



ADSORÇÃO DO CORANTE VIOLETA DE METILA 2B POR UM COMPÓSITO FERROMAGNÉTICO

C. De Marco; F. Ferrarini; L. R. Bonetto; L. T. Toaldo; J. S. Crespo; L. N. Carli; M. Giovanela

Centro de Ciências Exatas e Tecnologia – Universidade de Caxias do Sul
Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130 – CEP: 95070-560 – Caxias do Sul – RS – Brasil
Telefone: (54) 3218-2100 – Email: mgiovan1@gmail.com

RESUMO: Este estudo teve por objetivo avaliar a capacidade de adsorção de um compósito de haloisita nanotubular (HNT) e magnetita (Fe_3O_4) frente ao corante catiônico violeta de metila 2B (MV 2B) em meio aquoso. Inicialmente, determinou-se o pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do compósito HNT- Fe_3O_4 , a fim de conhecer qual é a carga líquida na interface do material sob diversas condições de pH. A capacidade de adsorção do compósito de HNT- Fe_3O_4 foi investigada em um sistema em batelada a 25 °C. Além disso, a influência de parâmetros experimentais, tais como massa de adsorvente, pH inicial do meio e velocidade de agitação do sistema no processo de adsorção foi estudada. A cinética de adsorção seguiu o modelo de pseudosegunda ordem. Em relação ao equilíbrio de adsorção, a isoterma de Langmuir forneceu o melhor ajuste para os dados experimentais, sendo a capacidade máxima de adsorção (q_m) igual a 20,04 mg g⁻¹.

PALAVRAS-CHAVE: compósito ferromagnético; violeta de metila 2B; adsorção.

ABSTRACT: The aim of this study was to evaluate the adsorption capacity of a nanotubular halloysite (HNT) and magnetite (Fe_3O_4) composite for the removal of methyl violet 2B (MV 2B) cationic dye in an aqueous medium. Initially, the point of zero charge (pH_{PZC}) of the HNT- Fe_3O_4 composite was determined in order to know the net charge at the material interface at various pH conditions. The adsorption capacity of the HNT- Fe_3O_4 composite was investigated in a batch system at 25 °C. Furthermore, the influence of the experimental parameters in the adsorption process, such as the adsorbent mass, the pH of the medium, and the agitation speed of the system were evaluated. The adsorption kinetics followed the pseudo-second order model. For the adsorption equilibrium, the Langmuir isotherm provided the best fit to the experimental data. The maximum adsorption capacity (q_m) was equal to 20.04 mg g⁻¹.

KEYWORDS: ferromagnetic composite; methyl violet 2B; adsorption.

1. INTRODUÇÃO

O futuro do planeta Terra e de sua biodiversidade é uma preocupação comum a todas as pessoas nos dias de hoje. De acordo com Gupta e Suhas (2009), o rápido desenvolvimento tecnológico ocorrido nas últimas décadas ocasionou grandes problemas ambientais, principalmente quanto à poluição dos recursos hídricos. Nesse contexto, Forgacs et al. (2004) demonstraram que os corantes consistem em uma das principais classes de poluentes responsáveis

pelo desequilíbrio nos ecossistemas aquáticos, uma vez que sua complexa estrutura molecular lhes proporciona certo grau de estabilidade, tornando difícil sua remoção.

O desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento de efluentes tem gerado interesse nos últimos anos, devido ao aumento da conscientização acerca da preservação ambiental, além da rigidez da legislação específica. Segundo Guaratini e Zanoni (2000), diferentes métodos para tratamento de efluentes contendo corantes vêm sendo empregados, principalmente os processos de



coagulação, de biodegradação e de adsorção. Novas investigações, como a de Bujdák (2006), estão sendo direcionadas para a otimização do tratamento de efluentes têxteis através de novas tecnologias à base de argilas, incluindo nanomateriais. Estudos realizados por Pan et al. (2011) e Xie et al. (2011) descrevem métodos de preparação e de uso de compósitos magnéticos à base de haloisita (HNT), enquanto que o trabalho de Duan et al. (2012) tem demonstrado que combinando as propriedades adsorventes da HNT com as propriedades magnéticas da magnetita (Fe_3O_4) pode-se produzir adsorventes promissores.

