

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DIRETORIA DE GRADUAÇÃO E EDUCAÇÃO PROFISSIONAL
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

JUAN PABLO RUIZ DE ALMEIDA DA FROTA

**SÍNTESE E UTILIZAÇÃO DE SÍLICA MESOPOROSA MAGNÉTICA
MODIFICADA PARA REMOÇÃO DO SURFACTANTE CLORETO DE
DODECILPIRIDÍNIO CONTIDO EM ÁGUAS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

MEDIANEIRA

2016

JUAN PABLO RUIZ DE ALMEIDA DA FROTA

**SÍNTESE E UTILIZAÇÃO DE SÍLICA MESOPOROSA MAGNÉTICA
MODIFICADA PARA REMOÇÃO DO SURFACTANTE CLORETO DE
DODECILPIRIDÍNIO CONTIDO EM ÁGUAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
como requisito parcial à obtenção do título de
Engenheiro Ambiental da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná

Orientadora: Prof^a. Dra. Renata Mello Giona
Co-orientador: Prof. Dr. Daniel Walker Tondo

MEDIANEIRA

2016

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado força, saúde e determinação para superar as adversidades.

À minha mãe, maior exemplo de coragem, integridade e força. Ao mesmo tempo que me ensinou a voar, teve discernimento para colocar meus pés no chão. Muito obrigado pelo amor incondicional.

À minha amada família:tios(as), primos(as) e avós por serem meu alicerce em toda minha caminhada acadêmica.

A meus pais, Marly e Frota, por me serem meu porto seguro e me guiarem pelas veredas do bem. Agradeço também à minha namorada, Ana, pelo enorme carinho e paciência nos momentos difíceis.

Agradeço aos meus primos, Washington e Renata, que me acolheram com muito amor no início da minha vida acadêmica.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná e a todo seu corpo docente, pela oportunidade e pelo conhecimento agregado nesses 5 anos.

À minha orientadora, Prof^a. Dra. Renata Mello Giona, e meu co-orientador, Prof.Dr. Daniel Walker Tondo, pelos ensinamentos, pelo exemplo de profissionalismo, pela paciência na discussão dos resultados e pela oportunidade de fazer parte do grupo de pesquisa.

Agradeço ao Prof. Dr. AlesandroBail por toda ajuda, correções, aprendizado e incentivo.

Aos professores, Me. Eduardo Borges Lied e Me. Ismael Laurindo Costa Junior, por aceitarem o convite para participar dessa defesa.

Agradeço à Companhia de Saneamento do Paraná, SANEPAR, pelo apoio e abertura para realização desse trabalho.

Ao PROGRAD pela bolsa de fomento às ações do trabalho de conclusão de curso.

Aos queridos amigos da AMBTEC, Aline Cavalli, Flávia Miyamoto, Patricia Marmentini e Paula Remor, pelos trabalhos em grupo e por tornarem os dias tão divertidos, bem como aos amigos Felipe Moritz, Pamella Mendes, Andrieli Helmann, Leonardo Fürst e Mateus Pituco pelo companheirismo, pelos momentos alegres e desafiadores.

A todos que, ainda que não tenham sido citados, me ajudaram nessa jornada, meu muito obrigado.

E você aprende que realmente pode suportar (...), que realmente é forte e que pode ir muito mais longe depois de pensar que não se pode mais. E que realmente a vida tem valor e que você tem valor diante da vida! Nossas dúvidas são traidoras e nos fazem perder o bem que poderíamos conquistar se não fosse o medo de tentar. (SHAKESPEARE, William).

RESUMO

FROTA, Juan P. R. A. **Síntese e utilização de sílica mesoporosa magnética modificada para remoção do surfactante cloreto de dodecilpiridínio contido em águas.** 2016. 52f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2016.

Alguns contaminantes podem ser carcinogênicos ou cumulativos, responsáveis pela proliferação de microrganismos patogênicos, algas ou pela destruição da vida natural e, desta forma, devem ser removidos ou terem seus níveis de concentração diminuídos abaixo dos limites permitidos, como é o caso do surfactante cloreto de dodecilpiridínio (DPC). Os surfactantes são tensoativos que interferem na taxa de aeração e na taxa de luminosidade nos corpos hídricos, desta forma neste trabalho, foi preparado e caracterizado o óxido de ferro recoberto com sílica mesoporosa modificada com brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB). Esse material foi avaliado quanto a sua capacidade em remover o surfactante cloreto de dodecilpiridínio (DPC) de solução aquosa. Os resultados obtidos mostraram que o material foi capaz de remover 89% do contaminante, além de apresentar um q_{max} de aproximadamente 5,5 mg de DPC por grama de adsorvente. O ajuste dos dados através dos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich para adsorção não se apresentaram adequados, provavelmente devido à complexidade dos parâmetros envolvidos no sistema. O equilíbrio de reação de mostrou rápido, seguindo cinética de pseudo segunda ordem, com 85% de remoção em 1 minuto de contato, com uma velocidade de $31,80 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

Palavras-chave: Adsorção. Surfactante. Tratamento de água. Sílica.

ABSTRACT

FROTA, Juan P. R. A. **Synthesis and utilization of modified mesoporous silica for removal of surfactant dodecylpyridinium chloride from water.** 2016. 52f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2016.

Some contaminants may be carcinogenic or cumulative, responsible for the proliferation of pathogenic microorganisms, algae or the destruction of life and, therefore, must be removed or have their concentration levels below the permitted limits, as in the case of the surfactant dodecylpyridinium chloride. Surfactants are tensoactives that interfere with the aeration rate and the luminosity rate in the water, in this sense, on the present study it was synthesized and characterized particles of iron oxide coated with modified mesoporous silica covered with cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide. The material was tested in the removal of the surfactant dodecylpyridinium chloride (DPC) contained in water. The solid was able to remove 89% of the contaminant, showing a maximum adsorption capacity (q_{max}) of approximately 5.5 mg of DPC per gram of adsorbent. The reaction equilibrium showed to be fast with 85% of DPC removal in 1 minute of contact with the adsorbent, and adsorption followed the pseudo-second-order kinetic model with a rate constant of $31.80 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

Keywords: Adsorption. Surfactant. Watertreatment. Silica.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Ilustração dos surfactantes iônicos, dipolar iônico e não-iônicos	15
Figura 2 - Estrutura molecular do DPC	16
Figura 3 - Tipos de isothermas: q_e é quantidade máxima de soluto retida no adsorvente no equilíbrio e C_e é a concentração de equilíbrio	20
Figura 4 - Ilustração do processo de síntese do óxido de ferro (Fe_3O_4)	24
Figura 5 - Ilustração do processo de síntese do óxido de ferro recoberto com sílica mesoporosa ($Fe_3O_4@SiO_2$)	25
Figura 6 - Ilustração do processo de síntese da $Fe_3O_4@SiO_2/CTAB$	26
Figura 7 - Espectro da solução de DPC $1 \times 10^{-4} M$ entre os comprimentos de onda 230 nm a 280 nm	28
Figura 8 - Curva de calibração das soluções de DPC em água (Uv-vis)	29
Figura 9 - Espectros vibracionais de infravermelho de (a) CTAB, (b) Fe_3O_4 sintetizado sem CTAB, (c) $Fe_3O_4@CTAB$ (sintetizada em solução de CTAB $1,0 \times 10^{-2} M$), (d) $Fe_3O_4@SiO_2$ e (e) $Fe_3O_4@SiO_2/CTAB$	30
Figura 10 - Difractogramas do Fe_3O_4 sintetizado (a) sem CTAB, (b) na presença de solução de CTAB $1,0 \times 10^{-2} M$ e (c) na presença de solução de CTAB $1,0 \times 10^{-4} M$	31
Figura 11 - ATG do (a) Fe_3O_4 , (b) $Fe_3O_4@CTAB$ e (c) $Fe_3O_4@SiO_2/CTAB$	32
Figura 12 - Imagens de MET de (a) Fe_3O_4 , (b) $Fe_3O_4@CTAB$ e (c) $Fe_3O_4@SiO_2/CTAB$..	33
Figura 13 - Gráfico da (●) massa de DPC adsorvido por grama de $Fe_3O_4@SiO_2/CTAB$ e (■) porcentagem de DPC removido em função do tempo de contato. Massa de 35 mg de $Fe_3O_4@SiO_2/CTAB$ $1 \times 10^{-4} M$	34
Figura 14 - Ajuste linear dos dados utilizando o (a) modelode pseudo-primeira ordem e o (b) modelode pseudo-segunda ordem	35
Figura 15 - Gráfico da (●) massa de DPC adsorvido e (■) porcentagem de DPC removido em função da variação de massa da $Fe_3O_4@SiO_2/CTAB$ $1 \times 10^{-4} M$	37
Figura 16 - Gráfico da (●) massa de DPC adsorvido/massa de partícula e (■) porcentagem de DPC removido em função da variação da temperatura	38
Figura 17 - Gráfico da (●) massa de DPC adsorvido/massa de sólido e (■) porcentagem de DPC removido em função da variação de pH da $Fe_3O_4@SiO_2/CTAB$ $1 \times 10^{-4} M$	39

