhos analisaram a influência do pH na adsorção das Rodaminas e mostraram que a capacidade de adsorção aumentou com o aumento do pH. Resultado da característica catiônica das Rodaminas, que se apresentam carregadas positivamente devido à protonação de átomos de nitrogênio, e também em virtude das ligações de hidrogênio que podem ser formadas entre o adsorvente e o adsorvato. Em altas concentrações de hidrogênio livre, há competição entre o corante e os H^+ pelos sítios de adsorção, e neste trabalho os grupos sulfato do surfactante aniônico lauril (dodecil) sulfato de sódio ligaram-se fortemente à superfície das NPs e corantes mutuamente, fazendo com o pH da superfície requerida para o sistema fosse o ácido com a superfície positiva (SANTHI *et al.*, 2014). É claro a partir dos resultados que a adsorção de ambas as Rodaminas pelas NPs aumentaram no pH 4, devido a atração eletrostática dos grupos amins e iminas dos corantes carregados positivamente, com a superfície das NPs cobertas por grupos hidroxilas e grupos sulfatos do surfactante o que tornou o corante mais disponível para a adsorção (HAROON *et al.*, 2018).

Conforme relatam alguns trabalhos, como de Li *et al.* (2014) uma alta área superficial pode afetar, de forma significativa, o processo de adsorção visto que a eficiência do processo adsortivo está relacionada com a adsorção de moléculas dos adsorvatos na superfície do adsorvente. A presença de mesoporos é benéfica para o processo de adsorção, por comportar melhor moléculas grandes como as de corantes (LI *et al.*, 2014; MARTINEZ-BOUBETA *et al.*, 2019). De acordo com o trabalho de Damasceno (2019) as áreas superficiais das nanopartículas de magnetita estão em torno de $220,15 \pm 19,81 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para o modelo BET se classificando como um material mesoporoso por possuir poros de diâmetro entre 2-50 nm.

Altas razões superfície/volume são favoráveis à transferência de elétrons e os poros abertos para a superfície facilitam a adsorção (HAO *et al.*, 2012). Nos sistemas estudados sugere-se uma maior capacidade de adsorção na Rodamina 6G em NPs de Fe_3O_4 devido a uma maior área superficial disponível e interação com os grupos funcionais presentes na superfície do corante (imina-amina secundária) uma vez que as superfícies de ambas as NPs foram predominantemente de caráter ácido.

Ao comparar os dois corantes estudados, ambos apresentaram capacidade de adsorção satisfatórias. Possivelmente, pode-se atribuir a eficiência da adsorção a diversos fatores como a mudança do pH favorável para o sistema, grupos funcionais existentes nos corantes, nas NPs e surfactante serem atraídos eletrostaticamente e alta área superficial disponível em ambas as NPs (MALL *et al.*, 2006).

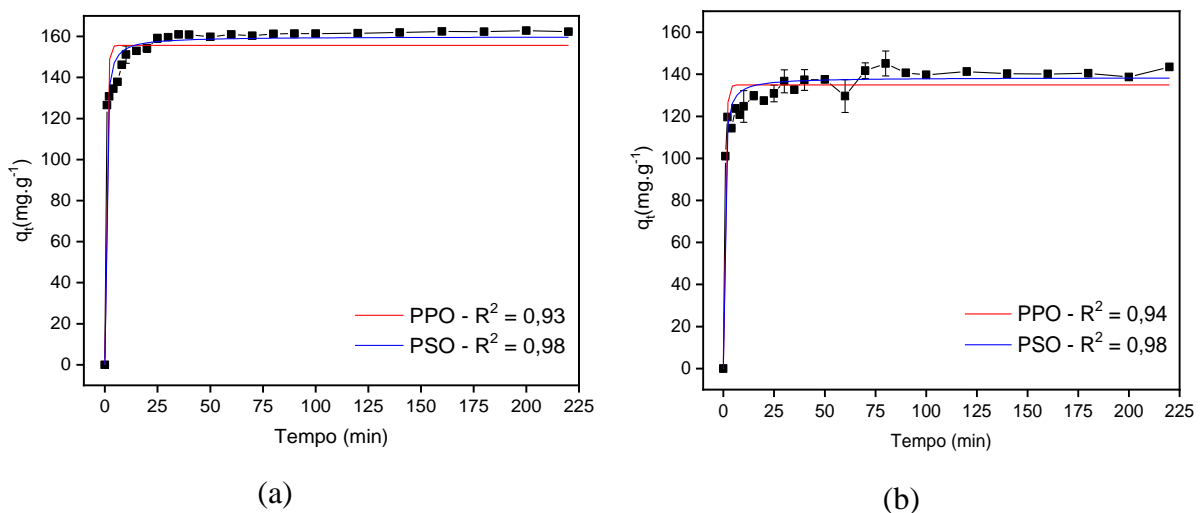
Os resultados demonstraram que quanto mais elevadas as concentrações dos corantes, maior será a capacidade adsortiva, essa constatação pode estar relacionada ao preenchimento da área superficial disponível e sítios ativos pelas moléculas do corante (JIWALAK *et al.*, 2010). Já para concentrações mais diluídas do corante (de 2,5 mg.L⁻¹ a 30,0 mg.L⁻¹), a concentração de equilíbrio se aproxima e a capacidade adsortiva do adsorvente não é bem explorada.

5.7 AVALIAÇÃO DOS MODELOS MATEMÁTICOS DE ADSORÇÃO

5.7.1 Cinética de adsorção

Pela cinética de adsorção é possível avaliar o processo adsortivo com a variação do tempo de contato adsorvente-adsorvato nos sistemas. Os perfis dos comportamentos cinéticos para as Rodaminas 6G e B frente às NPs de Fe₃O₄ são mostrados na Figura 28.

Figura 28 - Comportamento cinético para a Rodamina 6G (a), e Rodamina B(b) com as NPs de Fe₃O₄.



Fonte: Autora (2021).

Após 30 min o equilíbrio de adsorção foi alcançado em ambos os sistemas, obtendo-se o valor de q_t em torno de 160 mg.g⁻¹ para a Rodamina 6G e 146 mg.g⁻¹ para a Rodamina B frente às NPs de Fe₃O₄. Pode-se observar que a adsorção ocorreu mais rapidamente nos 2 minutos iniciais, e a capacidade adsortiva aumentou gradativamente com o tempo até atingir o

tempo de equilíbrio em 30 min, Figura 28. Esse tempo é necessário para que todos os sítios ativos disponíveis das NPs possam interagir com as moléculas do corante. Os sítios de adsorção vão sendo ocupados por essas moléculas, e conseqüentemente ocorre diminuição da velocidade de adsorção (BEZERRA *et al.*, 2016).

A estes dados experimentais, foram aplicados os modelos matemáticos de Pseudo Primeira Ordem (PPO) e Pseudo Segunda Ordem (PSO), e os resultados estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Modelagens cinéticas PPO e PSO para as Rodaminas 6G e B com NPs de Fe₃O₄.

Adsorvente /Corante	Isotermas	q ₁ (mg.g ⁻¹)	k ₁ (min ⁻¹)	q ₂ (mg.g ⁻¹)	k ₂ (g/mg min)	R ²
Rodamina 6G	PPO	155,63	1,41	-	-	0,93
	PSO	-	-	159,90	0,016	0,98
Rodamina B	PPO	134,92	1,26	-	-	0,94
	PSO	-	-	138,44	0,017	0,98

Fonte: Autora (2021).

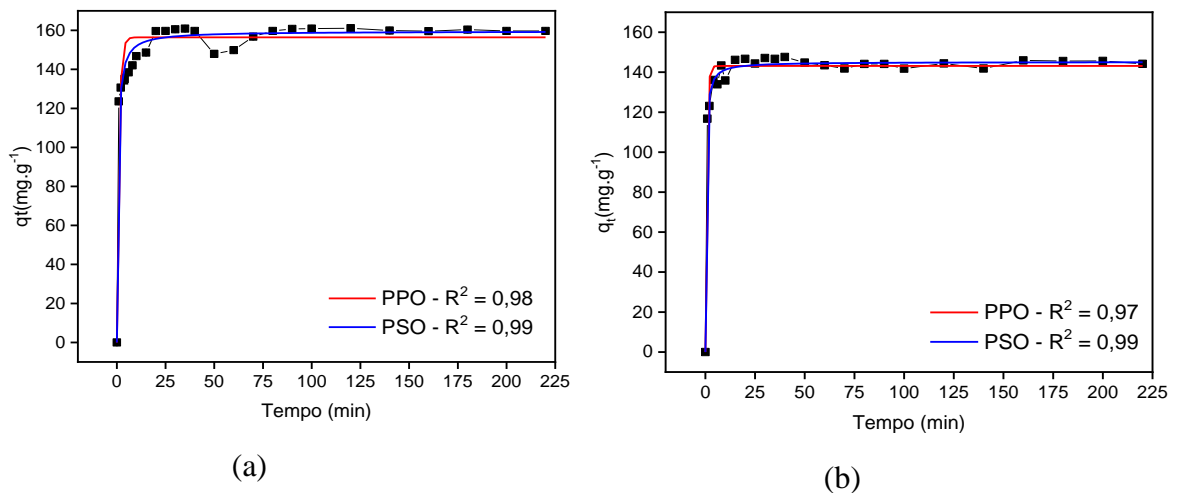
Através da modelagem de PPO para os sistemas Rodaminas 6G e B com as NPs de Fe₃O₄, obteve-se os valores dos coeficientes de correlação (R²) em torno de 93% e 94%, respectivamente. Na modelagem de PSO os valores de R² ficaram em torno de 98% para as duas Rodaminas frente às NPs de magnetita, sugerindo que a modelagem PSO foi a mais adequada nesses casos. Analisando agora os valores das constantes de velocidade, k₁ para o modelo PPO e k₂ para o de PSO, observa-se que na modelagem de PPO os valores de k₁ ficaram em torno de 1,41 e 1,26 min⁻¹ para as Rodaminas 6G e B com NPs de Fe₃O₄, respectivamente. Na modelagem de PSO os valores de k₂ encontrados ficaram em torno de 0,016 e 0,017g.mg⁻¹.min⁻¹ para as Rodaminas 6G e B com NPs de Fe₃O₄, respectivamente. Esses dados evidenciam que a modelagem de PSO de fato foi a que mais se ajustou aos dados experimentais obtidos, indicando que os sistemas obedecem a processos cinéticos de Pseudo Segunda Ordem. Esses são processos mais lentos que se caracterizam por envolver forças de ligação fortes através do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (BULUT *et al.*, 2008).

Analisando agora os valores de capacidade adsortiva no equilíbrio, q₁ para o modelo PPO e q₂ para o de PSO, observa-se que na modelagem de PPO os valores de q₁ ficaram em torno de 155,63 mg.g⁻¹ e 134,92 mg.g⁻¹ para as Rodaminas 6G e B com NPs de Fe₃O₄, respectivamente. Na modelagem de PSO os valores de q₂ encontrados foram maiores, ficando em torno de 159,90 mg.g⁻¹ e 138,44 mg.g⁻¹ para as Rodaminas 6G e B com NPs de magnetita,

respectivamente. Esses dados evidenciam que a modelagem de PSO de fato foi a que mais se ajustou aos dados experimentais obtidos.

Fazendo as mesmas análises agora para os sistemas Rodaminas 6G e B frente às NPs de CoFe_2O_4 , observa-se que após 30 min o equilíbrio de adsorção foi alcançado em ambos os sistemas. Os valores de q_t obtidos ficaram em torno de $160 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para a Rodamina 6G e $140 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para a Rodamina B. A adsorção mais uma vez ocorreu mais rapidamente nos primeiros minutos de contato entre o adsorvato e adsorvente. A capacidade adsortiva aumentou gradativamente com o tempo até atingir o tempo de equilíbrio em 30 min, Figura 29.

Figura 29 - Comportamento cinético para a Rodamina 6G (a), e Rodamina B (b) com as NPs CoFe_2O_4 .



Fonte: Autora (2021).

Para os sistemas Rodaminas 6G e B com as NPs de CoFe_2O_4 , aplicando o modelo de PPO obteve-se valores dos coeficientes de correlação (R^2) em torno de 97% e 98%, respectivamente. Na modelagem de PSO os valores de R^2 ficaram em torno de 99% para as duas Rodaminas frente às NPs de CoFe_2O_4 , sugerindo que a modelagem PSO foi também a mais adequada para estes sistemas. Os valores de capacidade adsortiva no equilíbrio na modelagem de PPO, os valores encontrados ficaram em torno de $156,40 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ e $143,11 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para as Rodaminas 6G e B, respectivamente, Tabela 10. Na modelagem de PSO os valores de q_2 foram maiores, ficando em torno de $159,50 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ e $145,15 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para as Rodaminas 6G e B com NPs de CoFe_2O_4 , respectivamente. A modelagem de PSO para estes sistemas também foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais.

Tabela 10 - Modelagens cinéticas PPO e PSO para as Rodaminas 6G e B com NPs de CoFe_2O_4 .

Adsorvente /Corante	Isotermas	q_1 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	k_1 (min^{-1})	q_2 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	k_2 ($\text{g}/\text{mg min}$)	R^2
Rodamina 6G	PPO	156,40	0,90	-	-	0,98
	PSO	-	-	159,51	0,013	0,99
Rodamina B	PPO	143,11	1,48	-	-	0,97
	PSO	-	-	145,15	0,025	0,99

Fonte: Autora (2021).

Conclui-se que a modelagem PSO é a mais adequada em ambos os sistemas, que tem como característica um mecanismo de adsorção por ligações químicas, covalentes ou iônicas (OLIVEIRA, 2011). As adsorções de corantes em geral obedecem a processos cinéticos de Pseudo Segunda Ordem que são processos mais lentos, quando comparados aos de PPO (MARCO, 2015).

Outro fator importante foi o valor de k_1 para os dois corantes, indicando que o equilíbrio foi alcançado rapidamente com k_1 de $0,90 \text{ min}^{-1}$ e $1,48 \text{ min}^{-1}$ para a Rodamina 6G e B respectivamente. Segundo Marco (2015), a constante k_1 descreve a velocidade com que o equilíbrio é atingido, ou seja, quanto maiores forem os valores de k_1 , mais rapidamente será alcançado.

O ajuste satisfatório ao modelo de PSO revela que a etapa que controla a cinética total do processo adsorptivo dos corantes Rodaminas pelas NPs de Fe_3O_4 e CoFe_2O_4 é a taxa de interações eletrostáticas existentes nos sítios ativos entre adsorvente-adsorvato. O que implica dizer que o mecanismo de adsorção é descrito como quimissorção, envolvendo forças covalentes por meio do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (BULUT *et al.*, 2008). Além disso, considerando os valores de $k_2 = 0,013$ e $0,025 \text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, para os corantes Rodamina 6G e B denota-se que o processo de adsorção é lento, e o equilíbrio não é atingido de forma rápida, conforme explica Marco (2015).