Diante do exposto, a adsorção com materiais alternativos e de baixo custo se constitui uma importante alternativa em processos de remoção de cor dos efluentes. Dessa forma, o presente trabalho teve por objetivo avaliar a capacidade de remoção do corante violeta de metila 2B (VM 2B), utilizando como adsorvente um compósito com características ferromagnéticas, constituído por uma matriz argilosa de HNT e por nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

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

2.2. Preparação do Compósito Ferromagnético

O compósito de HNT- Fe_3O_4 foi preparado com base no método da precipitação química proposto por Duan et al. (2012). Inicialmente, 6,25 g de HNT foram adicionados a 500 mL de uma solução aquosa contendo 7,275 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ e 3,75 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. A suspensão foi então refluxada durante 3 h em um banho de glicerina a $120 \text{ }^\circ\text{C}$, sob atmosfera inerte de N_2 . Posteriormente, a mistura foi resfriada até $50 \text{ }^\circ\text{C}$ e, em seguida, sob agitação magnética vigorosa, foi adicionada, gota a gota, uma solução de NaOH

$4,0 \text{ mol L}^{-1}$ até que o pH do meio ficasse entre 9,0 e 10,0. A mistura foi então envelhecida nessa mesma temperatura durante 2,5 h, também sob atmosfera inerte de N_2 . Ao término desse procedimento, a mistura foi filtrada e lavada com água deionizada várias vezes. O material obtido foi seco em estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h.

2.3. Determinação do pH_{PCZ} do Compósito de HNT- Fe_3O_4

A determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) consistiu em adicionar 0,10 g do compósito de HNT- Fe_3O_4 em erlenmeyers contendo 50 mL de solução de KNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, com pH ajustado entre 2,0 e 11,0 por meio da adição de soluções de KOH ou HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. As suspensões permaneceram sob agitação constante a uma velocidade de 400 rpm por 24 h a aproximadamente $25 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo filtradas ao término desse procedimento. Os valores de pH inicial e final foram medidos em um pHmetro DIGIMED DM-20. Segundo Mallet al. (2006), o pH_{PCZ} é determinado no ponto de intersecção de um gráfico de ΔpH (pH inicial – pH final) em função do pH inicial, onde ΔpH é igual a zero.

2.4. Ensaios de Adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados com 25 mL de solução aquosa de VM 2B em dois agitadores mecânicos microprocessados de 5 provas DI 18MP (Jar-test) a 25°C durante 6 h. As quantidades mássicas foram medidas em uma balança SARTORIUS TE214S e após a adsorção, as amostras foram expostas a um campo magnético, por meio da aproximação de um ímã de 4000 G, por 5 min, a fim de separar o compósito de HNT- Fe_3O_4 da solução de VM 2B.

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

A eficiência de remoção (%), a quantidade de VM 2B adsorvido pelo compósito no instante t (q_t , mg g^{-1}) e no estado de equilíbrio (q_e , mg g^{-1}) foram calculadas por meio das Equações 1, 2 e 3, respectivamente, propostas por Xie et al. (2011) e



Duan et al. (2012):

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

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

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

onde C_o , C_t e C_e são as concentrações inicial, no tempo t e de equilíbrio de VM 2B (mg L^{-1}), m é a massa do compósito de HNT- Fe_3O_4 (g), V é o volume da solução de VM 2B (L), e q_e e q_t representam a capacidade de adsorção do compósito (mg g^{-1}) no estado de equilíbrio e no instante t (min), respectivamente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Determinação do pH_{PCZ} do Compósito de HNT- Fe_3O_4