Figura 18–Quantidade de DPC adsorvido por grama de adsorvente (mg.g^{-1}) em função da concentração de DPC no equilíbrio (mg.L^{-1}).....	40
Figura 19 – Ajuste dos dados de acordo com as expressões(a) linearizada de Freundlich; (b) linearizada de Langmuir	41
Figura 20–Porcentagem de remoção de DPC em função do sólido utilizado	43
Figura 21 – (a) e (b) Interação dos surfactantes CTAB e DPC com a sílica mesoporosa magnética	44
Figura 22 - Gráfico da (•) massa de DPC adsorvido/massa do sólido e (■) porcentagem de DPC removido em função do volume de água de lavagem no sólido $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB}$ $1 \times 10^{-4}\text{M}$	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tempo de contato vs Massa DPC ads/Massa Partícula.....	33
Tabela 2 - Parâmetros cinéticos para remoção do DPC.....	36
Tabela 3 - Variação de massa vs Massa DPC adsorvida	36
Tabela 4 - Variação de temperatura vs Massa DPC adsorvida/massa de partícula	38
Tabela 5 - Variação de pH em função da massa DPC adsorvida/massa de partícula.....	39
Tabela 6 – Parâmetros obtidos através dos ajuste dos dados	42
Tabela 7 - Porcentagem de remoção do DPC em diferentes concentrações de CTAB no sólido	42
Tabela 8 – Reutilização do sólido $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB } 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ após experimentos de batelada	45

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 OBJETIVOS	14
1.1.1 Objetivo Geral	14
1.1.2 Objetivos Específicos	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 SURFACTANTES	15
2.2 NOVOS ADSORVENTES	16
2.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	18
2.4 MODELOS CINÉTICOS	21
3 METODOLOGIA	23
3.1 SÍNTESE DOS MATERIAIS ADSORVENTES	23
3.1.1 Síntese de Fe_3O_4	23
3.1.2 Síntese de $Fe_3O_4@SiO_2$	24
3.1.3 Síntese de $Fe_3O_4@SiO_2/CTAB$	25
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS OBTIDOS	26
3.3 ANÁLISE DO CONTAMINANTE	27
3.3.1 Teste de adsorção do contaminante em batelada	27
3.3.2 Quantificação do cloreto de dodecilmiridínio (DPC)	27
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS	30
4.2 ADSORÇÃO DE DPC NO SÓLIDO $Fe_3O_4@SiO_2/CTAB$	33
4.2.1 Variação de tempo	33
4.2.2 Variação de massa	36
4.2.3 Variação de Temperatura	37

4.2.4 Variação de pH.....	38
4.3 ESTUDOS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	39
4.3.1 ADSORÇÃO DE DPC EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE CTAB.	42
4.4 REUTILIZAÇÃO DO SÓLIDO Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /CTAB 1X10 ⁻⁴ M APÓS LAVAGEM COM H ₂ O	45
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	47
6 REFERÊNCIAS.....	48

1 INTRODUÇÃO

A água é a substância mais importante para a vida na Terra e um precioso recurso para a civilização humana. Uma das metas mais básicas da humanidade é que a água seja potável e acessível a toda população, mesmo que isso corresponda ao maior desafio global do século XXI. A demanda mundial de água enfrenta enormes problemas, tais como: condições climáticas, disputa por rios fronteiriços, macrocefalia urbana, mau manejo das bacias hidrográficas etc.

“No mundo, 780 milhões de pessoas ainda carecem de acesso à água de boa qualidade”(WHO, 2012). Isso significa que o tratamento básico de água, normalmente em países em desenvolvimento, é ineficiente ou não existe. Já nos países industrializados, a atividade humana consome uma enorme quantidade de água na maioria dos seus processos, agravando sua escassez em razão da contaminação das fontes naturais.

A água é um recurso renovável, porém insubstituível a vida para a maioria dos seres. Contudo, tal recurso é mal gerenciado, pois está presente a um preço baixo para bilhões de consumidores, o que estimula o desperdício. A disponibilidade de água doce potável é uma questão de saúde global, econômica e de segurança, tanto nacional quanto global, devido a grandes tensões em regiões que carecem desse recurso.

A água tem um enorme papel não apenas em questões ambientais, mas também no âmbito social e geográfico, já que o acesso à água é bem diferenciado quando se trata de regiões. Dentro do Brasil podemos observar dois horizontes, uma região sul e norte com abundância hídrica, enquanto que regiões como o nordeste sofrem com a ausência deste recurso.

A Terra é comumente chamada de planeta azul devido a abundância de água em seus três estados fundamentais, no entanto o bom manejo dos recursos hídricos é de suma importância, pois existe apenas uma pequena fração prontamente disponível de água doce em lençóis freáticos, rios e lagos, outra parte está nas geleiras, em cápsulas de gelo polar ou em locais inacessíveis.

Cada vez mais emergem problemas graves que alteram a qualidade da água em processos de poluição, seja por contaminações químicas ou bacteriológicas, eutrofização, assoreamento e saneamento básico ineficiente. Tais problemas estão diretamente ligados

ao crescimento populacional exacerbado e aos resíduos descartados de modo inadequado, os quais afetam devastadoramente os ecossistemas. Dentro desse cenário, os surfactantes necessitam de atenção, já que são muito utilizados no cotidiano e uma de suas características consiste na capacidade de diminuir a tensão formada entre dois líquidos, de onde advém o termo tensoativo, interferindo nas taxas de aeração, ou seja, as bolhas de ar permanecem um tempo menor que o necessário em contato com o meio, reduzindo a taxa de oxigenação dos corpos hídricos e comprometendo a manutenção dos seres existentes, seja da fauna ou da flora. Além disso, os tensoativos contribuem para formação de uma camada superficial formada por espuma, a qual impede a entrada de luz, interferindo no processo de fotossíntese. O tensoativo contaminante em estudo foi o cloreto de dodecilmiridínio (DPC), presente em antisséptico e em diversos produtos de consumo humano, servindo de modelo para os demais surfactantes que possuem anel piridínico em sua cadeia.

Novas oportunidades estão se desenhando no cenário de gerenciamento de água para abastecimento, uma vez que o atual sistema de tratamento, distribuição e práticas de descarga, que depende diretamente de sistemas centralizados de transporte, está longe de ser sustentável. O tratamento de água por partículas de sílica mesoporosa modificada não visa somente superar o maior desafio diante das tecnologias existentes, mas também de prover novas possibilidades e capacidades de tratamento de fontes de águas não convencionais que sejam mais econômicas e atendam à demanda.

Novas tecnologias estão surgindo quando se refere a remediação de íons poluentes devido a simplicidade, o baixo custo e alta eficácia de remoção. (AHMED *et al.*, 2013; QU *et al.*, 2013; HEIZER *et al.*, 1997). Uma dificuldade no uso dessas partículas seria a etapa de separação da solução após o processo de adsorção. No entanto, o uso do óxido de ferro (Fe_3O_4), apresenta características magnéticas favoráveis, ou seja, de fácil separação devido ao campo magnético (AHMED *et al.*, 2013; BRASIL, 2011; ONDER *et al.*, 2007; WU *et al.*, 2008).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Utilizar partículas magnéticas para remoção do surfactante cloreto de dodecilmiridínio (DPC) contido em água através de experimentos em escala de bancada.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar as partículas magnéticas de óxido de ferro recobertas com sílica mesoporosa e brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), um surfactante catiônico.
- Avaliar a capacidade adsorvente desses materiais na remoção do cloreto de dodecilmiridínio (DPC) através de experimentos em batelada. Avaliar a capacidade de reutilização dos sólidos para aplicação em processo de tratamento por batelada.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SURFACTANTES

“Surfactantes são moléculas bifuncionais, contendo em sua estrutura uma cadeia hidrofóbica e uma extremidade ou cabeça hidrofílica”(TONDO, 2011).

Como ilustrado na Figura 1, os surfactantes são substâncias anfílicas, apresentando uma parte hidrofílica (cabeça), que pode ser composta por grupamentos iônicos ou não iônicos, de elevada polaridade, e a outra parte hidrofóbica (cauda), geralmente uma cadeia alquílica. Apesar da grande maioria de surfactantes serem derivados do petróleo, existem também surfactantes naturais ou biosurfactantes, ou seja, sintetizados por plantas, microrganismos e pelo ser humano (NITSCHKE; PASTORE, 2002).

A Figura 1 apresenta as classificações dos surfactantes em função da carga da sua região hidrofílica, sendo divididos em: catiônicos, aniônicos, anfóteros e dipolar iônicos, comumente apresentados em dois grupos, iônicos ou não-iônicos. No caso dos iônicos, tais surfactantes, quando em solução aquosa, apresentam carga, seja ela positiva no caso dos surfactantes catiônicos, negativa, correspondendo a surfactantes aniônicos, ou apresentam ambas, dependendo do pH do meio, que é o caso dos anfóteros. Já os surfactantes neutros não apresentam carga quando em solução.