5.7.2 Equilíbrio de adsorção

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas, segundo Volesky (2004), essas expressam a relação entre a quantidade do corante que é adsorvido por unidade de massa do adsorvente e a concentração do corante em solução no equilíbrio a uma determinada temperatura. Para este estudo foram obtidas as isotermas de adsorção para os sistemas Rodaminas 6G e B com as NPs de Fe_3O_4 e CoFe_2O_4 , aplicando as Equações (5, 7 e 8) de Langmuir, Freundlich e Temkin, respectivamente, para modelagem dos dados experimentais.

Na Tabela 11 estão apresentados os valores dos parâmetros obtidos após os ajustes dos dados experimentais aos modelos de isothermas para a adsorção da Rodamina 6G com NPs de Fe_3O_4 e CoFe_2O_4 nas temperaturas de 301, 311 e 321 K.

Tabela 11 - Constantes obtidas para as modelagens de isothermas de Langmuir, Freundlich e Temkin na adsorção da Rodamina 6G por NPs de Fe_3O_4 e CoFe_2O_4 nas temperaturas de 301, 311 e 321 K.

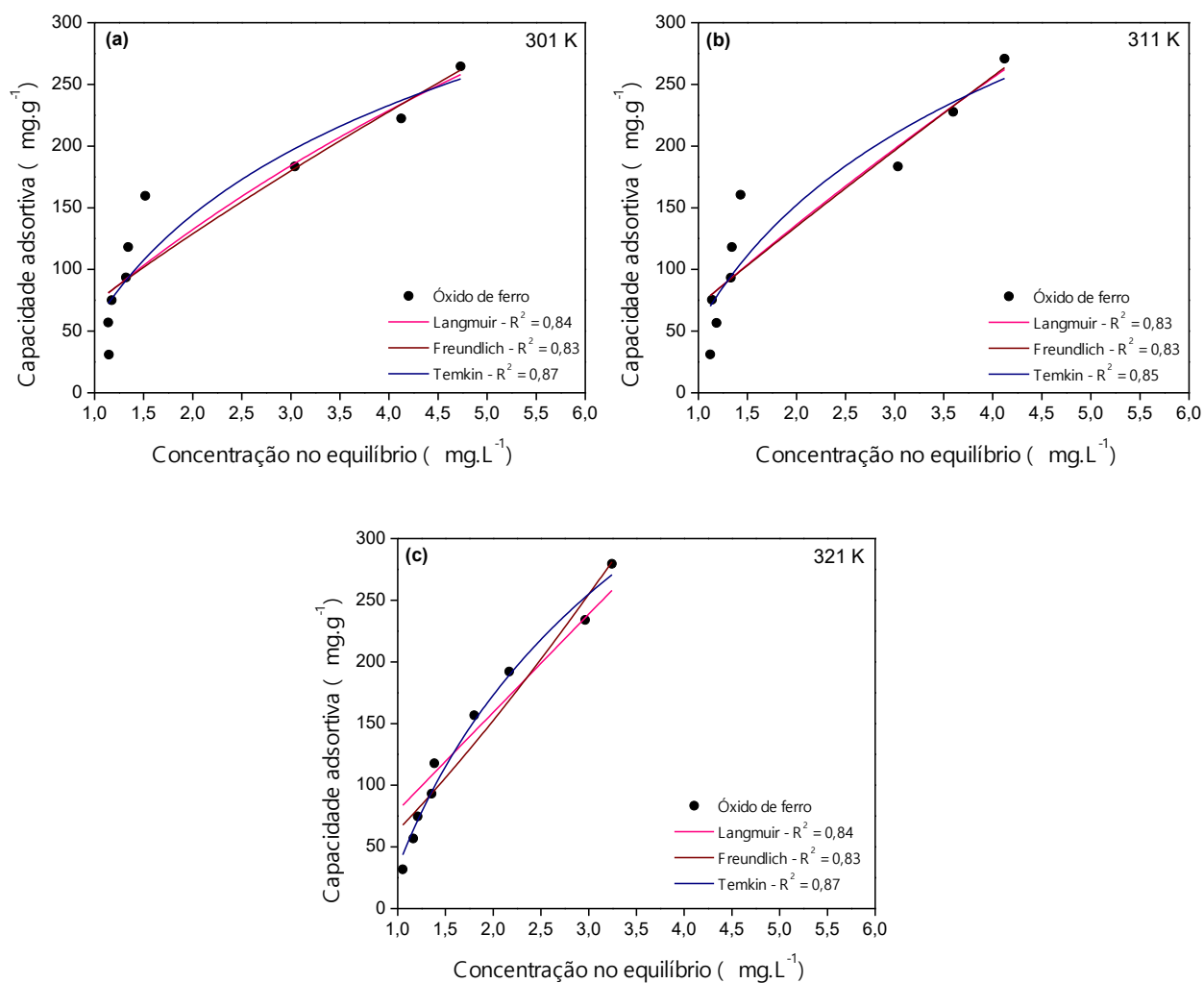
Rodamina 6G	Langmuir			Freundlich			Temkin			
	$q_{\text{máx}}$ (mg.g ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)	R^2	K_F (mg.g ⁻¹)	n (u.a.)	R^2	B (j. mol ⁻¹)	K_T (L/g)	R^2	
Fe_3O_4	301 K	845,66	0,09	0,84	72,88	1,22	0,83	127,96	1,54	0,87
	311 K	2026,24	0,04	0,83	70,85	1,08	0,83	141,99	1,46	0,85
	321 K	$5,43 \times 10^6$	$1,4 \times 10^{-5}$	0,84	63,49	0,79	0,83	201,77	1,18	0,87
CoFe_2O_4	301 K	548,09	0,16	0,84	77,47	1,40	0,82	118,97	1,61	0,90
	311 K	1511,28	0,05	0,88	71,64	1,10	0,87	146,81	1,41	0,93
	321 K	$5,44 \times 10^6$	$1,5 \times 10^{-5}$	0,85	65,39	0,78	0,90	194,35	1,26	0,92

Fonte: Autora (2021).

Os valores mais altos dos coeficientes de correlação (R^2) nas temperaturas de 301 e 311 K para a Rodamina 6G com NPs de Fe_3O_4 , foram obtidos pela modelagem da isoterma de Temkin, e ficaram em torno de 87% e 85%, respectivamente. Para a temperatura de 321 K o valor de R^2 foi 87% para o modelo de Temkin e cerca de 84% e 83% para os modelos de Langmuir e Freundlich, respectivamente. Para o sistema Rodamina 6G com NPs de CoFe_2O_4 o modelo de Temkin foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais nas três temperaturas estudadas, fornecendo uma correlação em torno de 90 a 93%. Nos outros modelos estudados os valores de R^2 foram menores.

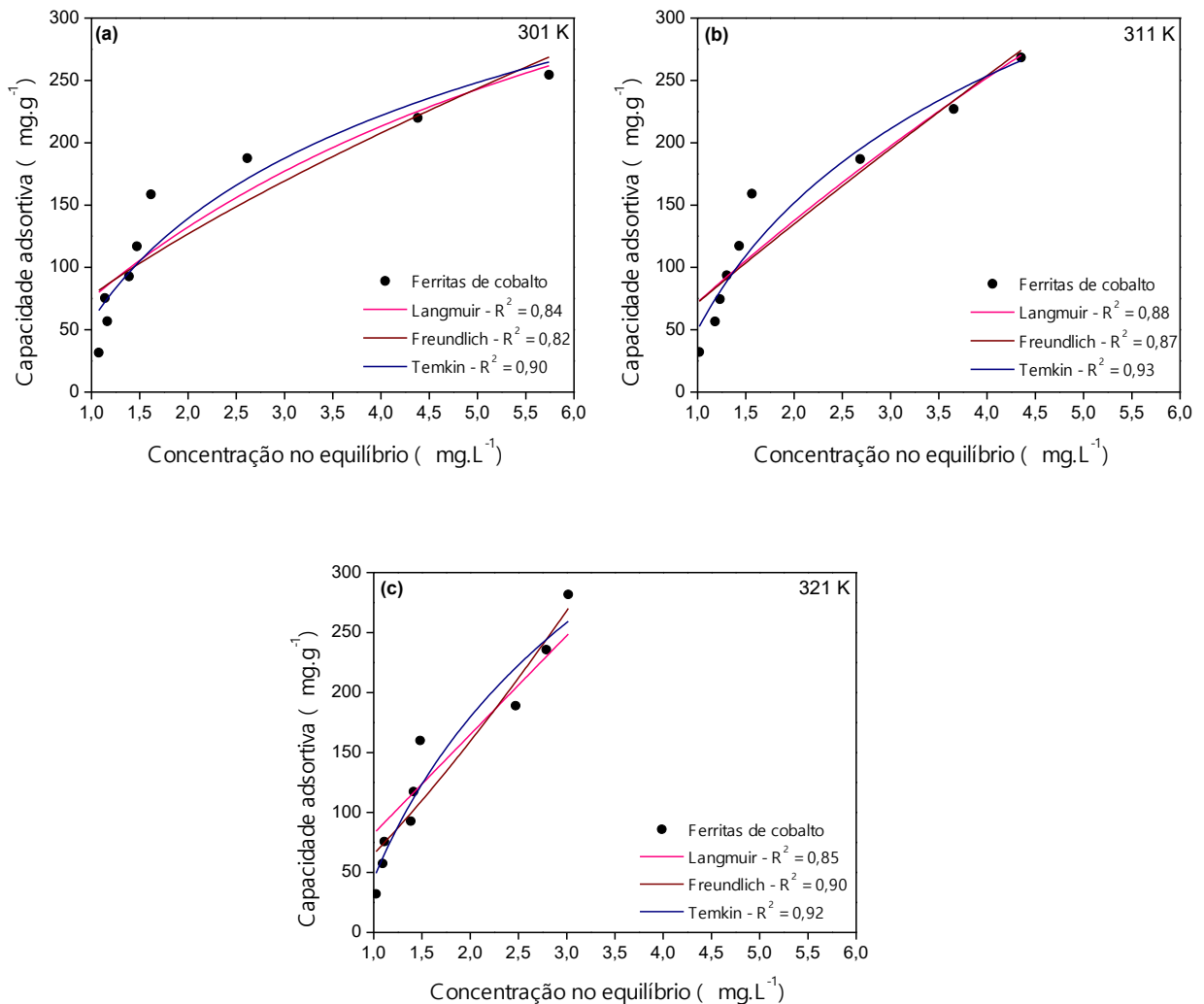
As curvas obtidas pelas modelagens são mostradas nas Figuras 30 para a Rodamina 6G com as NPs Fe_3O_4 e na Figura 31 com as NPs CoFe_2O_4 , para 301 K (a), 311 K (b) e 321 K (c), respectivamente.

Figura 30 - Curvas isotérmicas para adsorção da Rodamina 6G, pelas NPs Fe_3O_4 em (a) 301 K, (b) 311 K e (c) 321 K.



Fonte: Autora (2021).

Figura 31 - Curvas isotérmicas para adsorção da Rodamina 6G, pelas NPs CoFe_2O_4 em (a) 301 K, (b) 311 K e (c) 321 K.



Fonte: Autora (2021).

As Figuras 30 (a) - (b) e 31 (a) - (b) mostram isothermas do tipo L ou seja, favoráveis sugerindo que existe alta afinidade entre adsorvente-adsorvato em baixas concentrações, ou seja, à medida que ocorre o aumento na concentração da solução de adsorvato, a disponibilidade dos sítios de adsorção diminui (OLIVEIRA, 2013)

Já as Figuras 30 (c) e 31 (c) a isoterma é do tipo C ou seja linear, que sugere que a massa das NPs de Fe_3O_4 e CoFe_2O_4 retida por unidade de massa dos corantes Rodamina 6G e B é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida (PORPINO, 2009).

O modelo de equilíbrio que se ajustou satisfatoriamente aos dados experimentais foi o modelo de Temkin em ambas as NPs no corante Rodamina 6G. De acordo com Foo e Hameed (2010) o calor envolvido na adsorção do conjunto de moléculas que envolvem o adsorvente diminui linearmente e não de forma logarítmica em função do recobrimento. A justificativa

deste processo são as interações adsorvente-adsorvato e a adsorção é descrita por uma distribuição uniforme de energia.

A constante de Temkin relacionada ao calor de adsorção é definida pelo B, no sistema de maior R² (0,87) em 301 K e 321 K para as NPs de Fe₃O₄, mostram o valor de B=127,96 *versus* 201,77 J.mol⁻¹, e 1,54 *versus* 1,18 L.g⁻¹ para a constante K_T (constante de isoterma de Temkin relacionada a energia máxima de ligação) indicando que o aumento de temperatura tem influência na adsorção eficiente da Rodamina 6G, Equação 11. Nesse caso estudado o calor de adsorção K_T aumentou em função da temperatura indicando que as NPs não estavam totalmente recobertas pelo corante Rodamina (TEMKIN, 1940).

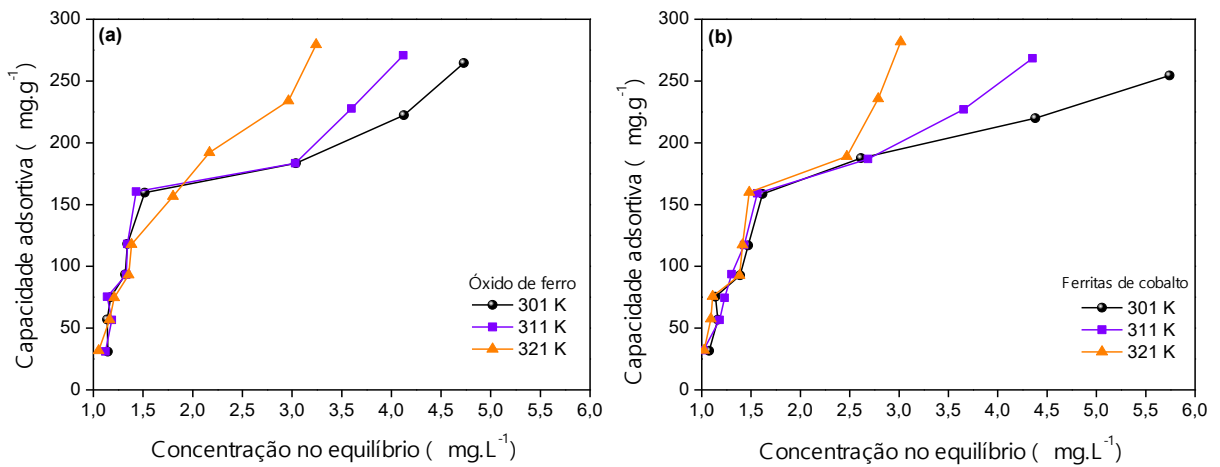
$$B = \frac{RT}{b_t} \quad (\text{Equação 11})$$

em que: B é a constante de Temkin, R é a constante universal dos gases (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹), T é a temperatura em Kelvin (298 K) e o parâmetro b_t (em J.mol⁻¹) é a constante de energia de Temkin.