O pH_{PCZ} é o valor de pH onde existe a igualdade entre as cargas positivas e negativas na superfície de um material, sendo possível com isso descrever as propriedades decorrentes da dupla camada elétrica em interfaces (Van Raij, 1973). Os dados necessários para a determinação do pH_{PCZ} foram obtidos através do gráfico que relaciona a diferença de pH, medido no início e no final do procedimento experimental (ΔpH), com o pH inicial (Figura 1). O valor do pH_{PCZ} encontrado para o compósito de HNT- Fe_3O_4 foi de 5,02. Segundo Mall et al. (2006), quando o pH do meio é menor do que o pH_{PCZ} , o material adsorvente encontra-se carregado positivamente, o que favorece a adsorção de compostos com cargas negativas, como os corantes aniônicos. Na situação em que o pH do meio é maior do que o pH_{PCZ} , o adsorvente encontra-se carregado negativamente, favorecendo a adsorção de compostos com cargas líquidas positivas, como é o caso do VM 2B, que é um corante catiônico. Com isso, pode-se concluir que o processo de adsorção desse corante pelo compósito de HNT- Fe_3O_4 deva ser favorecido em meios com pH maior do que 5,02.

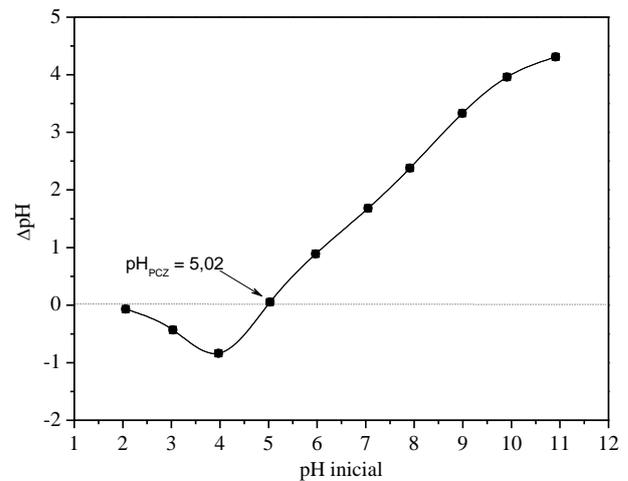


Figura 1. Curva para a determinação do pH_{PCZ} do compósito de HNT- Fe_3O_4 .

3.2. Efeito dos Parâmetros Experimentais no Processo de Adsorção

3.2.1. Velocidade de agitação do sistema:

Os resultados referentes à influência da velocidade de agitação do sistema no processo de adsorção do corante VM 2B pelo compósito de HNT- Fe_3O_4 são apresentados na Figura 2. Como pode ser observado, o percentual de remoção aumenta à medida que a velocidade de agitação do sistema também aumenta, o que indica a ocorrência de uma maior interação entre o adsorvente e o adsorvato. Além disso, o maior percentual de remoção ocorre quando a velocidade de agitação do sistema é igual a 700 rpm. Para valores superiores a este, o percentual de remoção começa a diminuir, indicando que o aumento da velocidade de agitação nessa faixa é desfavorável à interação adsorvente-adsorvato, uma vez que a alta taxa de turbulência do meio promove o arraste das partículas de VM 2B antes que elas possam interagir com o compósito. A diminuição do percentual de remoção também pode ser explicada, segundo Suzuki (1990), pelo arraste das partículas de HNT- Fe_3O_4 pelo fluido, devido à alta velocidade do sistema, o que também prejudica a interação do compósito com o corante.