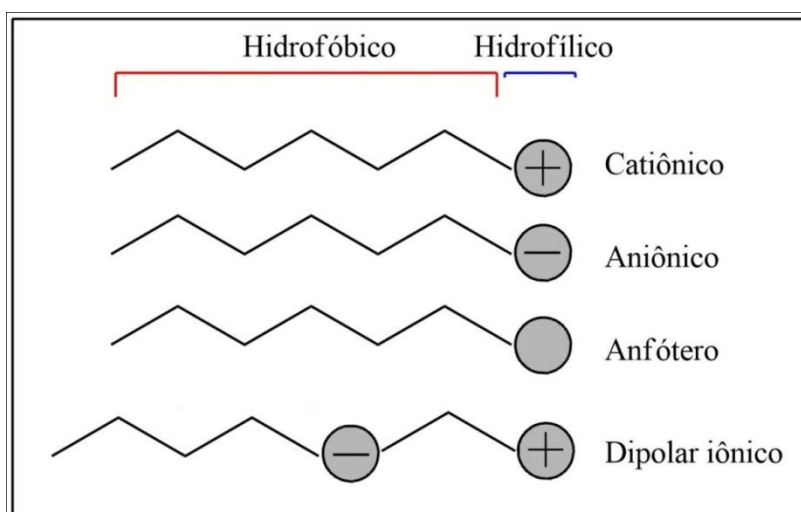


Figura 1 - Ilustração dos surfactantes iônicos, dipolar iônico e não-iônicos

Fonte:Adaptado SILVA, 2008

“O uso de tensoativos é muito diversificado e está presente no cotidiano, sendo utilizado de diferentes formas como agentes emulsificantes, espumantes, detergentes, dispersantes e solubilizantes”(NITSCHKE; PASTORE, 2002). Segundo Branzoi *et al.* (2000), o brometo de dodeciltrimetilamônio e o brometo de hexadeciltrimetilamônio(CTAB) foram utilizados na inibição da corrosão do metal ferro, na presença de ácido clorídrico.

Com relação aos surfactantes catiônicos piridínicos, destaca-se o cloreto de dodecilpiridínio (DPC), Figura 2, o qual é utilizado em formulações cosméticas como antimicrobiano, antiestático e desodorizante (VELOSO, 2014).

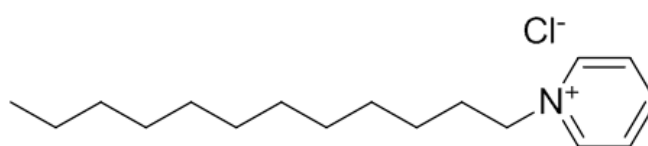


Figura 2 - Estrutura molecular do DPC

2.2 NOVOS ADSORVENTES

Mediante a inserção de novos poluentes em processos industriais acarretam-se em novos problemas com nexo água, desta forma se fazem necessário o incentivo a pesquisas por novas tecnologias e por novos materiais com capacidade adsorviva de íons poluentes, com baixo custo e elevada eficiência de remoção (AHMED *et al.*, 2013). Dentre os materiais utilizados para a síntese de novos adsorventes, destaca-se o óxido de ferro, por apresentar capacidade magnética, ou seja, através do campo magnético gerado as partículas podem ser separadas do sobrenadante nos processos de reutilização e regeneração desse material (AHMED *et al.*, 2013; GOON *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2008).

Os materiais nanoparticulados têm atraído o interesse da comunidade científica, devido ao seu tamanho e suas propriedades físicas. Esses materiais são usados para diversos campos científicos como a biotecnologia, engenharia e biomedicina (ZHANG *et al.*, 2002; YANG *et al.*, 2004). No caso de partículas magnéticas, existe a possibilidade da sua remoção pela aplicação de um campo magnético externo. Essas partículas são

atraídas pelo magneto, mas não ficam retidas após o campo magnético ser removido (ZHAO *et al.*, 2008b).

Uma importante característica de partículas magnéticas que frequentemente são utilizadas para a remediação de metais poluentes é o recobrimento da sua superfície com um material funcional.

Segundo Lucas *et. al.*, (2001) as nanoestruturas de óxido metálico podem ser comprimidas em *pellets* sem comprometer significativamente a superfície do material, desde que a pressão aplicada seja controlada para ajustar o tamanho do poro, desta forma podem ser aplicados sob forma de pó fino ou de grânulos porosos.

Os materiais à base de metal adotam frequentemente a nomenclatura do tipo *core@shell*, em que *core* representa o núcleo e o recobrimento denominado *shell*, que representaria uma casca com outro material de interesse. Com isso, o material sintetizado pode ser adequado a necessidade específica no processo de remoção dos poluentes por adsorção. De acordo com Sharma *et. al.*, (2009) os nanomateriais à base de metal foram explorados em diversos processos de adsorção com contaminantes diferentes, como arsênio, chumbo, mercúrio, cobre, cádmio, crômio, níquel, etc e apresentaram capacidade promissora superior ao carvão ativado. Embora apresente excelentes capacidades adsorptivas para muitos contaminantes, tanto orgânico quanto inorgânico, o carvão ativado apresenta limitações na remoção do As, por exemplo. Dessa forma diversos nanomateriais metálicos apresentaram um desempenho superior ao carvão ativado (DELIYANNI *et al.*, 2003; MAYO *et al.*, 2007).

Dentro desse cenário, além das estruturas metálicas, as hemimicelas e admicelas apresentam multifuncionalidades promissoras. Essas estruturas podem ser formadas pela adsorção de surfactantes iônicos em superfícies de óxido mineral, como a sílica, alumina etc. A estrutura da hemimicela propicia a formação de monocamada de surfactantes que são adsorvidos por interação eletrostática na superfície do óxido que apresenta carga oposta, enquanto a cauda, parte hidrofóbica, se projeta para a solução a fim de adsorver outros surfactantes por interação hidrofóbica até atingir a saturação, na qual resultam na formação das admicelas. O termo usual quando esses dois processos ocorrem é denominado hemimicela mista (GRANT; DUCKER, 1997; ZHAO *et al.*, 2008a).

Uma das principais características desse tipo de sorvente é sua flexibilidade, já que existe um grande número de tensoativos disponíveis comercialmente, desta forma o

material pode variar tanto pelo grau de hidrofobicidade como pela carga, de acordo com a natureza dos analitos. A superfície externa das hemimicelas apresenta caráter hidrofóbico, enquanto as admicelas caráter iônico, o que propicia variados mecanismos de retenção. Zhao *et al.* (2008b) prepararam partículas magnéticas de óxido de ferro (Fe_3O_4) recobertas com brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), um surfactante catiônico, e avaliaram sua eficiência na pré-concentração de compostos fenólicos no tratamento de água.

Outro tipo de material foi preparado por Shao *et al.*, (2012), e consiste em microesferas magnéticas recobertas com sílica e HDL de níquel e alumínio. Ao se tratar da separação de proteínas, essa estrutura formada por duas camadas lamelares apresentou excelentes resultados. Devido a transferência de elétrons o material perderia parte da propriedade magnética, porém o recobrimento mais interno (*shell*) com sílica apresenta boas características em proteger o *core* (Fe_3O_4) e evitar a oxidação (YUAN *et al.*, 2010).

2.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

O processo de adsorção envolve diferentes combinações de forças, tanto na fisissorção como na quimissorção, das quais apresentam uma pluralidade de fatores que interferem nesse processo como as propriedades do material adsorvente (porosidade, densidade, grupos funcionais presentes na superfície) e do adsorvato (polaridade, dimensão da molécula, da solubilidade e da variação de pH), a área de contato do material adsorvente com o adsorvato, pH e temperatura (NASCIMENTO, *et al.*, 2014)

Por ser tratar de um fenômeno de superfície, a área superficial da partícula está diretamente ligada a intensidade de adsorção. Desta forma, a característica físico-química do material adsorvente é um fator decisivo, ou seja, a disposição dos poros e sua dimensão, bem como os grupos funcionais presentes na superfície material determinam a capacidade de adsorção. O tamanho da molécula do adsorvato interfere significativamente quando conexo com o transporte intraparticular, além da atuação das interações polares do adsorvato que determinam a maior afinidade, seja pelo solvente ou pelo material adsorvente (NASCIMENTO, *et al.*, 2014).

Dentro do fenômeno de adsorção, é possível obter, através de modelos matemáticos, as isotermas de adsorção, as quais são baseadas em dois aspectos principais, equilíbrio e cinética. Os modelos mais comumente utilizados no que se refere a fisissorção e quimissorção no tratamento de água e efluentes, são os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich. Os resultados gerados pelos ajustes matemáticos das isotermas são importantes para observar a remoção de poluentes, possibilitando o dimensionamento de protótipos através da equação desenvolvida (PEREIRA; SILVA, 2009).

A expressão linear de Langmuir é apresentada na Equação 1 (PEREIRA, *et al.*, 2011).

$$C_e/q_e = \frac{1}{b \cdot Q_0} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (\text{Equação 1})$$

Sendo:

C_e : a concentração do contaminante no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

q_e : a quantidade adsorvida por grama de adsorvente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

Q_0 : capacidade máxima de adsorção ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); e

b : energia de adsorção ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$).

O gráfico linear C_e/q_e vs C_e atesta o modelo de Langmuir para o processo com os devidos coeficientes (PEREIRA, *et al.*, 2011):

$1/Q_0$: coeficiente angular;

$1/Q_0 \cdot b$: coeficiente linear.

A constante adimensional define o parâmetro de equilíbrio, a qual é escrita conforme a Equação 2.

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_0} \quad (\text{Equação 2})$$

Sendo:

C_0 : a concentração inicial do surfactante mais alta em ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

b : energia de adsorção.

O valor de R_L entre 0 e 1 indica adsorção favorável, abaixo de 0 é desfavorável.

O modelo de isoterma de Freundlich considera que a adsorção ocorre em multicamadas e é útil para descrever a adsorção em superfícies altamente heterogêneas. A forma linear da Equação de Freundlich é dada pela Equação 3 (PEREIRA, *et al.*, 2011).