Para as NPs de CoFe₂O₄ os valores de (B) obtidos pela modelagem de Temkin, foram de 118,97, 146,81 e 194,35 J.mol⁻¹ para as temperaturas de 301 K, 311 K e 321 K, respectivamente, Tabela 12. Os valores de K_T foram 1,61, 1,41 e 1,26 L.mg⁻¹ sugerindo que nos processos de adsorção o modelo assume que o calor de adsorção (função da temperatura) de todas as moléculas da camada diminuiria linearmente com a variação na temperatura. O que impactaria nos valores das constantes B e K_T essenciais para a descrição do modelo (DADA *et al.*, 2012). Nesse sistema o valor de R² variou de 90 a 93% nas respectivas temperaturas, confirmando esse modelo como o mais adequado para as NPs de ferritas de cobalto.

Pelo estudo comparativo da capacidade de adsorção máxima Figura 32, é possível observar que os valores da capacidade adsorptiva para a Rodamina 6G em NPs de Fe₃O₄ e CoFe₂O₄, apresentaram valores máximos para a adsorção em 321 K com resultado de 279,51 mg.g⁻¹ e 281,78 mg.g⁻¹ e na temperatura 301 K de 264,64 mg.g⁻¹ e 254,53 mg.g⁻¹, respectivamente. Mostrando que a Rodamina 6G apresenta resultados mais eficientes na adsorção de massa de corante por massa de NPs de Fe₃O₄ no modelo de Temkin.

Figura 32 - Comparativo entre as isotermas de adsorção da Rodamina 6G pelas (a) NPs Fe_3O_4 e (b) CoFe_2O_4 a 301 K, 311 K e 321 K.



Fonte: Autora (2021).

Para as NPs de Fe_3O_4 na adsorção da Rodamina B os maiores valores de R^2 foram obtidos pela modelagem de Temkin, em torno de 94 a 95%, evidenciando o melhor ajuste. Nas modelagens de Langmuir e Freundlich os valores obtidos de R^2 ficaram em torno de 86 a 88% e 88 a 89%, respectivamente. Os valores obtidos de B e K_T em 301 K, 311 K e 321 K para o modelo Temkin, B foram de 184,30 mg.g⁻¹, 192,56 mg.g⁻¹ e 199,58 mg.g⁻¹ e K_T 0,99 J.mol⁻¹, 1,02 J.mol⁻¹ e 1,03 J.mol⁻¹, respectivamente. Sugerindo que para esse sistema os valores do calor de adsorção aumentam na mesma proporção que a constante K_T relacionada a energia máxima de ligação.

Para as NPs de CoFe_2O_4 adsorvendo a Rodamina B os valores de R^2 para os três modelos ficaram entre 91 e 93%. Analisando os dados apresentados na Tabela 12, pode se sugerir que os modelos de Langmuir e Freundlich mostraram um ajuste relativamente melhor que o de Temkin para o sistema Rodamina B–NPs de CoFe_2O_4 , nas três temperaturas estudadas indicando que ocorre adsorção multicamada (Freundlich) e monocamada (Langmuir) simultaneamente.

Tabela 12 - Constantes obtidas para as modelagens de isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin na adsorção da Rodamina B por NPs de Fe₃O₄ e CoFe₂O₄ nas temperaturas de 301, 311 e 321 K.

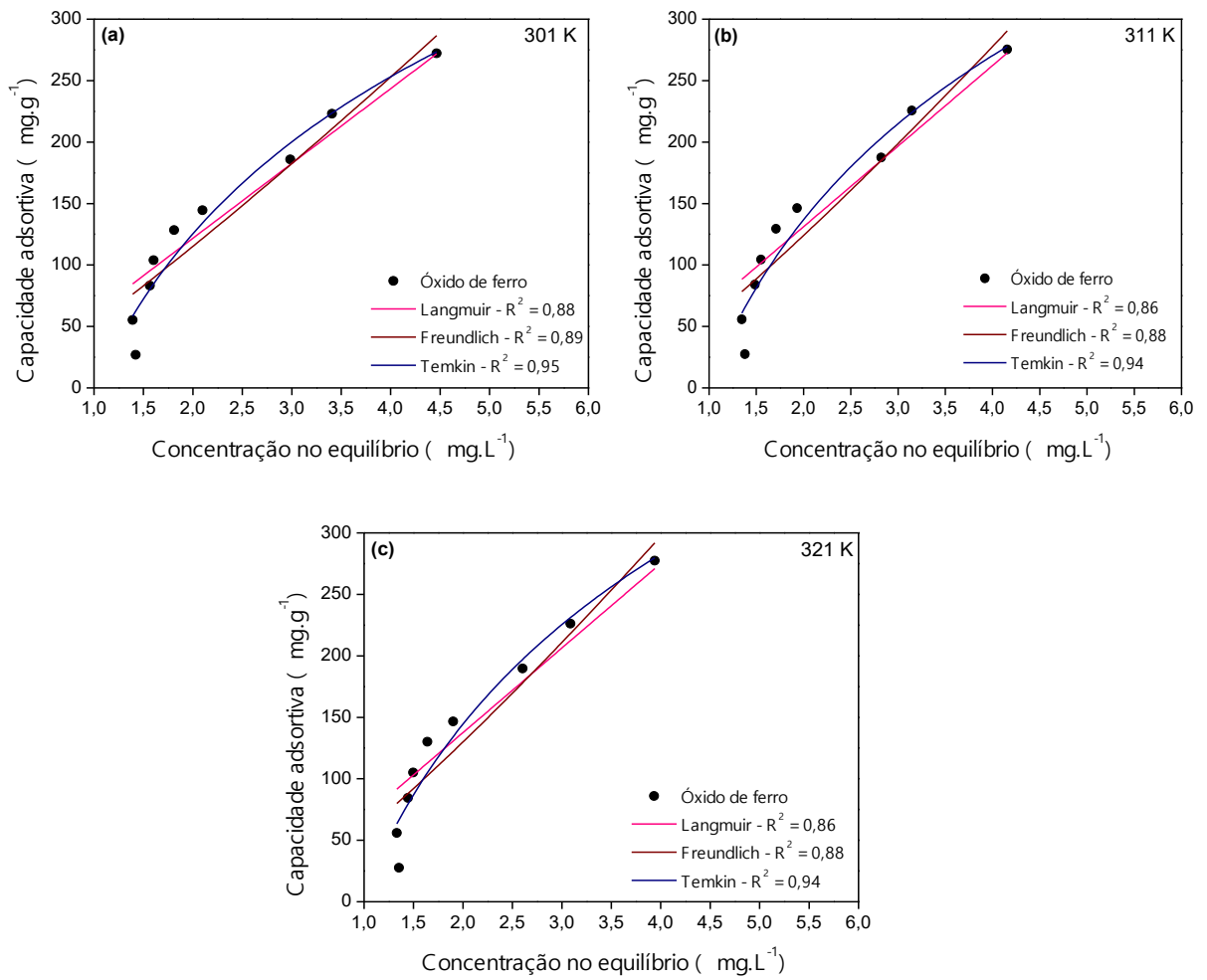
Rodamina B		Langmuir			Freundlich			Temkin		
		q _{máx} (mg.g ⁻¹)	K _L (L.mg ⁻¹)	R ²	K _F (mg.g ⁻¹)	n(u.a.)	R ²	B(J.mol ⁻¹)	K _T (L/g)	R ²
Fe ₃ O ₄	301 K	7,48x10 ⁵	8,1x10 ⁻⁵	0,88	52,43	0,88	0,89	184,30	0,99	0,95
	311 K	3,70x10 ⁶	1,7x10 ⁻⁵	0,86	55,39	0,86	0,88	192,56	1,02	0,94
	321 K	4,29x10 ⁶	1,6x10 ⁻⁵	0,86	56,78	0,84	0,88	199,58	1,03	0,94
CoFe ₂ O ₄	301 K	1,43x10 ⁶	3,4x10 ⁻⁵	0,93	45,80	0,96	0,93	135,18	1,10	0,91
	311 K	1,28x10 ⁶	4,0x10 ⁻⁵	0,93	49,00	0,96	0,93	139,67	1,13	0,92
	321 K	3,47x10 ⁵	1,5x10 ⁻⁴	0,91	54,14	0,99	0,91	140,63	1,20	0,91

Fonte: Autora (2021).

O valor de R_L para todos os sistemas estudados ficou em torno de 0,99 indicando que o método de adsorção é favorável para a isoterma de adsorção de Langmuir. Os valores de 1/n do modelo de Freundlich podem demonstrar a viabilidade da adsorção (SANTHOSH *et al.*, 2016). Para as NPs de Fe₃O₄ os valores de 1/n ficaram entre 1,01 e 1,04 e para as NPs de CoFe₂O₄ entre 1,13-1,16 resultados de 1/n > 1 indicando o potencial do adsorvente para soluções de alta concentração (YAN *et al.*, 2012).

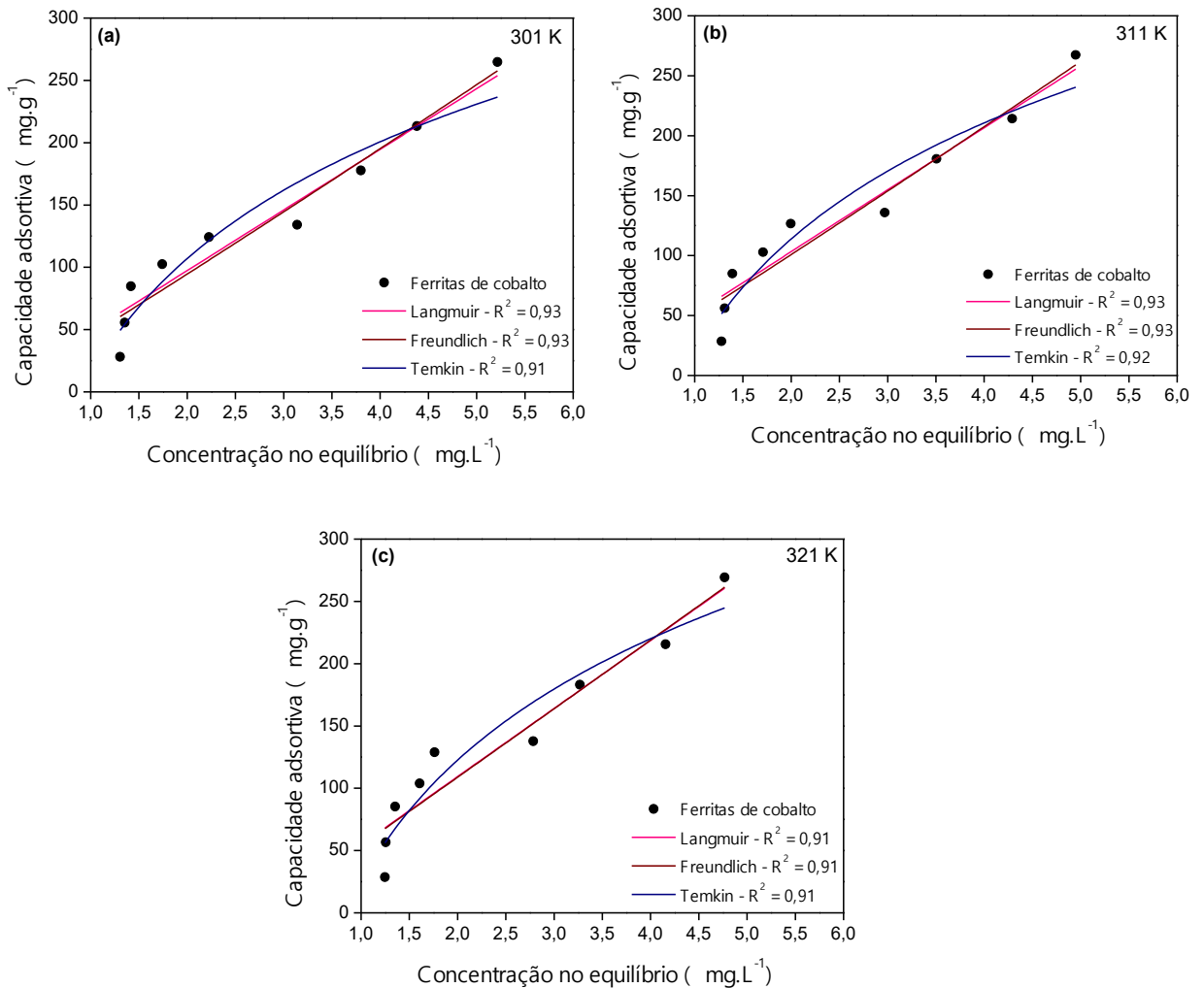
As curvas obtidas pelas modelagens para os sistemas Rodamina B com NPs Fe₃O₄ e CoFe₂O₄, são mostradas na Figuras 33 e 34, para 301 K (a), 311 K (b) e 321 K (c), respectivamente. Observa-se de forma geral que em ambos os adsorventes a capacidade adsorptiva aumenta com o aumento da concentração no equilíbrio. Em temperaturas mais altas é possível ver que esse crescimento é mais acentuado quando o adsorvente é a NP de Fe₃O₄, o que leva a crer que estas nanopartículas adsorvem de forma mais eficiente a Rodamina B nas condições estudadas.

Figura 33 - Curvas isotérmicas para adsorção da Rodamina B, pelas NPs de Fe_3O_4 em (a) 301 K, (b) 311 K e (c) 321 K.



Fonte: Autora (2021).