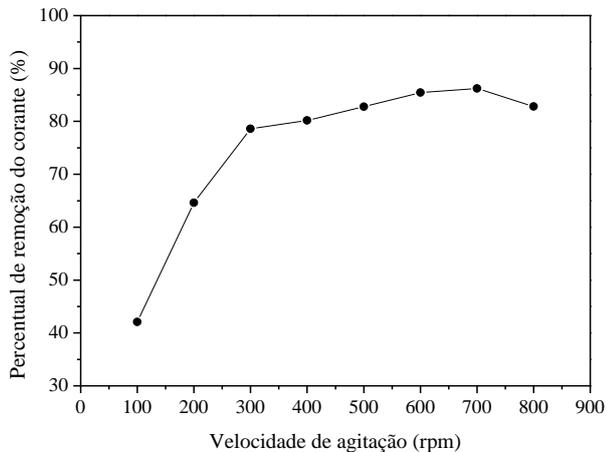


Figura 2. Influência da velocidade de agitação no processo de adsorção do corante VM 2B.

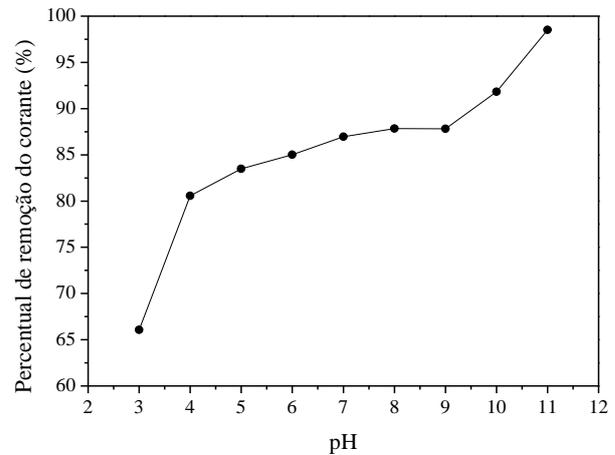


Figura 3. Influência do pH inicial do meio no processo de adsorção do corante VM 2B.

3.2.2. pH do meio: Os resultados relativos à influência do pH inicial do meio no processo de adsorção do corante VM 2B pelo compósito de HNT-Fe₃O₄ são apresentados na Figura 3. Esse gráfico mostra que o percentual de remoção do corante aumenta à medida que o pH do meio aumenta. Em meios que apresentam caráter mais ácido, ocorre uma baixa interação entre o adsorvente e o adsorvato. Esse comportamento era esperado, devido ao valor do pH_{PZC} do compósito de HNT-Fe₃O₄ ser menor do que 7,0. Nessas condições, o compósito de HNT-Fe₃O₄ encontra-se carregado positivamente, ou seja, com a mesma carga líquida do corante, resultando na repulsão eletrostática entre ambos. Além disso, para valores de pH menores do que 3,2, tem-se o início da mudança de coloração do VM 2B de violeta para o amarelo, o que acaba alterando o valor do máximo de absorção na região do visível. Todos esses fatores resultam em um cenário adverso para a realização do processo de adsorção em meio ácido. Na faixa de pH entre 9,0 e 13,0 ocorre uma reação entre o corante e os íons OH⁻, os quais estão presentes em excesso na solução. Duynstee e Grunwald (1959) mostraram que esses íons atacam o átomo central de carbono da molécula de VM 2B, formando uma base carbinol com geometria molecular diferente. O composto formado não possui coloração, o que explica os altos percentuais de remoção na referida faixa de pH. Com base nessas observações, as melhores condições para a realização dos ensaios de adsorção situam-se na faixa de pH entre 5,0 e 9,0. Nesse contexto, os ensaios de adsorção foram realizados em pH = 7,0, a fim de se evitar a neutralização do meio quando o efluente tratado for descartado.