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (\text{Equação 3})$$

Sendo:

K_f e n : capacidade de adsorção (mg.g^{-1});

Valores de n entre 2 e 10 indica adsorção favorável (PEREIRA *et al.*, 2011).

As isotermas são representadas graficamente, como mostra a Figura 3, em que C_e representa a concentração de equilíbrio em solução (ppm) e a quantidade de material adsorvido é representado por q_e (mg.g^{-1}).

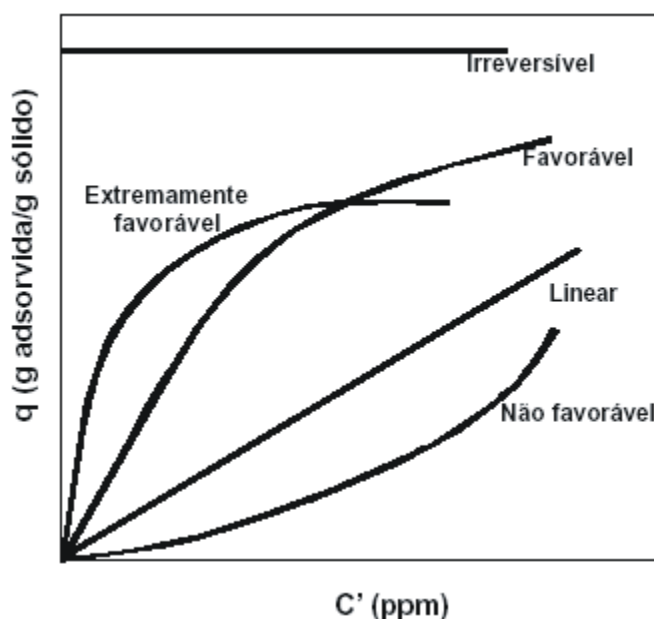


Figura 3 - Tipos de isotermas: q_e é quantidade máxima de soluto retida no adsorvente no equilíbrio e C_e é a concentração de equilíbrio

Fonte: McCABE *et al.*, 2001

De acordo com McCABE *et al.* (2001), a isoterma linear tem uma razão de proporcionalidade da capacidade de adsorção com a concentração no equilíbrio e não afere um limite máximo para a capacidade do adsorvente. As isotermas com concavidade voltada para baixo são capazes, mesmo em condições de baixas concentração de adsorbato na solução, de obter um elevado índice de remoção do contaminante. As isotermas convexas, ou seja, com concavidade voltada para cima, são comumente chamadas de desfavoráveis pois observa-se o contrário das isotermas favoráveis, apesar de serem satisfatórias em condições de alta concentração de adsorbato, em baixas concentrações o mesmo não ocorre.

Existem outros modelos de isoterma que podem ser derivadas teóricas ou empíricas, as quais relacionam o volume adsorvido em função da concentração do adsorbato. São elas: B.E.T; Sips, etc.

2.4 MODELOS CINÉTICOS

O estudo de cinética e mecanismo de reação é de suma importância, principalmente no tratamento de águas residuais, pois exprime valiosas informações sobre os caminhos de sorção da reação, podendo gerar caminhos hipotéticos. Portanto, é importante prever a taxa ao qual o poluente é removido da solução. Dentre vários modelos, dois são bastante utilizados: o de pseudo-primeira ordem e o de pseudo-segunda ordem.

A expressão linear de pseudo-primeira ordem (equação de Lagergren) é dada pela Equação 4.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{Equação 4})$$

em que:

k_1 : constante da taxa de adsorção da pseudo primeira ordem (s^{-1});

q_e : quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio ($mg.g^{-1}$);

q_t : quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t ($mg.g^{-1}$);

O modelo da expressão de pseudo-segunda ordem pode ser representado linearmente pela Equação 5 (TEIXEIRA, 2011).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_t} \quad (\text{Equação 5})$$

Em que:

k_2 : constante da taxa de adsorção da pseudo segunda ordem ($\text{g}_{\text{adsorvente}} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$);

q_e : quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

q_t : quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

Através da determinação dos parâmetros da equação de pseudo-segunda ordem é possível calcular a velocidade de adsorção inicial a partir da Equação 6.

$$h = K_2 \cdot qe^2 \quad (\text{Equação 6})$$

Em que:

h : constante de velocidade de adsorção inicial ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), para t_0 .

3 METODOLOGIA

Foram preparados três tipos de materiais e, para os casos de sínteses de partículas do tipo *core-shell*, adotou-se a nomenclatura convencional de forma geral M@N, em que M corresponde à espécie que constitui o núcleo (*core*), e N à espécie que forma a casca (*shell*). Os sólidos sintetizados são os seguintes:

- (a) Óxido de ferro (Fe_3O_4);
- (b) Óxido de ferro recoberto com sílica mesoporosa ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$);
- (c) Óxido de ferro recoberto com sílica e CTAB ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB}$).

As sínteses dos materiais foram realizadas com algumas modificações de métodos previamente descritos (SHAO *et al.*, 2012; SONG *et al.*, 2013; YUAN *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2010; ZHAO *et al.*, 2008a; ZHAO *et al.*, 2008b), visando a adequar os materiais obtidos às necessidades deste estudo, as quais foram avaliadas na remoção do surfactante catiônico cloreto de dodecilpiridínio (DPC) 1×10^{-4} M devido a sua facilidade de quantificação. Todos os experimentos foram em duplicata real.

3.1 SÍNTESE DOS MATERIAIS ADSORVENTES

3.1.1 Síntese de Fe_3O_4

A síntese do Fe_3O_4 foi realizada da seguinte maneira (WANG *et al.*, 2010; ZHAO, X. *et al.*, 2008b): adicionou-se 10,51 g de FeCl_3 anidro em um balão de reação contendo 50 mL de solução aquosa de HCl 1,0 M. O sólido foi submetido ao banho ultrassônico por 5 minutos até sua completa dissolução. Em seguida, foi adicionado 3,97 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ao balão de reação sob fluxo de N_2 e agitou-se até total dissolução. A solução contendo os íons ferro na proporção $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$ 2:1 (mol), ou seja, 0,02M de Fe^{2+} e 0,04M de Fe^{3+} foi transferida gota a gota, com o auxílio de uma seringa, para um balão de reação de três bocas (Figura 4) contendo 250mL de solução de NaOH 1,5 M, mantido sob atmosfera de

N₂. A mistura de reação sucedeu-se sob vigorosa agitação magnética e temperatura ambiente por 40 minutos. O sólido preto e magnético foi lavado exaustivamente com água ultrapura até atingir pH neutro. Após a lavagem, o material encontrou-se novamente suspenso em água ultrapura, sob atmosfera de nitrogênio (N₂), e então foi determinada, gravimetricamente, a densidade média da suspensão. Em seguida, procedeu-se com a etapa dos diferentes recobrimentos.

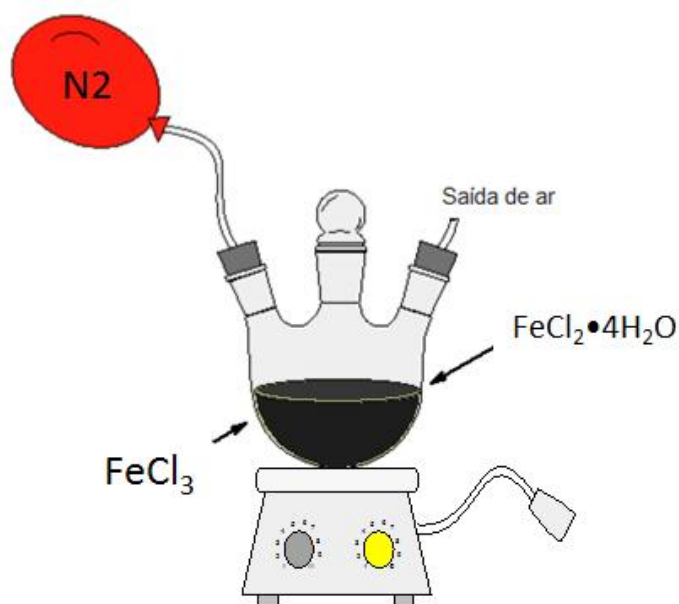


Figura 4 - Ilustração do processo de síntese do óxido de ferro (Fe₃O₄)

3.1.2 Síntese de Fe₃O₄@SiO₂

Em um balão de reação de 1000 mL (Figura 5) contendo 400 mL de água ultrapura, mantido sob fluxo contínuo de nitrogênio (N₂), foi adicionado o equivalente a 2,0 g de Fe₃O₄ na forma de suspensão aquosa. Em seguida, sob agitação magnética vigorosa, adicionou-se, gota a gota, 40 mL de solução 1,0 M de silicato de sódio (Na₂SiO₃). Ajustou-se o pH da solução lentamente para 6,0 com a adição de solução aquosa 2,0 M de HCl. A mistura de reação foi mantida sob agitação e temperatura entre 60°C e 80°C durante 3,0 h. Em seguida, o sólido magnético formado por partículas de

óxido de ferro recoberto com sílica, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, foi lavado com água ultrapura até pH neutro e seco na estufa à 70°C sob vácuo (WANG *et al.*, 2010; ZHAO *et al.*, 2008b).