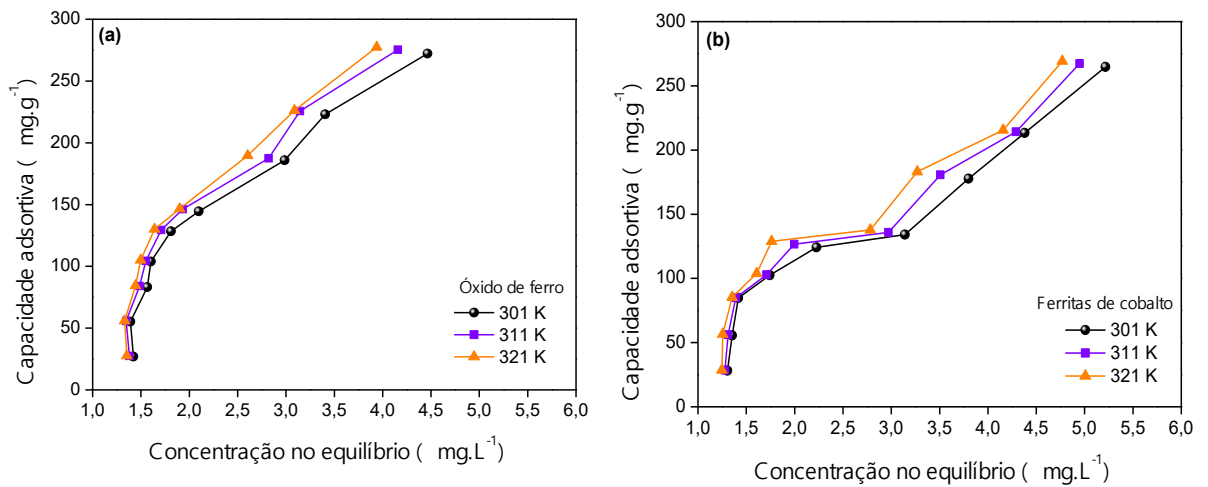
Figura 34 - Curvas isotérmicas para adsorção da Rodamina B, pelas NPs CoFe_2O_4 em (a) 301 K, (b) 311 K e (c) 321 K.



Fonte: Autora (2021).

Pelo estudo comparativo da capacidade de adsorção máxima, Figura 35, é possível observar que os valores da capacidade adsortiva para a Rodamina B nas NPs de Fe_3O_4 foram melhores que nas NPs de CoFe_2O_4 , em todas as temperaturas estudadas. Para as NPs de Fe_3O_4 as capacidades adsortivas ficaram em torno de 271,86, 273,77 e 276,64 mg.g^{-1} nas temperaturas de 301 K, 311 K e 321 K, respectivamente. Para as NPs de CoFe_2O_4 as capacidades adsortivas ficaram em torno de 265,26, 267,17 e 269,08 mg.g^{-1} nas temperaturas de 301 K, 311 K e 321 K, respectivamente. Com esses dados é possível concluir que as NPs de Fe_3O_4 se mostraram mais eficientes que as de CoFe_2O_4 quando adsorvendo a Rodamina B.

Figura 35 - Comparativo entre as isotermas de adsorção da Rodamina B pelas(a) NPs Fe_3O_4 e (b) CoFe_2O_4 a 301 K, 311 K e 321 K.



Fonte: Autora (2021).

Os maiores valores de capacidade adsorptiva da Rodamina B nas duas NPs foram observados em temperaturas mais altas mostrando que com o aumento da temperatura há um aumento na velocidade de difusão das moléculas de soluto e como consequência da diminuição da viscosidade da solução. O aumento da temperatura favorece o aumento na difusão das moléculas na camada periférica externa e nos poros internos das partículas do adsorvente. Dessa forma, uma mudança na temperatura provoca uma alteração na capacidade de adsorção de um adsorvente por um adsorvato (ADAMSON *et al.*, 1997; HUNTER, 1993). Há casos relatados no processo de adsorção em que o aumento da temperatura propicie um aumento na adsorção da espécie em solução aquosa, é comum para íons metálicos (Fe^{2+} , Fe^{3+} e Co^{2+}) utilizados neste trabalho, onde o inchaço dos poros do material propicia um acréscimo do número de sítios disponíveis, aumentando assim a quantidade de espécies adsorvidas (KARTHIKEYAN *et al.*, 2004; KRISHNAN *et al.*, 2002).

6 CONCLUSÕES

As nanopartículas de Fe_3O_4 e CoFe_2O_4 foram sintetizadas com sucesso e suas propriedades magnéticas foram observadas pela atração de ambas por um campo magnético externo.

Por DRX essas NPs foram caracterizadas e indexadas como a fase cúbica da magnetita e fase cúbica da ferrita de cobalto e cartas (COD 96-900-5840) e (COD 96-591-0064), respectivamente. Os tamanhos médios de cristalitos para ambas as NPs foram calculados, encontrando-se tamanhos de 46,3 e 20,8 nm para as NPs de Fe_3O_4 e CoFe_2O_4 , respectivamente.

Imagens por microscopia eletrônica de varredura foram obtidas para as nanopartículas, nas quais observou-se que ambas possuem morfologia esférica são polidispersas, formam aglomerados e com diâmetros de partículas estimados em $51,0 \pm 5,0$ e $57,0 \pm 4,7$ nm para as NPs de Fe_3O_4 e CoFe_2O_4 , respectivamente.

Os pHs nos pontos de carga zero para as nanopartículas foram determinados, obtendo-se 6,46 para a magnetita e 7,16 para a ferrita de cobalto. Em pHs abaixo do pH_{PCZ} as superfícies das duas nanopartículas se apresentaram carregadas positivamente e em pHs acima de pH_{PCZ} cargas negativas superficiais predominarão.

Os corantes estudados da família das Rodaminas foram caracterizados por espectroscopia na região do visível, onde obteve-se os comprimentos de ondas máximos de 526 nm para a Rodamina 6G e 554 nm para a Rodamina B.

Um estudo de estabilidade desses corantes em função do pH do meio foi feito e observou-se que em pHs variando de 2 a 11, ambas as Rodaminas são estáveis, uma vez que não se observou degradação das mesmas. Além disso, nenhum deslocamento de comprimento de onda máximo de absorção foi observado, evidenciando que os corantes não mudam de cor na faixa de pH estudada.

Curvas de calibração para as duas Rodaminas foram construídas com as variações de concentrações *versus* as absorbâncias na região do visível. Os sistemas mostraram perfis lineares evidenciando a obediência à Lei de Lambert-Beer e com equações das retas obtidas as concentrações das Rodaminas e qualquer ponto avaliado puderam ser calculadas.

As adsorções das Rodaminas 6G e B frente às NPs de Fe_3O_4 e CoFe_2O_4 foram avaliadas em função do pH 4, tempo de equilíbrio obtido no estudo cinético foi de 30 min para os sistemas analisados e concentração variando de 2,5–30 mg.L^{-1} .

Com relação à cinética e ao equilíbrio de adsorção, os dados experimentais melhor se ajustaram, respectivamente, aos modelos de pseudo-segunda ordem para ambos os corantes e a isoterma de Temkin para os sistemas Rodamina 6G-NPs de Fe_3O_4 , Rodamina 6G-NPs de CoFe_2O_4 , Rodamina B-NPs de Fe_3O_4 sugerindo a influência do calor envolvido na adsorção através de uma distribuição uniforme de energia e interações adsorvato-adsorvato.

O sistema Rodamina B-NPs de CoFe_2O_4 os modelos de Langmuir e Freundlich mostraram um ajuste melhor indicando que o processo de adsorção ocorreu em monocamadas e multicamadas. Os valores máximos da capacidade de adsorção para a Rodamina 6G em NPs de Fe_3O_4 e CoFe_2O_4 foram observados em 321 K, correspondendo a 279,51 mg.g^{-1} e 281,78 mg.g^{-1} . Para a Rodamina B os valores máximos da capacidade de adsorção também ocorreram em 321 K com 276,64 mg.g^{-1} em NPs de Fe_3O_4 e 269,08 mg.g^{-1} para as NPs de CoFe_2O_4 comprovando que os adsorventes e as condições experimentais deste estudo, são ótimas opções para adsorver estes corantes.

Concluiu-se que as NPs sintetizadas podem ser eficientemente aplicadas como material adsorvente na remediação de solução aquosa de efluentes industriais contendo corantes Rodaminas devido ao seu forte desempenho magnético o que traz benefícios como recuperação do material e posterior utilização, facilidade de dispersão em meios aquosos, estabilidade, biocompatibilidade e biodegradabilidade

7 PERSPECTIVAS

- Estudar as propriedades magnéticas das NPs sintetizadas através de medidas de magnetometria;
- Efetuar análises de Espectroscopia por Dispersão de Energia para mapear e identificar o Ferro e o Cobalto nas NPs sintetizadas;
- Utilizar efluente real e comparar os resultados com o efluente sintético para possíveis aplicações industriais;
- Analisar a influência de outros surfactantes na remoção dos corantes;
- Avaliar a possibilidade de regeneração do adsorvente realizando ciclos de dessorção e adsorção dos corantes a fim de se considerar o reuso e viabilidade econômica deste material;
- Utilizar as nanopartículas sintetizadas para a adsorver outros tipos de contaminantes como: efluentes com metais, fármacos e corantes aniônicos;
- Realizar a caracterização textural: área superficial, porosidade e volume dos poros das nanopartículas sintetizadas para compreender seu efeito na adsorção;
- Continuar com os estudos termodinâmicos de adsorção.

REFERÊNCIAS

- ADAMSON, A. W. & Gast, A. P. **Physical chemistry of surfaces**. 6th edition. New York: A Wiley Interscience Publication. 784p, 1997.
- AJROUDI, L.; MLIKI, N.; BESSAIS, L.; MADIGOU, V.; VILLAIN, S. & LEROUX, C. Magnetic, electric and thermal properties of cobalt ferrite nanoparticles. **Materials Research Bulletin**, v. 59, p. 49-58, 2014.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.06.029>.
Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540814003511>. Acesso em: 09 de jan.2021.
- AKBARI-JONOUSH, Z.; NASERI, S.; FARZADKIA, M., MOHAJERANI, H. R.; SHIRZAD-SIBONI, M. & YANG, J. K. Application of C₁₄/SiO₂-Magnetita and AC-Magnetita nanocomposite for U (VI) removal. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 47, p. 22519-22532, 2016.
DOI: <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1129509>.
Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19443994.2015.1129509>. Acesso em: 04 de dez.2020.
- ALCÂNTARA, R. R. **Síntese, caracterização, de nanomaterial zeolítico de cinzas de carvão organomodificado e aplicação como adsorvente na remediação de água contaminada por Rodamina B e Azul Direto 71**. 2016. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear-Materiais). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.
DOI: 10.11606/D.85.2017.tde-30112016-130905.
Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-30112016-130905/pt-br.php>. Acesso em: 20 de fev.2021.
- AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 927-935, 2000.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00200-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00200-6).
Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135499002006>. Acesso em: 16 de nov.2020.
- ALI, A. S.; NOMURA, K.; HOMONNAY, Z.; KUZMANN, E.; SCRIMSHIRE, A.; BINGHAM, P. A.; & KUBUKI, S. The relationship between local structure and photo-Fenton catalytic ability of glasses and glass-ceramics prepared from Japanese slag. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 322, n. 2, p. 751-761, 2019.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s10967-019-06726-z>.
Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10967-019-06726-z>. Acesso em: 29 de jan.2021.
- ALMEIDA, M. K. **Fotocatálise heterogênea aplicada na degradação do corante rodamina-B utilizando nanopartículas de dióxido de titânio**. 2011. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) – Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2011.
Disponível em: http://www.cpgcm.univasf.edu.br/adm/docs/keyte%20nayara_%20dissertacao%20de%20mestrado_%20ciencia%20dos%20materiaisS.PDF. Acesso em: 17 de nov.2020.
- ANDRES, L. F. **A gestão Ambiental em Indústrias do Vale do Taquari: Vantagens com o uso das técnicas de produção mais limpa**. Dissertação (Mestrado em Administração). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Administração, Porto Alegre, 2011. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/2132>. Acesso em: 28 de ago.2021.
- ALSALKA, Y.; GRANONE, L. I.; RAMADAN, W.; HAKKI, A.; DILLERT, R. & BAHNEMANN, D. Applied Catalysis B: Environmental Iron-based photocatalytic and photoelectrocatalytic nano-structures: Facts, perspectives, and expectations. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 244, p. 1065–1095, 2019.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.12.014>.
Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337318311676>. Acesso em: 09 de maio.2021.

- ALVES, A. C. M. **Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado**. 2007. Dissertação (mestrado em Engenharia: Recursos Hídricos e saneamento) - Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2007.
Disponível em: <http://www.repositorio.ufal.br/jspui/handle/riufal/415>. Acesso em: 13 de mar.2021.
- ALVES, T. M. M. T. **Síntese e caracterização de nanopartículas de óxidos de ferro para aplicações biomédicas**. 2007. 99 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin, Campinas, São Paulo.
Disponível em: <http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/278299>. Acesso em: 09 de out. 2021.
- ANTONIO, S. G. **Aplicação do Método de Rietveld em caracterização estrutural e nanoestrutural do espinélio Ni- δ Co δ Fe $_2$ O $_4$ preparado por reação de combustão**. 2006. Dissertação (mestrado), Programa de Pós-Graduação Institucional em Ciência e Tecnologia de Materiais - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências de Bauru, 2006.
Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/88466>. Acesso em: 27 de set.2020.
- ANTONIASSI, J. L. **A difração de raios X com o método de Rietveld aplicada a bauxitas de Porto Trombetas, PA**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) - Escola Politécnica, University of São Paulo, São Paulo, 2010.
DOI:10.11606/D.3.2010.tde-23112010-090249.
Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3134/tde-23112010-090249/en.php>. Acesso em: 09 de out. 2021.
- ARAÚJO, A. C. V de.; DE OLIVEIRA, R. J., JÚNIOR, S. A.; RODRIGUES, A. R.; MACHADO, F. L. A.; CABRAL, F. A. O. & DE AZEVEDO, W. M. Synthesis, characterization and magnetic properties of polyaniline-magnetite nanocomposites. **Synthetic Metals**, v. 160, n. 7-8, p. 685-690, 2010.
DOI:<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2010.01.002>. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677910000135>. Acesso em: 19 de out.2020.
- ARBELOA, I. L. Dimeric and trimeric states of the fluorescein dianion. Part 1. —Molecular structures. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics**, v. 77, n. 10, p. 1725-1733, 1981.
DOI: <https://doi.org/10.1039/F29817701735>.
Disponível em:<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1981/F2/F29817701735>. Acesso em: 23 de nov.2020.
- ARCOUMANIS, C.; MCGUIRK, J.; PALMA, J. On the use of fluorescent dyes for concentration measurements in water flows. **Experiments in Fluids**, v. 10, n. 2, p. 177-180, 1990.
DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00215028>.
Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00215028#citeas>. Acesso em: 30 de mar.2021.
- AYAWEI, N.; EBELEGI, A. N.; WANKASI, D. Modelling and interpretation of adsorption isotherms. **Journal of chemistry**, v. 2017, 2017.
DOI:<https://doi.org/10.1155/2017/3039817>.
Disponível em: <https://www.hindawi.com/journals/jchem/2017/3039817/>. Acesso em: 30 de jan.2021.
- AZEVEDO, L. E. C. **Adsorção de corantes básicos empregados na indústria têxtil por argila: cinética e perfil de equilíbrio**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Pará, Pará, 2015.
Disponível em: <http://repositorio.ufpa.br/jspui/handle/2011/7713>. Acesso em: 20 de out.2020.
- BAUMGARTNER, J.; DEY, A.; BOMANS, P. H.; LE COADOU, C.; FRATZL, P.; SOMMERDIJK, N. A. & FAIVRE, D. Nucleation and growth of magnetite from solution. **Nature materials**, v. 12, n. 4, p. 310-314, 2013.
DOI:<https://doi.org/10.1038/nmat3558>.
Disponível em: <https://www.nature.com/articles/nmat3558#citeas>. Acesso em: 14 de out.2020.