3.2.3. Quantidade mássica de adsorvente:

Os resultados relativos à influência da quantidade mássica de adsorvente no processo de adsorção do corante VM 2B são apresentados na Figura 4. Os resultados mostram que o percentual de remoção apresenta comportamento crescente, à medida que a quantidade mássica de adsorvente aumenta. Contudo, os valores para a quantidade de corante adsorvida por massa de compósito (q_t) apresentam comportamento contrário ao percentual de remoção. O valor para esse parâmetro deve ser escolhido com base no ponto de intersecção das curvas, sob a justificativa de que ali ocorre a melhor relação custo-benefício (Duan et al., 2012). No entanto, para os ensaios de adsorção, foi escolhida a massa de 0,15 g, pois essa quantidade mássica resultou em elevados valores para o percentual de remoção (acima de 85%) e para o valor de q_t (12,18 mg g⁻¹), principalmente se comparado à massa de 0,1 g, a qual apresentou um percentual de remoção em torno de 60% e um q_t igual a 12,61 mg g⁻¹. A utilização de um valor mássico maior do que 0,15 g não apresentou vantagens significativas em termos de percentual de remoção, com um aumento de aproximadamente 5%, sendo que a queda de rendimento em termos de q_t é maior (superior a 2,0 mg g⁻¹).

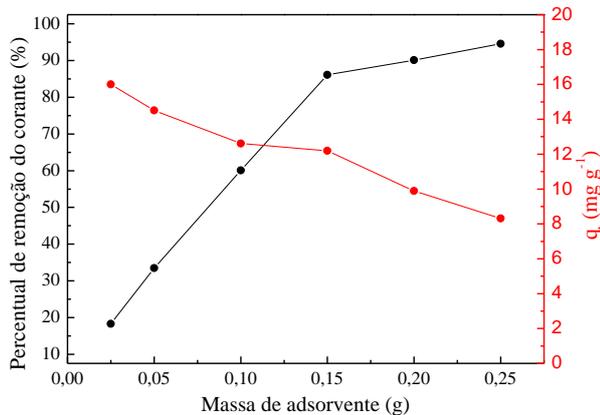


Figura 4. Influência da quantidade mássica de adsorvente no processo de adsorção do corante VM 2B.

3.3. Cinética de Adsorção

Os resultados relativos à influência da concentração inicial de corante e do tempo de contato no processo de adsorção foram obtidos a partir da análise do gráfico apresentado na Figura 5.

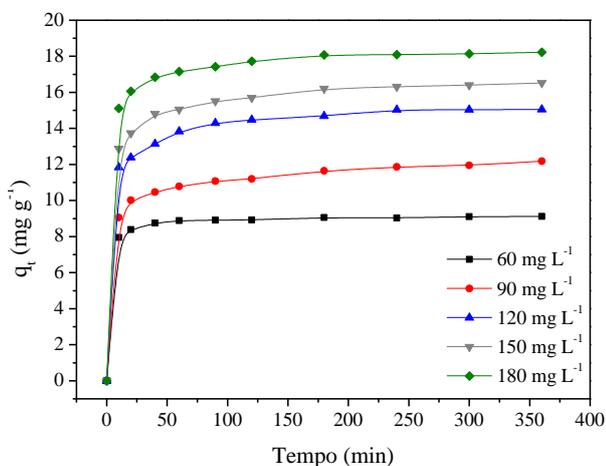


Figura 5. Influência da concentração inicial de corante e do tempo de contato no processo de adsorção do corante VM 2B. Condições dos ensaios de adsorção: velocidade de agitação=700 rpm, pH=7,0 e T=25 °C.

Como pode ser observado, os valores de q_t aumentam à medida que as concentrações iniciais de VM 2B na solução aumentam, e esses valores tendem a serem constantes após certo período de tempo para cada ensaio realizado.

As curvas apresentadas na Figura 5 mostram que a remoção foi mais rápida nos primeiros minutos do processo, pois nesse período há uma maior disponibilidade dos sítios de adsorção. Mall

et al. (2006) mostraram que à medida que a ocupação gradual desses sítios aumenta, a adsorção vai se tornando mais lenta e menos eficiente.