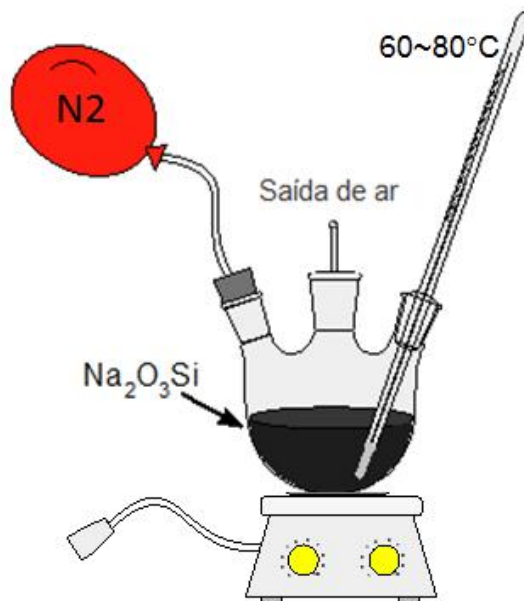


Figura 5 - Ilustração do processo de síntese do óxido de ferro recoberto com sílica mesoporosa ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$)

3.1.3 Síntese de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB}$

Após o recobrimento da NP com SiO_2 sucedeu-se para o recobrimento da mesma com CTAB em diferentes concentrações, sendo elas: $1 \times 10^{-1}\text{M}$; $1 \times 10^{-2}\text{M}$; $1 \times 10^{-3}\text{M}$; $1 \times 10^{-4}\text{M}$; $1 \times 10^{-5}\text{M}$, a fim de avaliar qual a concentração ideal que tornaria a adsorção mais eficiente.

Em um balão de reação de 1000 mL (Figura 6), contendo 250 mL de solução aquosa de CTAB $1 \times 10^{-4}\text{M}$, sob vigorosa agitação magnética, adicionou-se 0,5 g de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$. O pH do meio foi ajustado para 9,5 com a adição de solução de NaOH 1,0 M. O sistema permaneceu sob agitação durante 30 minutos. Em seguida, o material precipitou-se magneticamente, e então, lavou-se com água ultrapura até pH neutro e seco na estufa à 50°C sob vácuo. Repetiu-se o procedimento para as diferentes concentrações de CTAB mencionadas. (ZHAO *et al.*, 2008b). Vale ressaltar que há variações na concentração inicial e final de CTAB utilizado na síntese do sólido, ou seja, a concentração de CTAB $1 \times 10^{-4}\text{M}$ em solução, por exemplo, no sólido será aproximada.

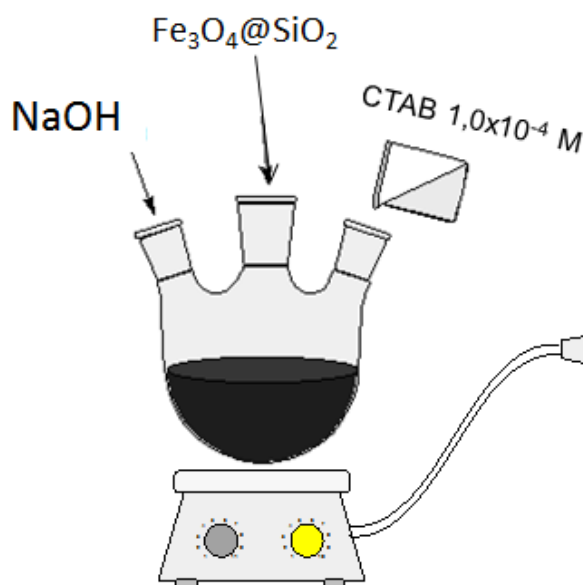


Figura 6 – Ilustração do processo de síntese da $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB}$

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS OBTIDOS

As partículas sintetizadas foram caracterizadas através de análises de espectroscopia no infravermelho (FTIR), utilizando-se um espectrofotômetro FTIR da *Perkin Elmer* modelo *Frontier*. As amostras foram preparadas a partir de misturas do material a serem analisados em KBr, prensadas em pastilhas. A faixa de número de onda utilizado foi de 4000 a 400 cm^{-1} . As análises de difração de raios X (DRX) foram feitas em um difratômetro de raios X Shimadzu XRD-6000 pelo método de reflexão, operando a 30 kV e 40 mA com um cátodo de cobre com $\lambda = 0,155 \text{ nm}$. Os dados foram coletados de 3 a 70° com um tempo de permanência de 2°/min. As análises termogravimétricas (ATG) foram realizadas no equipamento *Perkin Elmer* STA 6000, com fluxo de nitrogênio (10 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), utilizando faixa de aquecimento de até 650°C e taxa de aquecimento 10°/min. A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foi realizada num microscópio JEOL-JEM 1200 operando a 100 kV. As amostras foram preparadas por dispersão em etanol à temperatura ambiente, uma gota da dispersão sobrenadante foi então colocada sobre uma película de carbono com suporte de cobre.

3.3 ANÁLISE DO CONTAMINANTE

3.3.1 Teste de adsorção do contaminante em batelada

Para todos os testes de adsorção em batelada, pesou-se a massa requerida de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB}$ em um frasco de polipropileno de 10 mL. Em seguida, adicionou-se o 5 mL da solução aquosa de DPC de concentração 1×10^{-4} M. O meio permaneceu sob agitação de 180 rpm durante o tempo de contato necessário em uma incubadora tipo *Shaker* com temperatura controlada. Após, aproximou-se um magneto do frasco para atrair o material magnético e, com auxílio de uma seringa, transferiu-se o sobrenadante para um segundo recipiente. Analisou-se o contaminante por espectroscopia de Uv-vis. Avaliaram-se as diferentes variações de massa, tempo de contato, temperatura e pH, de acordo com o comportamento do contaminante. As análises foram em duplicata real.

Após o contato entre o $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB}$ e a solução contendo o contaminante, expressou-se a eficiência da adsorção através da concentração de equilíbrio do contaminante na fase sólida (q_e), que é dado em mg/g (massa do contaminante adsorvido por massa de partícula), calculada através da Equação 7.

$$q_e = \frac{V(C_i - C_e)}{m_{\text{adsorvente}}} \quad (\text{Equação 7})$$

Em que V corresponde ao volume de solução (L); C_i é a concentração inicial do contaminante na solução (mg.L^{-1}); C_e é a concentração de contaminante no equilíbrio (mg.L^{-1}) e m a massa de adsorvente (g).

3.3.2 Quantificação do cloreto de dodecilpiridínio (DPC)

Avaliou-se a eficiência das partículas de óxido de ferro recobertas com sílica e CTAB ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB}$) na remoção do surfactante catiônico cloreto de dodecilpiridínio através de experimentos em batelada. A quantificação do DPC foi feita por espectroscopia eletrônica na região do Uv-Vis em 259 nm, como observa-se na Figura 7.

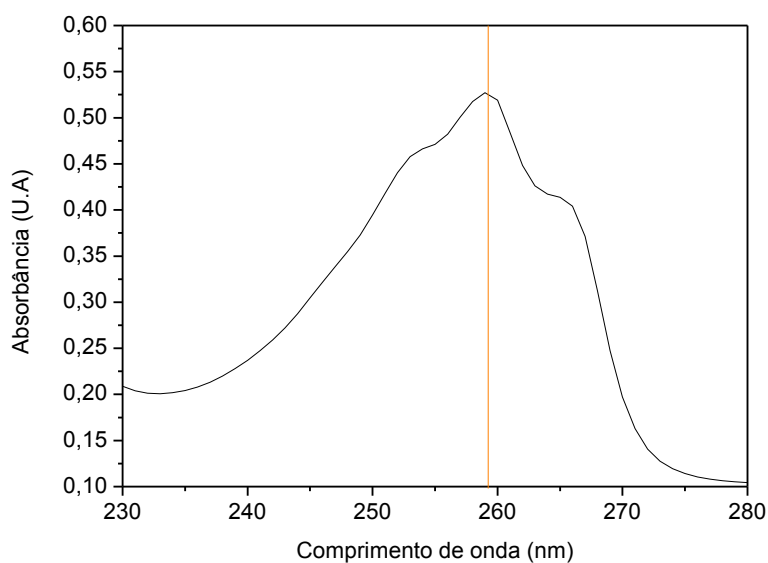


Figura 7 - Espectro da solução de DPC $1 \times 10^{-4} \text{M}$ entre os comprimentos de onda 230 nm a 280 nm.

Pode-se observar por meio da Figura 8, a absorbância do DPC em 259 nm em função da sua concentração molar, em que se observa uma faixa linear de $1 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ – $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. A concentração de DPC em solução foi obtida pela leitura da absorbância da solução e por meio da equação de reta obtida por meio da curva de calibração. Os pontos experimentais obtidos foram em duplicata real.