BEDÊ, PEDRO M. **Produção e caracterização de nanopartículas polimérico-magnéticas para utilização biomédica**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, 2010.

Disponível em: [https://PM BEDÊ - 2010 - ime.eb.mil.br](https://PM%20BEDÊ%20-2010-ime.eb.mil.br). Acesso em: 09 de dez.2020.

BELACHEW, N.; DEVI, D. R.; BASAVAIHAH, K. Facile green synthesis of l-methionine capped magnetite nanoparticles for adsorption of pollutant Rhodamine B. **Journal of Molecular Liquids**, v. 224, p. 713-720, 2016.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.10.089>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732216317275>. Acesso em: 11 de mar.2021.

BERGAMINI, R. B. M. **Degradação de corantes têxteis ácidos e reativos por fotocatalise heterogênea, usando TiO₂ como fotocatalisador**. 2007. Dissertação (Mestrado em Processos Químicos e Meio Ambiente) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

Disponível em: <http://www.btdt.uerj.br/handle/1/11946>. Acesso em: 15 de nov.2020.

BEZERRA, R. D. S. **Biopolímeros derivados da celulose para a aplicação na adsorção/dessorção do fármaco amitriptilina em meio aquoso**. 2016. Tese de Doutorado – Programa de pós-graduação em biotecnologia, Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2016.

Disponível em: <http://hdl.handle.net/123456789/365>. Acesso em: 22 de jan.2021.

BHARTI, V.; VIKRANT, K.; GOSWAMI, M.; TIWARI, H.; SONWANI, R. K.; LEE, J.; SINGH, R. S. Biodegradation of methylene blue dye in a batch and continuous mode using biochar as packing media. **Environmental research**, v. 171, p. 356-364, 2019.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.01.051>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013935119300659>. Acesso em: 26 de fev.2021.

BHUIYAN, M. R.; ISLAM, A.; ALI, A., & ISLAM, M. N. Color and chemical constitution of natural dye henna (*Lawsonia inermis* L) and its application in the coloration of textiles. **Journal of Cleaner Production**, v. 167, p. 14-22, 2017.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.08.142>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652617318681>. Acesso em: 20 de fev.2021.

BINDHU, C. V.; HARILAL, S. S.; NAMPOORI, V. P. N.; & VALLABHAN, C. P. G. Solvent effect on absolute fluorescence quantum yield of rhodamine 6G determined using transient thermal lens technique. **Modern physics letters B**, v. 13, n. 16, p. 563-576, 1999.

DOI: <https://doi.org/10.1142/S0217984999000725>.

Disponível em: <https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/s0217984999000725>. Acesso em: 18 de jan.2021.

BLANCO, S. P. D. M.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; BORBA, C. E.; MARIN, P.; PASSAIA, N.; & FIGUEIREDO, L. S. Estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção do corante azul reativo 5G pelo adsorvente dowex™ optipore™ SD-2 (equilibrium and kinetic studies of reactive blue 5G dye adsorption on dowex™ optipore™ SD-2 adsorbent. **Engevista**, v. 18, n. 1, p. 96-108, 2016.

DOI: <https://doi.org/10.22409/engevista.v18i1.704>.

Disponível em: <https://periodicos.uff.br/engevista/article/view/9056>. Acesso em: 30 de ago.2021.

BRILL, T. B. Why objects appear as they do. **Journal of chemical education**, v. 57, n. 4, p. 259, 1980.

DOI: <https://doi.org/10.1021/ed057p259>.

Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ed057p259>. Acesso em: 27 de nov.2020.

BRUCE, P. Y. Química Orgânica. 4 ed. vol 1. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006.

BULUT, E.; ÖZACAR, M.; ŞENGİL, İ. A. Adsorption of malachite green onto bentonite: equilibrium and kinetic studies and process design. **Microporous and mesoporous materials**, v. 115, n. 3, p. 234-246, 2008.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.01.039>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181108000504>. Acesso em: 22 de fev.2021.

CARDOSO, A. M. **Síntese integrada em condições brandas de zeólitas 4A e NaP1, a partir de cinzas de carvão, para o uso em detergente e descontaminação ambiental.** 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012. Disponível em: <http://tede2.pucrs.br/tede2/handle/tede/3209>. Acesso em: 18 de set.2020.

CARDOSO, N. F.; LIMA, E. C.; CALVETE, T.; PINTO, I. S.; AMAVISCA, C. V.; FERNANDES, T. H.; ALENCAR, W. S. Application of aqai stalks as biosorbents for the removal of the dyes Reactive Black 5 and Reactive Orange 16 from aqueous solution. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 56, n. 5, p. 1857-1868, 2011.
DOI: <https://doi.org/10.1021/je100866c>.
Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/je100866c>. Acesso em: 14 de jan.2021.

CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Quim. Nova.**, v.33, p. 358-363, 2010.

CHEN, Ph. D, H. Identification of Rhodamine 6G and Rhodamine B dyes present in ballpoint pen inks using high-performance liquid chromatography and UV-Vis spectrometry. **Forensic. Science Journal**, v.6, n. 1, p. 21-37,2007.
Disponível em: <http://fsjournal.cpu.edu.tw/Vol6no1.htm>. Acesso em: 06 de nov.2020.

CHENG, M. ZENG, G.; HUANG, D.; LAI, C.; XU, P.; ZHANG, C.; LIU, Y. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 582–598, 2016.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.001>.
Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S138589471501236X>. Acesso em: 27 de mar.2021.

CHENG, YUNG-YI.; TSAI, TUNG-HU. A validated LC–MS/MS determination method for the illegal food additive rhodamine B: Applications of a pharmacokinetic study in rats. **Journal of pharmaceutical and biomedical analysis**, v. 125, p. 394-399, 2016.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2016.04.018>.
Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0731708516302023>. Acesso em: 24 de ago.2020.

CHENG, ZHI. L.; LI, YAN, X.; LIU, ZAN. Study on adsorption of rhodamine B onto Beta zeolites by tuning SiO₂/Al₂O₃ ratio. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 148, p. 585-592, 2018.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.11.005>.
Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0147651317307595>. Acesso em: 14 de nov.2020.

CONAMA.Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011.Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes.Complementa e altera a Resolução nº 357. Diário Oficial da União, Brasília, 2011.
Disponível em:
http://www.adasa.df.gov.br/images/stories/anexos/8Legislacao/Res_CONAMA/Resolucao_CONAMA_430_2011.pdf. Acesso em: 24 de nov.2020.

CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Progress in polymer science**, v. 30, n. 1, p. 38-70, 2005.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.11.002>.
Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S007967000400125X> . Acesso em: 20 de nov.2020.

CRINI, G.; BADOT, P-M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in polymer science**, v. 33, n. 4, p. 399-447, 2008.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.11.001>.
Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670007001293>. Acesso em: 24 de fev.2021.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray diffraction**.third edition. Prenrice hall, New Jersey, 2001.

DĄBROWSKI, A. Adsorption—from theory to practice. **Advances in colloid and interface science**, v. 93, n. 1-3, p. 135-224, 2001.

DOI: [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8).

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868600000828>. Acesso em: 05 de jan.2021.

DADA, A. O.; OLALEKAN, A. P.; OLATUNYA, A. M.; & DADA, O. J. I. J. C. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ unto phosphoric acid modified rice husk. **IOSR Journal of Applied Chemistry**, v. 3, n. 1, p. 38-45, 2012.

DOI: 10.9790/5736-0313845.

Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/284791520>. Acesso em: 20 de mar.2021.

DAMASCENO, B. S. **Síntese e caracterização de um nanocompósito de grafite magnético para adsorção dos corantes Reactive Black 5 (RB5) e Azul de Metileno (AM)**, 2019. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, 2019.

Disponível em:<http://hdl.handle.net/123456789/2127>. Acesso em: 23 de abr.2021.

DARE-DOYEN, S.; DOIZI, D.; GUILBAUD, P.; DJEDAINI-PILARD, F.; PERLY, B.; MILLIÉ, P.

Dimerization of xanthene dyes in water: Experimental studies and molecular dynamic simulations. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 50, p. 13803-13812, 2003.

DOI:<https://doi.org/10.1021/jp034845j>.

Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp034845j>. Acesso em: 12 de dez.2020.

DENG, H.; LI, X.; PENG, Q.; WANG, X.; CHEN, J. & LI, Y. Monodisperse magnetic single-crystal ferrite microspheres. **Angewandte Chemie**, v. 117, n. 18, p. 2842-2845, 2005.

DOI:<https://onlinelibrary.wiley.com/journal/15213757>.

Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ange.200462551>. Acesso em: 01 de mar.2020.

DEOLIN, M. H. D. S.; FAGNANI, H. M. C.; ARROYO, P. A.; & BARROS, M. A. S. D. Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes. In: ENCONTRO NACIONAL DE PRODUÇÃO CIENTÍFICA DA UNICESUMAR,8.,2013 Maringá. **Anais eletrônicos** Maringá: CESUMAR, p. 2-5, 2013.

Disponível em: http://www.cesumar.br/prppge/pesquisa/epcc2013/oit_mostra/Mara_Helen_da%20Silva_Deolin.pdf. Acesso em: 01 de mar.2020.

DIAO, Z-H.; LIU, J-J.; HU, Y-X.; KONG, L-J.; JIANG, D.; XU, X-R. Comparative study of Rhodamine B degradation by the systems pyrite/ H₂O₂ and pyrite/persulfate: Reactivity, stability, products and mechanism. **Separation and Purification Technology**, v. 184, p. 374383, 2017.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.05.016>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S138358661630956X>. Acesso em: 23 de mar.2021.

DIEGUES, T. G. Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês dopadas com Eu³⁺. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS,17.,2006, Foz do Iguaçu. **Anais**.

Disponível em: <http://repositorio.ipen.br/bitstream/handle/123456789/18510/12561.pdf?sequence=1>. Acesso em: 03 de nov.2020.

DOĞAN, M.; ALKAN, M. Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite. **Chemosphere**, v. 50, n. 4, p. 517-528, 2003.

DOI: [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00629-X](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00629-X).

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004565350200629X>. Acesso em: 04 de nov.2020.

DREXHAGE, K. H. Fluorescence efficiency of laser dyes. Journal of research of the National Bureau of Standards. Section A, **Physics and chemistry**, v. 80, n. 3, p. 421, 1976.

DOI:<https://dx.doi.org/10.6028%2Fjres.080A.044>.

Disponível em:<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5293349/>. Acesso em: 14 de ago.2020.

DU, WEI. N.; CHEN, SHYI. T. Photo-and chemocatalytic oxidation of dyes in water. **Journal of environmental management**, v. 206, p. 507-515, 2018.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.10.042>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479717310381>). Acesso em: 10 de set.2020.

DUTTA, D. P.; SINGH, A.; BALLAL, A.; TYAGI, A. K. High adsorption capacity for cationic dye removal and antibacterial properties of sonochemically synthesized Ag₂WO₄ nanorods. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2014, n. 33, p. 5724-5732, 2014.

DOI: <https://doi.org/10.1002/ejic.201402612>.

Disponível em: <https://chemistryeurope.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ejic.201402612>. Acesso em: 22 de fev.2021.

EFFENBERGER, F. B. **Nanomateriais magnéticos para aplicações em terapia e imagem**. 2012. Tese (Doutorado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

DOI: 10.11606/T.46.2012.tde-10092012-111655.

Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46136/tde-10092012-111655/en.php>. Acesso em: 24 de nov.2020.

FENG, A.; JIA, Z.; ZHAO, Y. & LV, H. Development of Fe/Magnetita@ C composite with excellent electromagnetic absorption performance. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 745, p. 547-554, 2018.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.255>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838818307448>. Acesso em: 15 de fev.2021.

FENG, L.; CAO, M.; MA, X.; ZHU, Y. & HU, C. Superparamagnetic high-surface-area Magnetita nanoparticles as adsorbents for arsenic removal. **Journal of hazardous materials**, v. 217, p. 439-446, 2012.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.03.073>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389412003676>. Acesso em: 17 de jan.2021.

FERNANDEZ, M. E.; NUNELL, G. V.; BONELLI, P. R. & CUKIERMAN, A. L. Activated carbon developed from orange peels: Batch and dynamic competitive adsorption of basic dyes. **Industrial crops and products**, v. 62, p. 437-445, 2014.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.09.015>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669014005603>. Acesso em: 20 de abr.2021.

FISCHER, M.; GEORGES, J. Fluorescence quantum yield of rhodamine 6G in ethanol as a function of concentration using thermal lens spectrometry. **Chemical Physics Letters**, v. 260, n. 1-2, p. 115-118, 1996.

DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(96\)00838-X](https://doi.org/10.1016/0009-2614(96)00838-X).

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000926149600838X>. Acesso em: 28 de mar.2021.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical engineering journal**, v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894709006147>. Acesso em: 23 de abr.2021.

FRANCISQUINI, E.; SCHOENMAKER, J.; SOUZA, J. A. Nanopartículas magnéticas e suas aplicações. **Química Supramolecular e Nanotecnologia**, 1^o edição. p. 269-288, 2014.

FREUNDLICH, H.M.F. Über die adsorption in lösungen. Z. Phys. Chem. Frankf. 57A, v. 385-470, 1906.

Disponível em:

[https://www.scirp.org/\(S\(oyulxb452alnt1aej1nfow45\)\)/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=1467146](https://www.scirp.org/(S(oyulxb452alnt1aej1nfow45))/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=1467146). Acesso em: 20 de fev.2021

GAD, H. MH.; EL-SAYED, A. A. Activated carbon from agricultural by-products for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 2-3, p. 1070-1081, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.155>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409003574>. Acesso em: 20 de fev.2021.