Para se identificar o mecanismo de adsorção, o potencial de taxa de remoção e o controle das etapas envolvidas no processo, dois modelos cinéticos (o de pseudoprimeira e de pseudossegunda ordem) apresentados por Liu et al. (2011) podem ser adotados. A equação de pseudoprimeira ordem pode ser expressa por meio da Equação 4:

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

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

Tabela 1. Parâmetros cinéticos do modelo de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem para adsorção do VM 2B pelo composto de HNT- Fe_3O_4 .

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



Os valores do coeficiente de correlação (r) para o modelo de pseudoprimeira ordem variaram de 0,873 a 0,956 para concentrações iniciais de VM 2B iguais a 60, 90, 120, 150 e 180 mg L⁻¹. Além disso, os valores experimentais de $q_{e,exp}$ (mg g⁻¹) divergem dos valores calculados $q_{e,cal}$ (mg g⁻¹), conforme pode ser observado na Tabela 1. Isso indica que a adsorção do VM 2B pelo compósito não segue o modelo cinético de pseudoprimeira ordem, ou seja, não é um fenômeno de difusão controlada, mas que outras etapas do processo são as responsáveis pelo controle da cinética. O modelo cinético de pseudossegunda ordem, por sua vez, pode ser expresso pela Equação 5:

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

onde k_2 é a constante de pseudossegunda ordem (g mg⁻¹ min⁻¹). De maneira análoga ao modelo cinético de pseudoprimeira ordem, os parâmetros k_2 e q_e foram determinados a partir dos coeficientes linear e angular das equações, formadas pela regressão de t/q_t em função de t , respectivamente. O valor de r das parcelas lineares em diferentes concentrações é igual a 0,999, o que sugere que a adsorção de VM 2B pelo compósito segue o modelo cinético de pseudossegunda ordem, no qual a taxa das interações químicas entre o corante e os sítios do adsorvente é a etapa que controla a cinética total do processo. Além disso, os dados calculados ($q_{e,cal}$) são consistentes com os dados experimentais ($q_{e,exp}$), conforme pode ser observado na Tabela 1.

3.4. Isotermas de Adsorção

O modelo de isoterma e o mecanismo de adsorção são fundamentais na descrição da interação que ocorre entre o adsorvente e o adsorvato. Os dados de equilíbrio foram analisados utilizando-se os modelos de Freundlich e de Langmuir. A equação empírica de Freundlich é aplicável à adsorção em superfícies heterogêneas, onde a interação entre as moléculas adsorvidas não é limitada à formação de uma monocamada. A constante de Freundlich (k_F) está relacionada com a capacidade de adsorção do adsorvente: quanto maior o seu valor, maior será a afinidade pelo adsorvato. O parâmetro empírico $1/n$, por sua vez, está relacionado com a intensidade de adsorção, o qual varia com a heterogeneidade do material. Liu et al. (2011) mostraram que quando os valores de $1/n$ estão no intervalo de 0,1 a 1,0, o processo de

adsorção é favorável. A forma linearizada da equação de Freundlich é expressa de acordo com a Equação 6:

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

onde k_F é a constante isotérmica de Freundlich (L g⁻¹) e $1/n$ é um parâmetro empírico adimensional. Os valores de k_F e $1/n$ foram determinados a partir dos coeficientes linear e angular das equações formadas pela regressão de $\ln q_e$ em função de $\ln C_e$, respectivamente. Esses valores, assim como os de r , encontram-se na Tabela 2. Pela análise dos resultados, pode-se verificar que os dados experimentais se ajustam relativamente bem ao modelo de Freundlich, pois o valor de r é maior do que 0,98. Além disso, o valor de 0,409 para o parâmetro $1/n$ é menor do que 1,0, sugerindo que a adsorção é favorável sob as condições pressupostas pelo modelo de Freundlich.