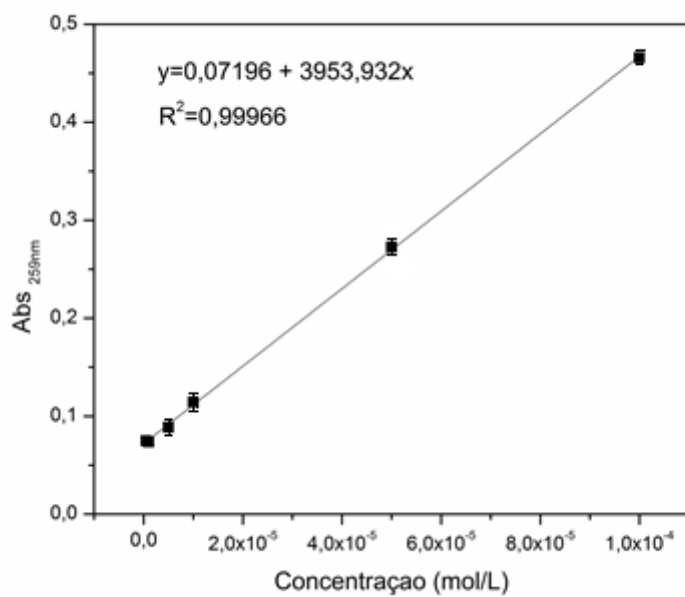


Figura 8 - Curva de calibração das soluções de DPC em água (Uv-vis)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS

Na Figura 9 tem-se os espectros vibracionais da análise de FTIR dos materiais obtidos. O espectro (a) é referente ao CTAB puro, e está disposto para efeito de comparação. Em (b), tem-se o óxido de ferro e em (c) o óxido de ferro recoberto somente com CTAB 1×10^{-2} M. Os espectros (d) e (e) mostram o óxido de ferro sem CTAB ($\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$) e o óxido de ferro recoberto com sílica e CTAB 1×10^{-2} M ($\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2/CTAB$) respectivamente. Comparando-se os espectros (c) e (e), pode-se observar que as bandas referentes aos estiramentos C-H do CTAB são mais intensas no sólido (e), indicando que o $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2/CTAB$ deve possuir mais surfactante recobrindo sua superfície do que o $\text{Fe}_3\text{O}_4/CTAB$ e, por essa razão, o primeiro foi utilizado nos testes.

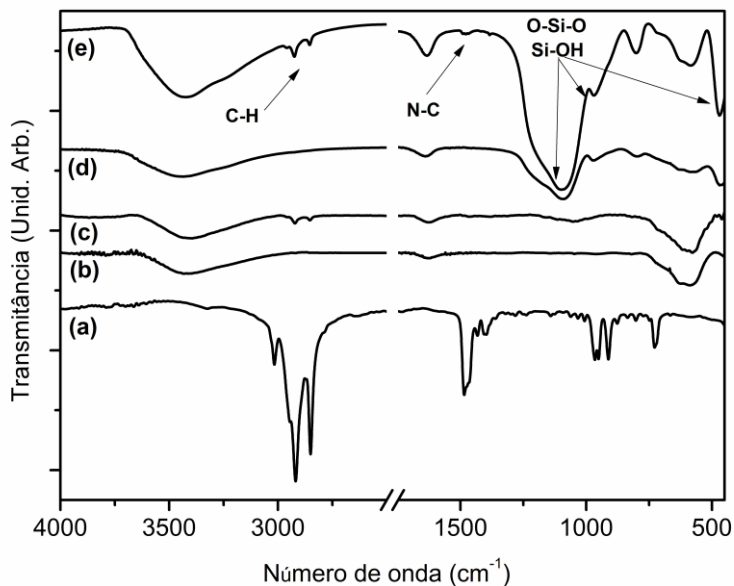


Figura 9 - Espectros vibracionais de infravermelho de (a) CTAB, (b) Fe_3O_4 sintetizado sem CTAB, (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@CTAB$ (sintetizada em solução de CTAB $1,0 \times 10^{-2}$ M), (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ e (e) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2/CTAB$

Foi realizada análise por difratometria de raios X dos sólidos Fe_3O_4 e $\text{Fe}_3\text{O}_4@CTAB$ usando CTAB em diferentes concentrações (1×10^{-2} e 1×10^{-4} M) na síntese do material. A Figura 10 mostra que não houve alteração significativa da estrutura

cristalina dos sólidos e a largura dos picos indica que os materiais obtidos apresentam dimensões nanométricas (LEGODI, 2007).

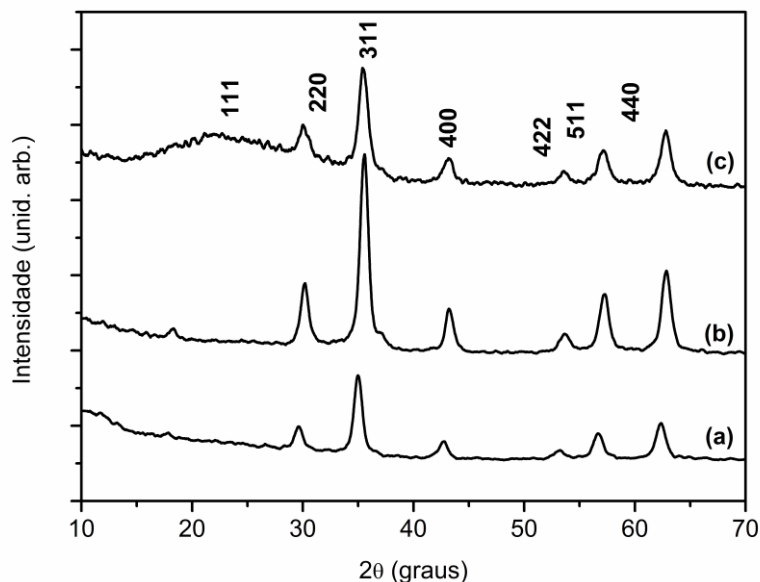


Figura 10 - Difratogramas do Fe_3O_4 sintetizado (a) sem CTAB, (b) na presença de solução de CTAB $1,0 \times 10^{-2}$ M e (c) na presença de solução de CTAB $1,0 \times 10^{-4}$ M

A Figura 11 mostra análises termogravimétricas dos sólidos (a) Fe_3O_4 , (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@CTAB$ e (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2/CTAB$ e observa-se que houve 2,2% de perda de massa na amostra (a), que não contém CTAB. Na amostra (b), houve 5% de perda de massa, com 2,8% de CTAB e, por fim, a amostra (c) apresentou 8% de perda de massa, contendo 5,8% de CTAB. Esses resultados corroboram aqueles observados nas análises de FTIR e de fato mostram que o sólido contendo sílica possui mais CTAB em sua superfície do que o sólido $\text{Fe}_3\text{O}_4/CTAB$, já que a decomposição foi maior. Além disso, para essa classe de sólidos, o recobrimento com sílica é ainda mais interessante, pois ajuda a evitar oxidação dos íons Fe^{2+} do Fe_3O_4 , o que deve colaborar com a manutenção das propriedades magnéticas da partícula.

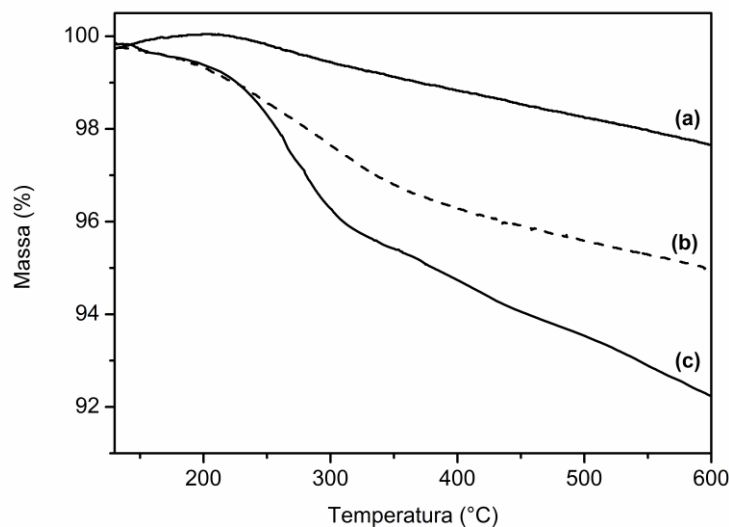


Figura 11 – ATG do (a) Fe₃O₄, (b) Fe₃O₄@CTAB e (c) Fe₃O₄@SiO₂/CTAB

As microscopias eletrônicas de transmissão dos sólidos Fe₃O₄, Fe₃O₄@CTAB e Fe₃O₄@SiO₂/CTAB estão apresentadas na Figura 12 e mostram que as partículas possuem dimensões condizentes com os obtidos pela análise de difração de raios X. Embora se observe uma relativa polidispersidade (agregados heterogêneos), verifica-se que as dimensões dos materiais preparados são da ordem de 10 nm e, mesmo com o recobrimento da partícula com sílica e CTAB, os materiais mantêm as dimensões nanométricas medidas e aglomerados de partículas pseudo-esféricas. Apesar do material ser nanoparticulado, ao entrar em solução, algumas partículas se aglomeram formando partículas de dimensões maiores.

De acordo com Dos Santos (2014), observou-se em seu estudo de investigação e uso de sólidos baseados em compostos inorgânicos para a obtenção de ésteres metílicos a partir da catálise heterogênea de esterificação de ácidos graxos, que o sólido de óxido de Ferro (Fe₃O₄), através de microscopia eletrônica de transmissão, apresentou partículas de dimensões nanométricas, apesar da variação de tamanhos e formas, como também pode ser observado no MET do óxido de ferro observado nesse trabalho. Nas análises dos sólidos de modelo *core@shell*, observou nitidamente o recobrimento com sílica e grande formação de aglomerados.