GALINDO, L. S.G. **Remoção de íons de chumbo e cádmio em diferentes sistemas de adsorção/troca iônica em argila bentonítica tipo Fluidgel**, 2012.

Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/266715>. Acesso em: 02 de out.2020.

GHALY, A. E.; ANANTHASHANKAR, R.; ALHATTAB, M. V. V. R.; RAMAKRISHNAN, V. V. Production, characterization and treatment of textile effluents: a critical review. **J Chem Eng Process Technol**, v. 5, n. 1, p. 1-19, 2014.

DOI:<http://dx.doi.org/10.4172/2157-7048.1000182>.

Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/281468287>. Acesso em: 18 de nov.2020.

GIANNAKOUDAKIS, D. A.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; TSAFRAKIDOU, P.; TRIANTAFYLIDIS, K. S.; KORNAOS, M.; ANASTOPOULOS, I. Aloe vera waste biomass-based adsorbents for the removal of aquatic pollutants: a review. **Journal of environmental management**, v. 227, p. 354-364, 2018.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.064>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479718309381>. Acesso em: 10 de nov.2020.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; & SMITH, D. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **J. Chem. Soc.**, v. 111, p. 3973-3993, 1960.

Disponível em: [http://CH Giles, TH MacEwan, SN Nakhwa, D Smith - J. Chem. Soc, 1960](http://CH%20Giles,%20TH%20MacEwan,%20SN%20Nakhwa,%20D%20Smith%20-%20J.%20Chem.%20Soc.,%201960). Acesso em: 18 de set.2020.

GOMES, R. N. I. J. **Química da cor e dos corantes**. Curso de Química da Qualidade-Ramo Materiais Têxteis. BRAGA, 2000.

GRASSI, M.; KAYKIOGLU, G.; BELGIORNO, V.; & LOFRANO, G. Removal of emerging contaminants from water and wastewater by adsorption process. In: Emerging compounds removal from wastewater. **Springer**, Dordrecht, 2012. p. 15-37.

DOI: https://doi.org/10.1007/978-94-007-3916-1_2.

Disponível em: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-94-007-3916-1_2#citeas. Acesso em: 04 de nov.2020.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review. **Journal of environmental management**, v. 90, n. 8, p. 2313-2342, 2009.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479708003290>. Acesso em: 29 de ago.2020.

GUSAIN, Rashi.; KUMAR, Neeraj.; RAY, Suprakas S. Recent advances in carbon nanomaterial-based adsorbents for water purification. **Coordination chemistry reviews**, v. 405, p. 213111, 2020. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213111>. Disponível

em:<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854519304771>. Acesso em: 02 de out.2020.

H. ZOLLINGER, **Color in Chemistry**, 2nd Edition, VCH Publisher, New York, 1991. Disponível em:<http://www.sciencedirect.com/reference/26554>. Acesso em: 22 de mar.2021.

HAMA, S., YOSHIDA, A., TAMADANI, N., NODA, H., & KONDO, A. Enzymatic production of biodiesel from waste cooking oil in a packed-bed reactor: an engineering approach to separation of hydrophilic impurities. **Bioresour. Technol.**, v. 135, p. 417-421, 2013.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.06.059>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096085241200973X>. Acesso em: 05 de out.2021.

HAO, R.; XIAO, X.; ZUO, X.; NAN, J.; & ZHANG, W. Efficient adsorption and visible-light photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride using mesoporous BiOI microspheres. **Journal of hazardous materials**, v. 209, p. 137-145, 2012.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.006>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389412000222>. Acesso em: 08 de jan.2021.

HAROON, M.; WANG, L.; YU, H.; ULLAH, R. S.; KHAN, R. U.; CHEN, Q.; & LIU, J. Synthesis of carboxymethyl starch-g-polyvinylpyrrolidones and their properties for the adsorption of Rhodamine 6G and ammonia. **Carbohydrate polymers**, v. 186, p. 150-158, 2018.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.01.052>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861718300705>. Acesso em: 07 de jan.2021.

HO, Y-S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999.

DOI: [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032959298001125>. Acesso em: 27 de dez.2020.

HONORIO, J. F.; VEIT, M. T.; GONÇALVES, G. C.; DE CAMPOS, É. A.; FAGUNDESKLEN, M. R. Adsorption of reactive blue BF-5G dye by soybean hulls: kinetics, equilibrium and influencing factors. **Water Science and Technology**, v. 73, n. 5, p. 1166-1174, 2016.

DOI: <https://doi.org/10.2166/wst.2015.589>.

Disponível em: <https://iwaponline.com/wst/article-abstract/73/5/1166/19022/Adsorption-of-reactive-blue-BF-5G-dye-by-soybean>. Acesso em: 25 de mar.2021.

HONORIO, L. M. C.; SANTOS, M. V. B.; DA SILVA, E. C.; OSAJIMA, J. A., MAIA, A. S.; DOS SANTOS, I. M. G. Alkaline earth stannates applied in photocatalysis: prospection and review of literature. **Cerâmica**, v. 64, p. 559-569, 2018.

DOI: <https://doi.org/10.1590/0366-69132018643722480>.

Disponível em: <https://www.scielo.br/j/ce/a/p5XXxfcjrQSTn7xJHKR6n3p/abstract/?lang=en>. Acesso em: 04 de nov.2020.

HOOD, R. D.; JONES, C. L.; RANGANATHAN, S. Comparative developmental toxicity of cationic and neutral rhodamines in mice. **Teratology**, v. 40, n. 2, p. 143-150, 1989.

DOI: <https://doi.org/10.1002/tera.1420400207>.

Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/tera.1420400207>. Acesso em: 12 de set.2020.

HU, L.; CHENG, M.; LAI, C.; LIU, Y.; ZENG, G.; HUANG, D.; ZHANG, C.; QIN, L.; ZHOU, C.; XIONG, W. Metal-organic frameworks for highly efficient heterogeneous Fentonlike catalysis. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 368, p. 80-92, 2018.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.04.012>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0010854517307130>. Acesso em: 29 de mar.2021.

HUNTER, Robert J. **Introduction to modern colloid science**. New York: Oxford University Press, 1993.

IZIDORO, J. de C. **Síntese e caracterização de zeólita pura obtida a partir de cinzas volantes de carvão**. 2013. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais). Universidade de São Paulo, 2013.

Disponível em: <http://JC Izidoro - 2013 - pelicano.ipen.br>. Acesso em: 13 de out.2020.

JAIN, R.; MATHUR, M.; SIKARWAR, S.; MITTAL, A. Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments. **Journal of Environmental Management**. v. 85, n. 4, p. 956-964, 2007.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2006.11.002>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479706003483>. Acesso em: 20 de fev.2021.

JAIN, S. N.; TAMBOLI, S. R.; SUTAR, D. S.; JADHAV, S. R.; MARATHE, J. V.; SHAIKH, A. A.; PRAJAPATI, A. A. Batch and continuous studies for adsorption of anionic dye onto waste tea residue: kinetic, equilibrium, breakthrough and reusability studies. **Journal of Cleaner Production**, v. 252, p. 119778, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119778>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652619346487>. Acesso em: 12 de nov.2020.

JAYALAKSHMI, R.; JEYANTHI, J. Simultaneous removal of binary dye from textile effluent using cobalt ferrite-alginate nanocomposite: Performance and mechanism. **Microchemical Journal**, v. 145, p. 791-800, 2019.

DOI:<https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.11.047>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0026265X18309585>. Acesso em: 11 de out.2020.

JIWALAK, N.; RATTANAPHANI, S.; BREMNER, J. B. & RATTANAPHANI, V. Equilibrium and kinetic modeling of the adsorption of índigo carmine onto silk. **Fibers and Polymers**, v. 11, n. 4, p. 572-579, 2010. DOI:<https://doi.org/10.1007/s12221-010-0572-2>.

Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs12221-010-0572-2#citeas>. Acesso em: 10 de mar.2021.

KADIRVELU, K.; KARTHIKA, C.; VENNILAMANI, N.; PATTABHI, S. Activated carbon from industrial solid waste as an adsorbent for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution: Kinetic and equilibrium studies. **Chemosphere**, v. 60, n. 8, p. 1009-1017, 2005.

DOI:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.01.047>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653505001384>. Acesso em: 28 de mar.2021.

KATHERESAN, Vanitha.; KANSEDO, Jibrail.; LAU, Sie Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 6, n. 4, p. 4676-4697, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.060>.

Disponível em:<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343718303695>. Acesso em: 23 de fev.2021.

KARTHIKEYAN, G.; ANBALAGAN, K.; ANDAL, N. Muthulakshmi. Adsorption dynamics and equilibrium studies of Zn (II) onto chitosan. **Journal of Chemical Sciences**, v. 116, n. 2, p. 119-127, 2004.

DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02708205>.

Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007%2FBF02708205#citeas>. Acesso em: 18 de out.2021.

KEFENI, K. K.; MAMBA, B. B.; MSAGATI, T. AM. Application of spinel ferrite nanoparticles in water and wastewater treatment: a review. **Separation and Purification Technology**, v. 188, p. 399-422, 2017.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.07.015>.

Disponível em:<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586617308067>. Acesso em: 18 de out.2020.

KIMURA, I. Y.; GONÇALVES JR, A. C.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M.; FÁVERE, V. T. D. Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana. **Polímeros**, v. 9, n. 3, p. 51-57, 1999.

DOI: <https://doi.org/10.1590/S0104-14281999000300010>.

Disponível em: <https://www.scielo.br/j/po/a/txt9rndQHHwwXgVgWzdgsCs/?lang=pt>. Acesso em: 04 de jan.2021.

KOLHATKAR, A. G.; JAMISON, A. C.; LITVINOV, D.; WILLSON, R. C. & LEE, T. R. Tuning the magnetic properties of nanoparticles. **International journal of molecular sciences**, v. 14, n. 8, p. 15977-16009, 2013.

DOI:<https://doi.org/10.3390/ijms140815977>.

Disponível em: <https://www.mdpi.com/1422-0067/14/8/15977>. Acesso em: 19 de set.2020.

KRAISIG, A. R. **A temática " Cores" no ensino de Química**. 2016. Dissertação (Mestrado em Ensino de Ciências) -Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria,2016.

Disponível em:<https://repositorio.ufsm.br/handle/1/6703>. Acesso em: 19 de set.2020.

KRISHNAN, K. A.; ANIRUDHAN, T. S. A preliminary examination of the adsorption characteristics of Pb (II) ions using sulphurised activated carbon prepared from bagasse pith. 2002.

Disponível em: <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/22821>. Acesso em: 09 de out. 2021.

KUMAR, C. SSR; MOHAMMAD, F. Magnetic nanomaterials for hyperthermia-based therapy and controlled drug delivery. **Advanced drug delivery reviews**, v. 63, n. 9, p. 789-808, 2011.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.addr.2011.03.008>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169409X11000597>. Acesso em: 30 de ago.2020.

KUNDU, S.; GUPTA, A. K. Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): regression analysis of equilibrium data with several isotherm models and their optimization. **Chemical Engineering Journal**, v. 122, n. 1-2, p. 93-106, 2006.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.06.002>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894706002324>. Acesso em: 03 de dez.2020.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G. D.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química nova**, v. 25, p. 78-82, 2002.

DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000100014>.

Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/WZkZzMz4JLhpmxqBq5GfPqB/?lang=pt>. Acesso em: 17 de out.2020.

LACERDA, V.S.; SOTELO, J.B.L.; GUIMARÃES, A.C.; NAVARRO, S.H.; BÁSCONES, M.S.; GRACIA, L.M.N.; RAMOS, P.M.; GIL, J.M. Rhodamine B removal with activated carbons obtained from lignocellulosic waste. **Journal of environmental management**, v. 155, p. 67-76, 2015.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.03.007>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479715001371>. Acesso em: 20 de mar.2021.

LAGERGRÉN, Stan. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, v. 24, p. 1-39, 1898.

Disponível em:

[https://www.scirp.org/\(S\(351jmbntvnsjt1aadkposzje\)\)/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=803709](https://www.scirp.org/(S(351jmbntvnsjt1aadkposzje))/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=803709).

Acesso em: 26 de mar.2021.

LAKOWICZ, J. **Principles of fluorescence spectroscopy**. 2nd ed 1999. NY, USA.: New, 1999.

Disponível em: <https://www.springer.com/gp/book/9781475730616>. Acesso em: 26 de mar.2021.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

DOI: <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>.

Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja02242a004>. Acesso em: 21 de mar.2021.

LAURENT, S.; FORGE, D.; PORT, M.; ROCH, A.; ROBIC, C.; VANDER ELST, L.; & MULLER, R. N. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. **Chemical reviews**, v. 108, n. 6, p. 2064-2110, 2008.

DOI: <https://doi.org/10.1021/cr068445e>.

Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/cr068445e>. Acesso em: 12 de jan.2021.

LI, X.; LI, M.; YANG, J.; LI, X.; HU, T.; WANG, J.; & KONG, L. Synergistic effect of efficient adsorption g-C₃N₄/ZnO composite for photocatalytic property. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 75, n. 3, p. 441-446, 2014.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2013.12.001>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369713003867>. Acesso em: 10 de jan.2021.

LIU, H.; REN, X.; CHEN, L. Synthesis and characterization of magnetic metal-organic framework for the adsorptive removal of Rhodamine B from aqueous solution. **Journal of industrial and Engineering Chemistry**, v. 34, p. 278–285, 2016.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.11.020>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X15005298>. Acesso em: 20 de fev.2021.

LORA, E. E. **Prevenção e controle da poluição nos setores energético, industrial e de transporte**. 2ª ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2002.

Disponível em: <https://pesquisa.bvsalud.org/portal/resource/pt/lil-359030>. Acesso em: 19 de ago.2020.

LU, A-H.; SALABAS, E.E.; SCHÜTH, F. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 8, p. 1222-1244, 2007.

DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200602866>.

Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.200602866>. Acesso em: 15 de nov.2020.

MAAZ, K.; KARIM, S.; MUMTAZ, A.; HASANAIN, S. K.; LIU, J.; DUAN, J. L. Synthesis and magnetic characterization of nickel ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation route. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, n. 12, p. 1838-1842, 2009.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.11.098>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304885308012535>. Acesso em: 24 de fev.2021.

MACEDO, E. R. **Fotofísica das rodaminas B e 6G: Processos fotocatalíticos e de engrandecimento da fluorescência**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Vale do São Francisco, Campus Juazeiro, Juazeiro, 2012.

Disponível em: <http://www.univasf.edu.br/~tcc/000002/00000281.pdf>. Acesso em: 24 de fev.2021.