O modelo de Langmuir, por outro lado, baseia-se no pressuposto de adsorção em monocamada em um adsorvente estruturalmente homogêneo, onde todos os sítios de sorção são idênticos e energeticamente equivalentes, conforme Suzuki (1990). A forma linear da equação de Langmuir pode ser expressa de acordo com a Equação 7:

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

onde q_m é a capacidade de adsorção máxima teórica que corresponde a uma cobertura monocamada (mg g⁻¹) e k_L é a constante isotérmica de Langmuir (L mg⁻¹). Os valores de k_L e q_m foram determinados a partir dos coeficientes linear e angular das equações formadas pela regressão de C_e/q_e em função de C_e , respectivamente.

Com a finalidade de verificar se o processo de adsorção é favorável ou não, a constante adimensional R_L (fator de separação) foi igualmente definida. Diz-se que a adsorção é um processo irreversível quando R_L é 0,0; favorável, quando R_L está entre 0,0 e 1,0; linear, quando R_L é igual a 1,0, e desfavorável quando R_L é maior do que 1,0 (Duan et al., 2012). O fator de separação R_L pode ser definido com base na Equação 8:

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



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

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

Tabela 2. Constantes das isotermas de adsorção do VM 2B pelo compósito de HNT- Fe_3O_4 .

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

4. CONCLUSÃO

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

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES pelo apoio financeiro.

6. REFERÊNCIAS

- BUJDÁK, J. Effect of the layer charge of clay minerals on optical properties of organic dyes. A review. **Appl. Clay Sci.**, Amsterdam, v. 34, n. 1-4, p. 58-73, 2006.
- DUAN, J.; LIUB, R.; CHENC, T.; ZHANG, B.; LIU, J. Halloysite nanotube- Fe_3O_4 composite for removal of methyl violet from aqueous solutions. **Desalination**, Amsterdam, v. 293, p. 46-52, 2012.
- DUYNSTEE, E. F. J.; GRUNWALD, E. Organic reactions occurring in or on micelles II: kinetic and thermodynamic analysis of the alkaline fading of triphenylmethane dyes in the presence of detergent salts. **J. Am. Chem. Soc.**, Washington, v. 81, p. 4542-4548, 1959.
- FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environ. Int.**, Elmsford, vol. 30, ii. 7, pp. 953-971, 2004.
- GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 28, n. 1, p. 71-78, 2000.
- GUPTA, V. K.; SUHAS, Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **J. Environ. Manage.**, Londres, vol. 90, ii. 8, pp. 2313-2342, 2009.
- LIU, R.; ZHANG, B.; MEI, D.; ZHANG, H.; LIU, J. Adsorption of methyl violet from aqueous solution by halloysite nanotubes. **Desalination**, Amsterdam, v. 268, n. 1-3, p. 111-116, 2011.
- MALL, I. D.; SRIVASTAVA, V. C.; KUMAR, G. V. A.; MISHRA, I. M. Characterization and utilization of mesoporous fertilizer plant waste carbon for adsorptive removal of dyes from aqueous solution. **Colloids Surf., A**, Amsterdam, v. 278, p. 175-187, 2006.



PAN, J.; YAO, H.; XU, L.; OU, H.; HUO, P.; LI, X.; YAN, Y. Selective recognition of 2,4,6-trichlorophenol by molecularly imprinted polymers based on magnetic halloysite nanotubes composites. **J. Phys. Chem.**, Amsterdam, v. 115, n. 13, p. 5440-5449, 2011.

SUZUKI, M. **Adsorption engineering**. Tokyo: Kodansha, 1990. 295 p.

VAN RAIJ, B. Determinação do ponto de carga zero em solos. **Revista Científica do Instituto Agrônomo do Estado de São Paulo**, Campinas, v. 32, n. 18, p. 337-347, 1973.

XIE, Y.; QIAN, D.; WU, D.; MA, X. Magnetic halloysite nanotubes/iron oxide composites for the adsorption of dyes. **Chem. Eng. J.**, Amsterdam, v. 2, n. 168, p. 959-963, 2011.