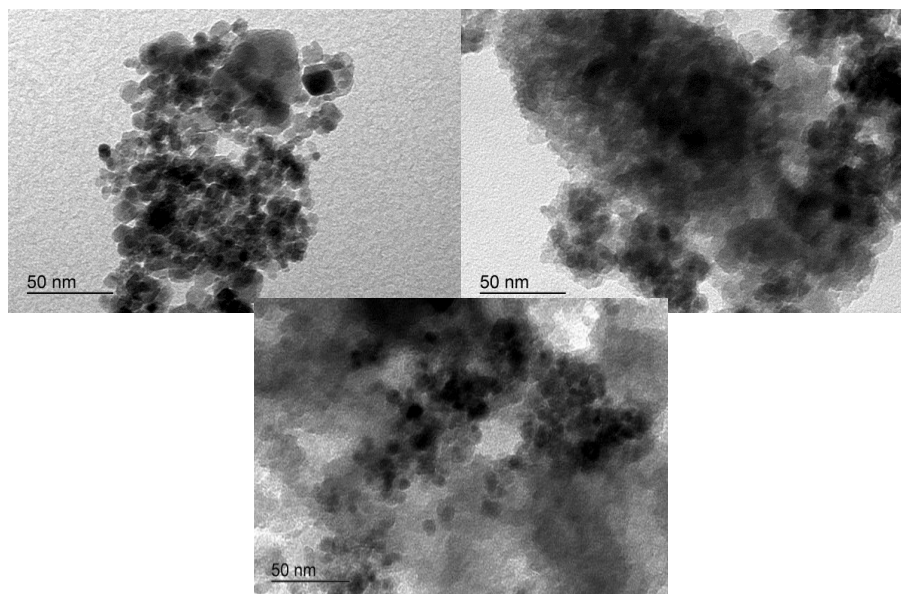


Figura 12 - Imagens de MET de (a) Fe_3O_4 , (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CTAB}$ e (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB}$

4.2 ADSORÇÃO DE DPC NO SÓLIDO $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB}$

4.2.1 Variação de tempo

A Tabela 1 apresenta a massa de DPC adsorvida por grama de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB}$ $1 \times 10^{-4} \text{M}$ em função do tempo de contato. O volume de solução utilizado foi 5,0 mL, temperatura 30°C e 35 mg de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB}$.

Tabela 1 - Tempo de contato vs Massa DPC ads/Massa Partícula

Tempo (min)	Massa do sólido (mg)	Média remoção (%)	Média massa DPC ads/massa partícula ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
1	35,1	$85,551 \pm 0,278$	$3,964 \pm 0,007$
15	34,9	$85,495 \pm 0,213$	$3,978 \pm 0,001$
30	35,4	$85,580 \pm 0,377$	$3,960 \pm 0,005$
60	35,6	$85,580 \pm 0,342$	$3,943 \pm 0,012$
90	35,1	$85,235 \pm 0,422$	$3,955 \pm 0,020$
180	34,9	$84,718 \pm 0,800$	$3,942 \pm 0,037$
[DPC] Inicial:	$1,04 \times 10^{-4}$	Mol/L	

A Figura 13 apresenta o gráfico de massa de DPC adsorvido por massa de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB}$ (a eixo a esquerda) e porcentagem de DPC removido (eixo da direita), ambos em função do tempo de contato. É possível observar que a cinética de adsorção é extremamente rápida e atinge o equilíbrio nos primeiros segundos de interação entre a solução contendo DPC e o $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB}$, ficando o percentual de adsorção na faixa de 84 a 85%. A massa máxima de DPC adsorvido foi aproximadamente $3,978 \text{ mg.g}^{-1}$ de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB}$.

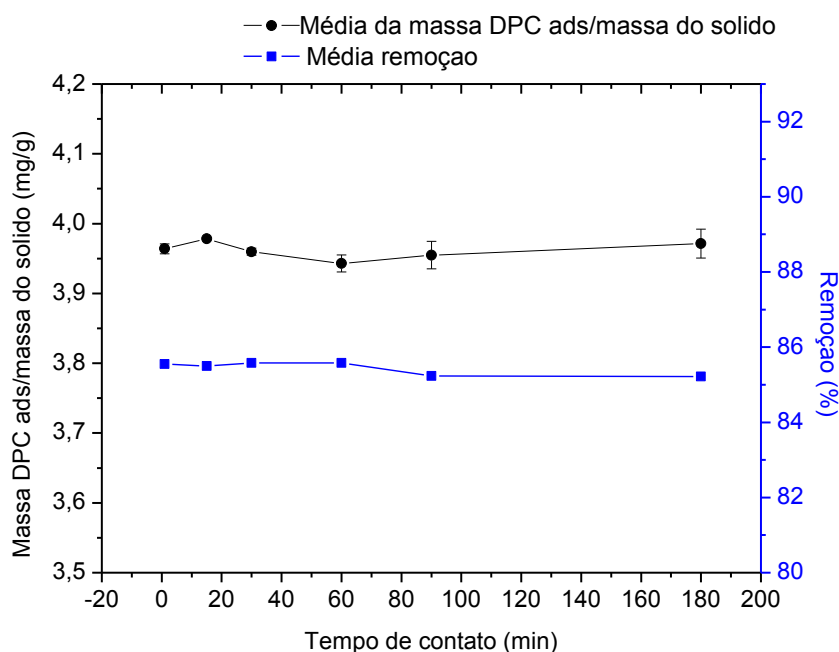


Figura 13 - Gráfico da (•) massa de DPC adsorvido por grama de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB}$ e (■) porcentagem de DPC removido em função do tempo de contato. Massa de 35 mg de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB}$ $1 \times 10^{-4} \text{ M}$

A natureza da superfície do sólido, seja hidrofóbica ou hidrofílica, e as interações eletrostáticas desempenham um fator importante na cinética de adsorção do surfactante na interface sólido-líquido. A Figura 14 apresenta os dados obtidos em função do tempo ajustados através das equações lineares de (a) pseudo-primeira ordem e (b) pseudo-segunda ordem, Equações (4) e (5) respectivamente.

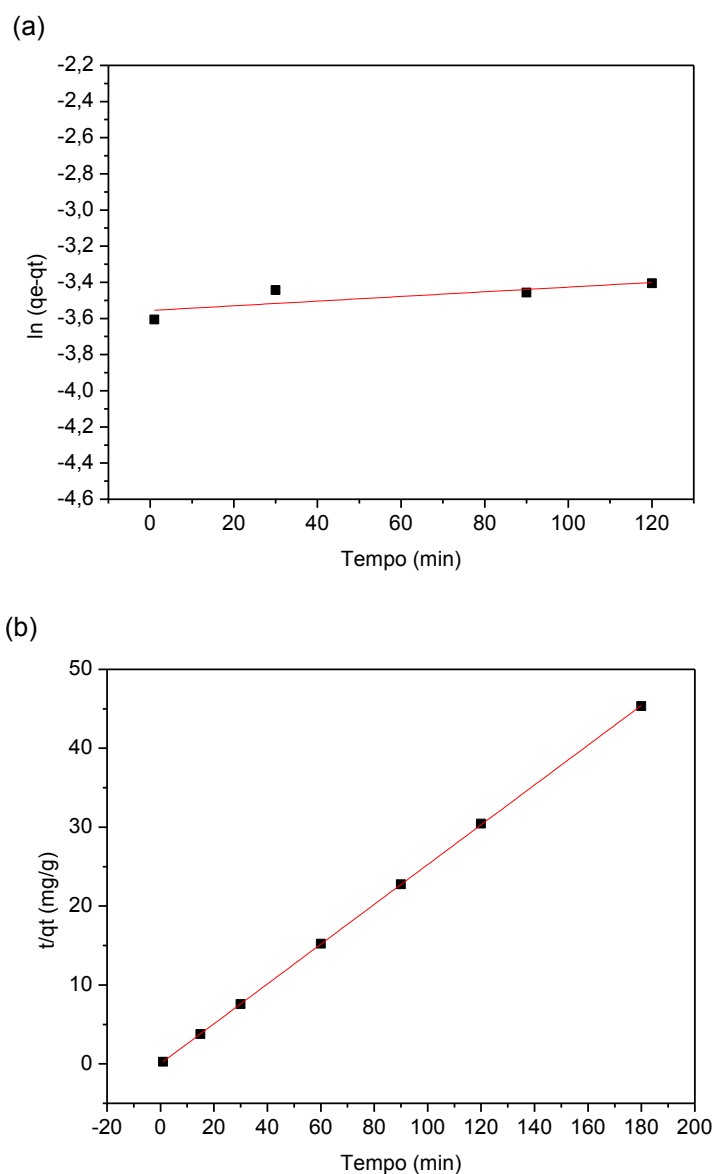


Figura 14 – Ajuste linear dos dados utilizando o (a) modelode pseudo-primeira ordem e o (b) modelode pseudo-segunda ordem

A Tabela 2 apresenta os parâmetros cinéticos obtidos através dos ajustes utilizando as equações de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem do processo de adsorção do DPC sobre $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB } 1 \times 10^{-4} \text{ M}$. O valor de q_e utilizado foi o valor da quantidade adsorvida por grama de adsorvente depois do equilíbrio ter sido atingido.