MACEDO, E. R.; DE BONI, L.; MISOGUTI, L.; MENDONÇA, C. R.; DE OLIVEIRA, H. P. Dye aggregation and influence of pre-micelles on heterogeneous catalysis: a photophysical approach. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 392, n. 1, p. 76-82, 2011.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.09.035>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775711006078>. Acesso em: 07 de dez.2020.

MACHADO, Ê. L.; DAMBROS, V. S.; KIST, L. T.; LOBO, E. A. A.; TEDESCO, S. B.; MORO, C. C. Use of ozonation for the treatment of dye wastewaters containing rhodamine B in the agate industry. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 223, n. 4, p. 1753-1764, 2012.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s11270-011-0980-9>.

Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11270-011-0980-9#citeas>. Acesso em: 25 de mar.2021.

MAGALHÃES, F. **Síntese e Caracterização de Óxidos de Ferro e Compósitos para Aplicações no Tratamento Redox de Efluentes Aquosos**. 2008. Tese (Doutorado em Ciências - Química) – Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2008.

Disponível em: http://3A%2F%2Frepositorio.roca.utfpr.edu.br%2Fjspui%2Fbitstream%2F1%2F5638%2F1%2FFPB_DAQUI_2016_1_5.pdf&clen=2334769. Acesso em: 16 de nov.2020.

MAHMOUD, M. E.; NABIL, G. M.; EL-MALLAH, N. M.; BASSIOUNY, H. I.; KUMAR, S.; & ABDEL-FATTAH, T. M. Kinetics, isotherm, and thermodynamic studies of the adsorption of reactive red 195 A dye from water by modified Switchgrass Biochar adsorbent. **Journal of industrial and Engineering Chemistry**, v. 37, p. 156-167, 2016.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.03.020>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X16300235>. Acesso em: 16 de nov.2020.

MALL, R. K.; GUPTA, A.; SINGH, R.; SINGH, R. S.; & RATHORE, L. S. Water resources and climate change: An Indian perspective. **Current science**, p. 1610-1626, 2006.

Disponível em: <http://www.jstor.org/stable/24091910>. Acesso em: 11 de mar.2021.

MANGUEIRA, E. S. V. **Produção de carvão ativado a partir de endocarpo de coco da baía (Cocos nucifera) aplicado ao processo de adsorção do herbicida metribuzin**, 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.
Disponível em: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/tede/5539>. Acesso em: 11 de jan.2021.

MARCO, Catusa de. **Preparação, caracterização e aplicação de um compósito ferromagnético na remoção do corante verde de malaquita em meio aquoso**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2015.
Disponível em: <https://repositorio.ucs.br/handle/11338/965>. Acesso em: 18 de fev.2021.

MARINS, S.S. **Síntese de Ferrita de Manganês e Zinco por Moagem Quimicamente Assistida e Calcinação**, Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.
Disponível em: https://teses.ufrj.br/COPPE_D/SandraDaSilvaMarins.pdf. Acesso em: 06 de nov.2020.

MATHEW, Daliya S.; JUANG, Ruey-Shin. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. **Chemical engineering journal**, v. 129, n. 1-3, p. 51-65, 2007.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.11.001>.
Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894706004931>. Acesso em: 14 de out.2021.

MARTINEZ-BOUBETA, C.; SIMEONIDIS, K. Magnetic nanoparticles for water purification. *Nanoscale Materials in Water Purification*. **Elsevier**, p. 521-552, 2019.
DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813926-4.00026-4>.
Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128139264000264>. Acesso em: 10 de out.2020.

MCHEDLOV-PETROSYAN, N. O.; KHOLIN, Yu V. Aggregation of rhodamine B in water. **Russian journal of applied chemistry**, v. 77, n. 3, p. 414-422, 2004.
DOI: <https://doi.org/10.1023/B:RJAC.0000031281.69081.d0>.
Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1023/B:RJAC.0000031281.69081.d0#citeas>. Acesso em: 28 de mar.2021.

MELLO, P.H. **Estudo teórico sobre corantes catiônicos e possíveis modelos que expliquem a interação com a argila do tipo montmorilonita**. 2006. Tese (Doutorado em Química) Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006. Disponível em:
<https://teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75131/tde-18082006-143508/pt-br.php>. Acesso em: 06 de dez.2020.

MITTAL, H.; MISHRA, S. B. Gum ghatti and Magnetita magnetic nanoparticles based nanocomposites for the effective adsorption of rhodamine B. **Carbohydrate polymers**, v. 101, p. 1255-1264, 2014.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.09.045>.
Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861713009375>. Acesso em: 10 de out.2020.

MUTO, J. Dimeric properties of Rhodamine B in glycerol, ethylene glycol, and acetic acid. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 80, n. 12, p. 1342-1346, 1976.
DOI: <https://doi.org/10.1021/j100553a017>.
Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/j100553a017>. Acesso em: 12 de jan.2021.

NASCIMENTO, R. F. D.; LIMA, A. C. A. D.; VIDAL, C. B.; MELO, D. D. Q.; & RAULINO, G. S. C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. E-book. 2. ed. Fortaleza: **Imprensa Universitária**. 2020. (Estudos da pós-graduação).
Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/53271>. Acesso em: 19 de fev.2021.

OLIVEIRA SOUSA, V. NETO.; OLIVEIRA, A. G.; TEIXEIRA, R. N.; SILVA, M. A.; FREIRE, P. C.; DE KEUKELEIRE, D.; & NASCIMENTO, R. F. Use of coconut bagasse as alternative adsorbent for separation of copper (II) ions from aqueous solutions: isotherms, kinetics, and thermodynamic studies. **BioResources**, v. 6, n. 3, p. 3376-3395, 2011.
Disponível em: https://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_06_3_3376_Neto_OTSFND_Cocounut_Bagasse_Sorbent_Cu2. Acesso em: 20 de fev.2021.

NIKOOE, N.; SALJOUGH, E. Preparation and characterization of novel PVDF nanofiltration membranes with hydrophilic property for filtration of dye aqueous solution. **Applied Surface Science**, v. 413, p. 41-49, 2017.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.029>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016943321731036X>. Acesso em: 11 de set.2020.

NIZAMUDDIN, S.; SIDDIQUI, M. T. H.; MUBARAK, N. M.; BALOCH, H. A.; ABDULLAH, E. C., MAZARI, S. A. & TANKSALE, A. Iron oxide nanomaterials for the removal of heavy metals and dyes from wastewater. **Nanoscale materials in water purification**, p. 447-472, 2019.

DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813926-4.00023-9>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128139264000239>. Acesso em: 23 de set.2020.

OLIVEIRA, E. A. **Estudo do potencial de utilização da biomassa de *Luffa cylindrica* na descontaminação de efluentes contendo íons metálicos e corantes têxteis**. 2007. Tese (Doutorado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2007.

Disponível em: <http://repositorio.uem.br:8080/jspui/handle/1/3925>. Acesso em: 21 de fev.2021.

OLIVEIRA, L. C.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. O. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 123-130, 2013.

DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000100022>.

Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/TGq5yqgBn6vsCxqJYHmnQsN/?lang=pt>. Acesso em: 16 de out.2020.

OLIVEIRA, R. F. **Estudo da adsorção de cromo hexavalente em altas concentrações**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/96390>. Acesso em: 06 de jan.2020.

PICCIN, J. S.; FERIS, L. A.; COOPER, M.; GUTTERRES, M. Dye adsorption by leather waste: mechanism diffusion, nature studies, and thermodynamic data. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 58, n. 4, p. 873-882, 2013.

DOI: <https://doi.org/10.1021/je301076n>.

Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/je301076n>. Acesso em: 20 de mar.2021.

PIMENTEL, M. F.; NETO, B. B.. Calibração: uma revisão para químicos analíticos. **Química Nova**, v. 19, n. 3, p. 268-277, 1996.

Disponível em: MF Pimentel, BB Neto - Química Nova, 1996 - submission.quimicanova.sbq.org.br. Acesso em: 14 de jan.2021.

PORPINO, K. K. P. **Biossorção de ferro (II) por casca de caranguejo *Ucides Cordatus***. 2009. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

POSPÍŠIL, M.; ČAPKOVÁ, P.; WEISSMANNOVÁ, H.; KLIKA, Z.; TRCHOVÁ, M.; CHMIELOVÁ, M.; & WEISS, Z. Structure analysis of montmorillonite intercalated with rhodamine B: modeling and experiment. **Journal of molecular modeling**, v. 9, n. 1, p. 39-46, 2003.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s00894-002-0107-8>.

Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00894-002-0107-8#citeas>. Acesso em: 15 de jan.2021.

QUINA, F. H. Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 1028-1029, 2004.

DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000600031>.

Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/5zZPsK4RdkjGGfFrhWsLbjd/?lang=pt#>. Acesso em: 13 de nov.2020.

RATHINAMOORTHY, R.; KARTHIK, T. Chemicals and effluent treatment in denim processing.

In: Sustainability in Denim. **Woodhead Publishing**, 2017. p. 197-234.

DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102043-2.00008-3>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081020432000083>. Acesso em: 13 de out.2020.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/carbon catalyst preparation**. University of Illinois, Chicago, v. 1, p. 1-14, 2004.

RICHARDSON, S. D.; WILLSON, C. S.; RUSCH, K. A. Use of rhodamine water tracer in the marshland upwelling system. **Groundwater**, v. 42, n. 5, p. 678-688, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2004.tb02722.x>. Disponível em: <https://ngwa.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1745-6584.2004.tb02722.x>. Acesso em: 05 de nov.2020.

ROOSTAEI, Nadia.; TEZEL, F. Handan. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. **Journal of Environmental Management**, v. 70, n. 2, p. 157-164, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2003.11.004>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479703002032>. Acesso em: 25 de nov.2020.

SALEH, T. A.; ADIO, S. O.; ASIF, M.; DAFALLA, H. Statistical analysis of phenols adsorption on diethylenetriamine-modified activated carbon. **Journal of Cleaner Production**, v. 182, p. 960-968, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.242>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652618302737>. Acesso em: 07 de ago.2020.

SALEH, T. A.; SULAIMAN, K. O.; AL-HAMMADI, S. A.; DAFALLA, H.; DANMALIKI, G. I. Adsorptive desulfurization of thiophene, benzothiophene and dibenzothiophene over activated carbon manganese oxide nanocomposite: with column system evaluation. **Journal of Cleaner Production**, v. 154, p. 401-412, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.169>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652617306236>. Acesso em: 07 de ago.2020.

SALIMA, A.; BENAOUA, B.; NOUREDDINE, B.; DUCLAUX, L. Application of *Ulva lactuca* and *Systoceira stricta* algae-based activated carbons to hazardous cationic dyes removal from industrial effluents. **Water research**, v. 47, n. 10, p. 3375-3388, 2013. DOI <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.03.038>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135413002625>. Acesso em: 09 de ago.2020.

SALLEH, M. A. M.; MAHMOUD, D. K.; KARIM, W. A. W. A.; IDRIS, A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review. **Desalination**, v. 280, n. 1-3, p. 1-13, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.019>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0011916411006333>. Acesso em: 03 de fev.2021.

SANTANA, G. P.; RAMOS, A. M.; FABRIS, J. D.; Uma estratégia adaptada para síntese de magnetita. **Química Nova**, v. 31, n. 2, p. 430-432, 2008. Disponível em: <https://GP Santana, AM Ramos, JD Fabris - Química Nova, 2008 - Scielo Brasil>. Acesso em: 29 de out.2020.

SANTHI, T.; PRASAD, A. L.; MANONMANI, S. A comparative study of microwave and chemically treated *Acacia nilotica* leaf as an eco friendly adsorbent for the removal of rhodamine B dye from aqueous solution. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 7, n. 4, p. 494-503, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.11.008>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S187853521000256X>. Acesso em: 10 de fev.2021.

SANTHOSH, C.; MALATHI, A.; DHANESHVAR, E.; BHATNAGAR, A.; GRACE, A. N. & MADHAVAN, J. Iron oxide nanomaterials for water purification. *Nanoscale Materials in Water Purification*. **Elsevier**. p. 431-446, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813926-4.00022-7>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128139264000227>. Acesso em: 29 de jan.2021.

SANTHOSH, C.; VELMURUGAN, V.; JACOB, G.; JEONG, S. K.; GRACE, A. N., & BHATNAGAR, A. Role of nanomaterials in water treatment applications: a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 306, p. 1116-1137, 2016.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.053>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894716311287>. Acesso em: 20 de fev.2021.

SARATALE, R. G.; SARATALE, G. D.; CHANG, J. S.; GOVINDWAR, S. P. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: a review. **Journal of the Taiwan institute of Chemical Engineers**, v. 42, n. 1, p. 138-157, 2011.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2010.06.006>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1876107010001094>. Acesso em: 30 de set.2020.

SAUER, T.; NETO, G. C.; JOSE, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 149, n. 1-3, p. 147-154, 2002.

DOI: [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(02\)00015-1](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00015-1).

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603002000151>. Acesso em: 11 de out.2020.

SCHNEIDER, I. A. H.; PIZZOLATO, T. M.; MACHADO, Ê. L.; CARISSIMI, E. Fotodegradação solar e oxidação química (NaOCl) de corantes empregados na indústria de tingimento de ágatas. **XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. ABES-Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental**, 2000. Porto Alegre.

Disponível em: CD ROM. ABES, I-028,2000. Acesso em: 05 de nov.2020.

SCHWAMINGER, S. P.; SYHR, C.; BERENSMEIER, S. Controlled synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles: magnetite or maghemite? **Crystals**, v. 10, n. 3, p. 214, 2020.

DOI: <https://doi.org/10.3390/cryst10030214>.

Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4352/10/3/214>. Acesso em: 10 de dez.2020.

SCHWERMANN, U.; CORNELL, R.M. **Iron Oxides in the Laboratory**, Second edition, ed. Wileyvch, 2000, Germany.

Disponível em: http://epsc511.wustl.edu/IronOxide_reading.pdf. Acesso em: 17 de dez.2020.

SETIAWAN, D.; KAZARYAN, A.; MARTOPRAWIRO, M. A.; & FILATOV, M. A first principles study of fluorescence quenching in rhodamine B dimers: how can quenching occur in dimeric species? **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 37, p. 11238-11244, 2010.

DOI: 10.1039/C9CP05817F.

Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2010/cp/c004573j/unauth>. Acesso em: 10 de dez.2020.

SHARIFI, I.; SHOKROLLAHI, H.; AMIRI, S. Ferrite-based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications. **Journal of magnetism and magnetic materials**, v. 324, n. 6, p. 903-915, 2012.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.10.017>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885311007256>. Acesso em: 03 de set.2020.

SILVA, R. L.S. **Síntese do Magnetita@SiO₂:phen:Eu³⁺: um nanocompósito magnético luminescente visando aplicações biomédicas**. 2017. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2017.

Disponível em: <http://repositorio.bc.ufg.br/tede/handle/tede/7531>. Acesso em: 14 de nov.2020.

SILVA, U. R. **Influência da formação de agregados e de nanopartículas de ouro nas propriedades microscópicas de corante rodamina 6G**. 2010. Dissertação (Mestrado em Física da Matéria Condensada) – Instituto de Física, Programa de Pós Graduação em Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2010. Disponível em: <http://www.repositorio.ufal.br/jspui/handle/riufal/4754>. Acesso em: 05 de jun.2020.

SIVARAM, N. M.; GOPAL, P. M.; BARIK, Debabrata. Toxic waste from textile industries. In: Energy from toxic organic waste for heat and power generation. **Woodhead Publishing**, p. 43-54, 2019.

DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102528-4.00004-3>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081025284000043>. Acesso em: 06 de jan.2021.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A.; **Princípios de análise instrumental**; 5ª. edição; Bookman; 2002.

SOUSA, K. Z.; FARIA, E. H. D.; MARÇAL, L.; CIUFFI, K. J.; RICCI, E. G.; ROCHA, L. A.; MAIA, I. A. INCORPORAÇÃO DE RODAMINA B EM MEMBRANA DE POLIAMIDA PELO MÉTODO DA ADSORÇÃO. **Química Nova**, v. 44, p. 154-160, 2021. DOI: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170670>.

Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/LdwKBN5tDxChDbC9FK7LzYr/?lang=pt>. Acesso em: 13 de set.2020.

SOYLAK, M.; UNSAL, Y. E.; YILMAZ, E.; TUZEN, M. Determination of rhodamine B in soft drink, waste water and lipstick samples after solid phase extraction. **Food and chemical toxicology**, v. 49, n. 8, p. 1796-1799, 2011.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fct.2011.04.030>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0278691511001785>. Acesso em: 20 de dez.2020.

SOUZA, K. C. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas e Nanocompósitos Magnéticos para Aplicações Biomédicas**. 2011. Tese (Doutorado em Ciências – Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

Disponível em: <http://hdl.handle.net/1843/SFSA-8MAVT8>. Acesso em: 17 de dez.2020.

SUN, S.; ZENG, H.; ROBINSON, D. B.; RAOUX, S.; RICE, P. M.; WANG, S. X.; LI, G. Monodisperse $m\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($m = \text{Fe, Co, Mn}$) nanoparticles. **Journal of the American chemical society**, v. 126, n. 1, p. 273-279, 2004.

DOI: <https://doi.org/10.1021/ja0380852>.

Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja0380852>. Acesso em: 21 de fev.2021.

SUTKA, Andris; MEZINSKIS, Gundars. Sol-gel auto-combustion synthesis of spinel-type ferrite nanomaterials. **Frontiers of Materials Science**, v. 6, n. 2, p. 128-141, 2012.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s11706-012-0167-3>.

Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11706-012-0167-3#citeas>. Acesso em: 09 de out.2021.

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

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.07.009>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586615300769>. Acesso em: 25 de set.2020.

TANSIL, N. C.; LI, Y.; TENG, C. P.; ZHANG, S.; WIN, K. Y.; CHEN, X.; HAN, M. Y. Intrinsically colored and luminescent silk. **Advanced Materials**, v. 23, n. 12, p. 1463-1466, 2011.

DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201003860>.

Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201003860>. Acesso em: 23 de out.2020.

TEMKIN, M. J.; PYZHEV, V. Recent modifications to Langmuir isotherms. **Acta Physicochim. U. R. S. S.**, v. 12, p. 217-225, 1940.

Disponível em: <https://www.sid.ir/en/Journal/ViewPaper.aspx?ID=312965>. Acesso em: 09 de jan.2021.

TIJANI, J. O.; FATOBA, O. O.; MADZIVIRE, G.; PETRIK, L. F. A review of combined advanced oxidation technologies for the removal of organic pollutants from water. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 225, n. 9, p. 1-30, 2014.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s11270-014-2102-y>.

Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11270-014-2102-y#citeas>. Acesso em: 28 de set.2020.

VARGAS, Gissell A. R.; CUELLAR, Julia C. R. Hidrólisis de sacarosa por invertasa de *Saccharomyces cerevisiae* inmovilizada sobre nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto. **Acta Agronómica**, v. 68, n. 2, p. 115-125, 2019. DOI:<https://doi.org/10.15446/acag.v68n2.78340>.

Disponível em: https://revistas.unal.edu.co/index.php/acta_agronomica/article/view/78340. Acesso em: 19 de nov.2020.

VOLESKY, B. **Equilibrium biosorption performance. Sorption and biosorption**, p. 103-116, 2004.

Disponível em: [http://biosorption.mcgill.ca/publication/book/6.1-4w\(103-16\).pdf](http://biosorption.mcgill.ca/publication/book/6.1-4w(103-16).pdf). Acesso em: 19 de nov.2020.

WANG, J.; ZHENG, S.; SHAO, Y.; LIU, J.; XU, Z., & ZHU, D. Amino-functionalized Magnetita@ SiO₂ core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal. **Journal of colloid and interface science**, v. 349, n. 1, p. 293-299, 2010.

DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.05.010>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979710005199>. Acesso em: 24 de jan.2021.

WANG, S.; ZHU, Z. H. Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption. **Dyes and Pigments**, v. 75, n. 2, p. 306-314, 2007.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.06.005>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143720806002440>. Acesso em: 21 de jan.2021.

WILHELM, P.; STEPHAN, D. Photodegradation of rhodamine B in aqueous solution via SiO₂@ TiO₂ nanospheres. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 185, n. 1, p. 19-25, 2007.

Disponível em:<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603006002395>. Acesso em: 12 de out.2020.

WU, S.; SUN, A.; ZHAI, F.; WANG, J.; XU, W.; ZHANG, Q. & VOLINSKY, A. A. Magnetita magnetic nanoparticles synthesis from tailings by ultrasonic chemical co-precipitation. **Materials Letters**, v. 65, n. 12, p. 1882-1884, 2011.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.03.065>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X11003077>. Acesso em: 20 de fev.2021.

XIE, W.; WEN, S.; LIU, J.; XIE, W.; KUO, J.; LU, X.; EVRENDILEK, F. Comparative thermogravimetric analyses of co-combustion of textile dyeing sludge and sugarcane bagasse in carbon dioxide/oxygen and nitrogen/oxygen atmospheres: thermal conversion characteristics, kinetics, and thermodynamics. **Bioresource technology**, v. 255, p. 88-95, 2018.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.01.110>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096085241830124X>. Acesso em: 23 de fev.2021.

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, 2014.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868614001389>. Acesso em: 19 de set.2020.

YAN, H.; YANG, L.; YANG, Z.; YANG, H., LI, A.; & CHENG, R. Preparation of chitosan/poly (acrylic acid) magnetic composite microspheres and applications in the removal of copper (II) ions from aqueous solutions. **Journal of hazardous materials**, v. 229, p. 371-380, 2012.

DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.06.014>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389412006346>. Acesso em: 12 de fev.2021.

YOUSSEF, A. M.; EL-NABARAWY, Th.; SAMRA, S. E. Sorption properties of chemically-activated carbons: 1. Sorption of cadmium (II) ions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 235, n. 1-3, p. 153-163, 2004.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2003.12.017>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775703007015>. Acesso em: 29 de out.2020.

YU, J. X.; ZHU, J.; FENG, L. Y.; CAI, X. L.; ZHANG, Y. F.; CHI, R. A. Removal of cationic dyes by modified waste biosorbent under continuous model: Competitive adsorption and kinetics. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, n. 8, p. 2044-2051, 2019.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.12.022>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535214003748>. Acesso em: 07 de set.2020.

ZEHENTBAUER, F. M.; MORETTO, C.; STEPHEN, R.; THEVAR, T.; GILCHRIST, J. R.; POKRAJAC, D.; KIEFER, J. Fluorescence spectroscopy of Rhodamine 6G: Concentration and solvent effects. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 121, p. 147-151, 2014.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.10.062>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386142513012195>. Acesso em: 21 de out.2020.

ZHANG, H. J.; LIU, L. Z.; ZHANG, X. R.; ZHANG, S.; & MENG, F. N. Microwave-assisted solvothermal synthesis of shape-controlled CoFe_2O_4 nanoparticles for acetone sensor. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 788, p. 1103-1112, 2019.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.009>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838819308138>. Acesso em: 15 de out.2020.

ZHANG, J.; CHEN, S.; ZHANG, Y.; QUAN, X.; ZHAO, H.; ZHANG, Y. Reduction of acute toxicity and genotoxicity of dye effluent using Fenton-coagulation process. **Journal of hazardous materials**, v. 274, p. 198-204, 2014.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.022>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389414002842>. Acesso em: 22 de out.2020.

ZHANG, X. F.; ZHANG, Y.; LIU, L. Fluorescence lifetimes and quantum yields of ten rhodamine derivatives: Structural effect on emission mechanism in different solvents. **Journal of luminescence**, v. 145, p. 448-453, 2014.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.07.066>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022231313004675>. Acesso em: 15 de nov.2020.

ZHANG, Y.; YANG, Z.; YIN, D.; LIU, Y.; FEI, C.; XIONG, R.; & YAN, G. Composition and magnetic properties of cobalt ferrite nano-particles prepared by the co-precipitation method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 322, n. 21, p. 3470-3475, 2010.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.06.047>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885310004427>. Acesso em: 24 de jan.2021.

ZHAO, D.; WU, X.; GUAN, H.; & HAN, E. Study on supercritical hydrothermal synthesis of CoFe_2O_4 nanoparticles. **The Journal of supercritical fluids**, v. 42, n. 2, p. 226-233, 2007.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2007.03.004>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844607000861>. Acesso em: 30 de out.2020.

ZHONG, M., FEI, P., FU, X., LEI, Z., & SU, B. Synthesis of PS- CoFe_2O_4 composite nanomaterial with improved magnetic properties by a one-step solvothermal method. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 24, p. 8230-8235, 2013.

DOI: <https://doi.org/10.1021/ie400334c>.

Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie400334c>. Acesso em: 07 de nov.2020.

ZHOU, L.; ZHOU, H.; HU, Y.; YAN, S.; YANG, J. Adsorption removal of cationic dyes from aqueous solutions using ceramic adsorbents prepared from industrial waste coal gangue. **Journal of environmental management**, v. 234, p. 245-252, 2019.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.01.009>.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030147971930009X>. Acesso em: 20 de fev.2021.

APÊNDICE A – ANÁLISES DO PERCENTUAL DE REMOÇÃO VARIANDO OS PH'S E TEMPO DE CONTATO

Nas Tabelas 13 e 14 são apresentados os percentuais de remoção em função do tempo de contato e pHs para as Rodaminas 6G e B-NPs de Fe_3O_4 e NPs de $CoFe_2O_4$, respectivamente.

Apesar de nos experimentos anteriores já ter ficado estabelecido que o pH 4 seria o utilizado para efetuar as análises seguintes de adsorção, aqui são mostrados todos os pHs estudados em função dos tempos de contato.

Tabela 13 - Análises do percentual de remoção para os sistemas Rodamina 6G com NPs de Fe_3O_4 nos tempos de 30, 60, 90, 120 e 150 minutos.

Análise	pH	Percentual de Remoção (%R)				
		30min	60min	90min	120min	150min
1	4	93,64±0,92	94,35±0,38	94,87±0,43	90,45±0,64	87,96±0,47
2	6	93,25±0,55	94,00±0,23	94,36±0,21	94,42±0,27	94,00±0,19
3	9	91,66±0,35	92,97±0,45	93,57±0,27	94,56±0,34	94,63±0,41
4	11	92,00±0,49	92,34±0,30	92,74±0,59	91,83±0,71	92,84±0,82

Fonte: Autora (2021).

Tabela 14 - Análises do percentual de remoção para os sistemas Rodamina 6G com NPs de $CoFe_2O_4$ nos tempos de 30, 60, 90, 120 e 150 minutos.

Análise	pH	Percentual de Remoção (%R)				
		30min	60min	90min	120min	150min
5	4	91,32±0,23	93,33±0,17	93,63±0,25	93,68±0,16	93,44±0,27
6	6	91,74±0,66	93,62±0,25	93,92±0,33	94,00±0,19	93,82±0,18
7	9	87,43±0,82	90,00±0,41	90,64±0,29	90,93±0,27	91,18±0,24
8	11	80,84±0,90	76,54±0,53	77,65±0,58	79,94±0,42	81,25±0,38

Fonte: Autora (2021).

Em pH 6 para Rodamina B com as NPs de magnetita pode-se observar percentuais de remoção menores Tabela 15, na faixa de 56% a 58%. No pH 6 no sistema Rodamina B com as NPs de $CoFe_2O_4$, a eficiência de remoção permaneceu em torno de 83% a 86% Tabela 16. Esses resultados reforçam a escolha anterior, do pH 4 para os testes de adsorção para os quatro sistemas.

Tabela 15 - Análises da eficiência de remoção para os sistemas Rodamina B com NPs de Fe₃O₄ nos tempos de 30, 60, 90, 120 e 150 minutos.

Análise	pH	Percentual de Remoção (%R)				
		30min	60min	90min	120min	150min
9	4	80,74±0,92	82,06±0,45	82,22±0,36	82,96±0,72	81,70±0,21
10	6	56,64±0,56	58,22±0,52	58,83±0,45	58,70±0,44	58,38±0,68
11	9	32,41±0,74	35,66±0,66	37,01±0,78	37,53±0,39	38,26±0,37
12	11	12,75±0,38	13,59±0,4	14,90±0,64	16,25±0,33	15,39±0,70

Fonte: Autora (2021).

Tabela 16 - Análises da eficiência de remoção para os sistemas Rodamina B com NPs de CoFe₂O₄ nos tempos de 30, 60, 90, 120 e 150 minutos.

Análise	pH	Percentual de Remoção (%R)				
		30min	60min	90min	120min	150min
13	4	80,00±0,79	84,37±0,43	89,57±0,78	89,41±0,87	89,64±0,27
14	6	83,00±0,56	86,14±0,57	86,40±0,51	86,62±0,52	86,27±0,36
15	9	76,92±0,44	80,0±0,58	80,67±0,45	81,13±0,49	81,58±0,74
16	11	30,52±0,97	32,80±0,84	37,72±0,39	47,26±0,51	52,88±0,89

Fonte: Autora (2021).