Tabela 2 - Parâmetros cinéticos para remoção do DPC

Pseudo-primeira ordem				Pseudo-segunda ordem				
Qe	qt	K ₁	R ²	qe	qt	K ₂	R ²	h
(mg.g ⁻¹)	(mg.g ⁻¹)	(min ⁻¹)		(mg.g ⁻¹)	(mg.g ⁻¹)	(g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)		(mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)
3,992	3,987	0,0012	0,4545	3,992	3,968	2,02	0,9999	31,80

Analisando os gráficos da Figura 14 e os valores dos coeficientes de correlação (R) obtidos, verifica-se que os dados se ajustaram melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem, indicando ser o modelo que melhor explica o processo de adsorção. A adsorção apresentou uma constante de velocidade de reação de 31,80 mg.g⁻¹.min⁻¹, no tempo inicial (t₀), valor que corrobora com os elevados índices iniciais de tempo de contato em relação a remoção do contaminante.

4.2.2 Variação de massa

Foram realizados testes para avaliar a influência da quantidade de massa de Fe₃O₄@SiO₂/CTAB 1x10⁻⁴ M, mantendo-se a solução de DPC 1,0x10⁻⁴ M em contato com o sólido adsorvente por 60 minutos (Tabela 3).

Tabela 3 - Variação de massa vs Massa DPC adsorvida

Tempo (min)	Massa de partícula (mg)	Média Remoção(%)	Média Massa DPC adsorvida (mg)
60	14,9	73,132 ± 0,011	0,120 ± 1,795x10 ⁻⁰⁵
60	24,8	79,425 ± 0,693	0,130 ± 1,134x10 ⁻⁰³
60	35	85,657 ± 0,089	0,140 ± 1,454x10 ⁻⁰⁴
60	60,6	86,395 ± 0,054	0,141 ± 8,795x10 ⁻⁰⁵
60	89	86,529 ± 0,098	0,142 ± 1,597x10 ⁻⁰⁴
60	120,4	86,673 ± 0,093	0,142 ± 1,526x10 ⁻⁰⁴
[DPC] Inicial:	1,04x10⁻⁴	Mol/L	

Como pode ser observado na Figura 15, a massa de DPC adsorvida aumenta com o aumento de massa de Fe₃O₄@SiO₂/CTAB 1x10⁻⁴ M até a quantidade de aproximadamente 35 mg, mantendo-se constante depois. Por essa razão, essa massa foi utilizada para os demais testes realizados.

De acordo com Yakout e Nayl (2009), através do estudo de Cob850 (carvão ativado proveniente de espiga de milho) na remoção de CTAB, o aumento da massa do

adsorvente atingiu uma constante no valor de remoção após uma determinada quantidade do Cob850, não havendo uma significativa remoção do contaminante. O comportamento do adsorvente com o aumento da massa, não alterou os sítios de adsorção, permanecendo insaturados durante a reação de adsorção devido a aglomeração de partículas sorventes em concentrações mais elevadas. Também é observado no processo de adsorção do DPC no sólido $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB } 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, mesmo com o aumento da massa, não há alteração significativa na remoção do contaminante.

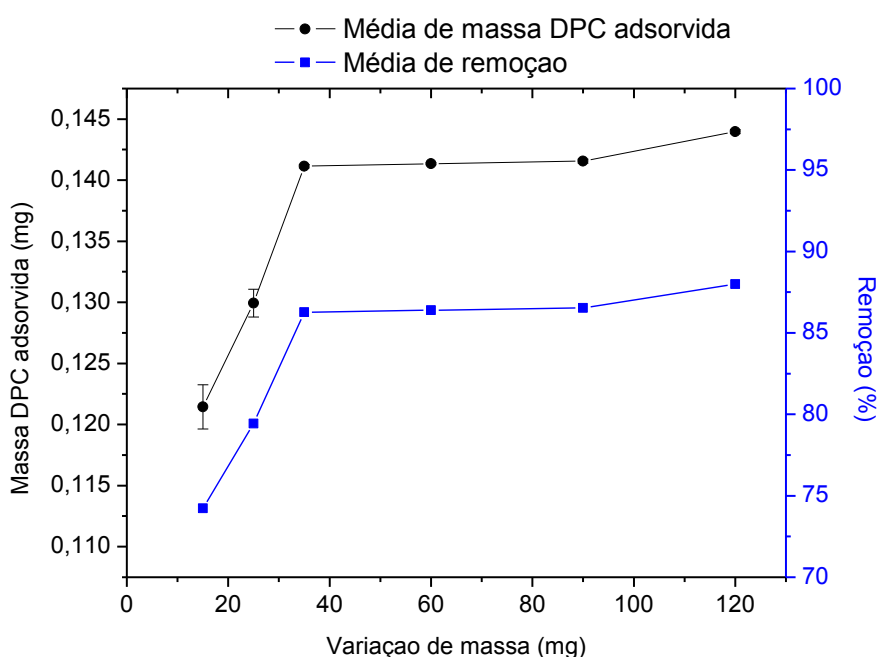


Figura 15 - Gráfico da (●) massa de DPC adsorvido e (■) porcentagem de DPC removido em função da variação de massa da $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB } 1 \times 10^{-4} \text{ M}$

4.2.3 Variação de Temperatura

Foram realizados testes para avaliar a influência da temperatura na adsorção de DPC no sólido $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB } 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, mantendo-se a solução de DPC $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ em contato por uma hora. A Tabela 4 e a Figura 16, mostram que a variação da temperatura não interfere significativamente na quantidade de DPC adsorvida, apresentando um

percentual de remoção na faixa de 84 a 88%. A massa máxima de DPC adsorvido foi aproximadamente 3,708 mg por grama de sólido na temperatura de 40°C.

Tabela 4 - Variação de temperatura vs Massa DPC adsorvida/massa de partícula

Temperatura (°C)	Massa de partícula (mg)	Média Remoção (%)	Média Massa adsorvida/massa partícula (mg.g ⁻¹)
15	36	87,950 ± 0,057	3,656 ± 0,039
20	34,8	84,276 ± 0,260	3,584 ± 0,011
30	36	85,488 ± 0,156	3,559 ± 0,052
40	35	87,629 ± 0,119	3,708 ± 0,008
50	35,8	87,052 ± 0,263	3,637 ± 0,028
[DPC] Inicial:	1,04x10⁻⁴	Mol/L	

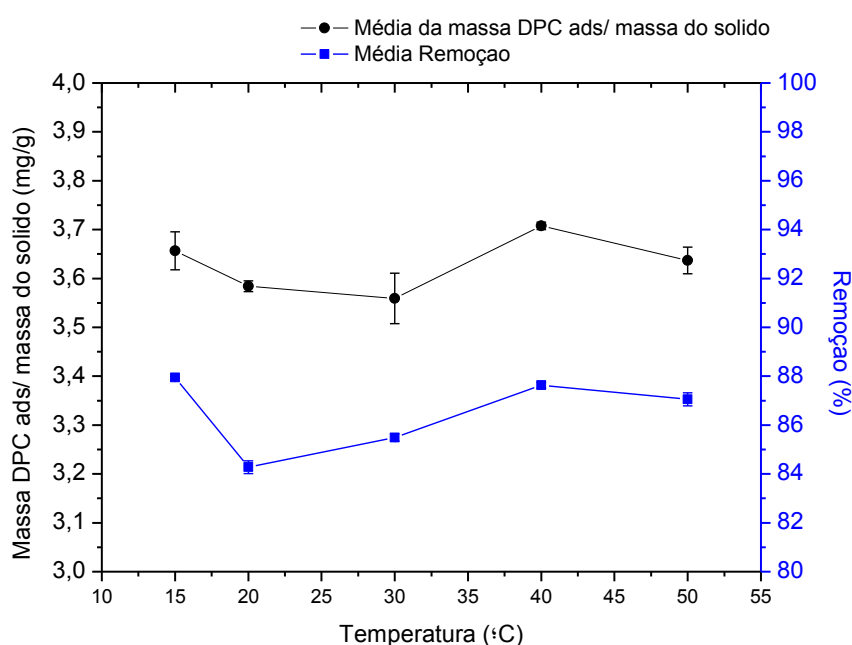


Figura 16 - Gráfico da (●) massa de DPC adsorvido/massa de partícula e (■) porcentagem de DPC removido em função da variação da temperatura

4.2.4 Variação de pH

A Tabela 5 e a Figura 17 mostram a influência da variação de pH na remoção do contaminante, bem como a quantidade, em mg.g⁻¹, de massa de DPC adsorvida por massa de adsorvente.

Tabela 5 - Variação de pH em função da massa DPC adsorvida/massa de partícula

pH	Massa de partícula (mg)	Média Remoção (%)	Média Massa adsorvida/massa partícula (mg.g ⁻¹)
4,1	35,45	84,099 ± 0,022	3,523 ± 0,013
5,05	35,45	84,152 ± 0,548	3,528 ± 0,007
5,68	35,6	86,107 ± 1,129	3,637 ± 0,052
7,05	35	85,016 ± 0,342	3,601 ± 0,019
8,55	34,9	84,099 ± 0,022	3,523 ± 0,013
[DPC] Inicial:	1,04x10 ⁻⁴	Mol/L	

A Figura 17 mostra que a variação de pH não apresenta grande influencia na quantidade de DPC adsorvido por massa de Fe₃O₄@SiO₂/CTAB 1x10⁻⁴M, que permaneceu entre 3,5 e 3,65 mg.g⁻¹. Isso se torna interessante no caso da utilização da partícula em tratamento de água, já que não será necessário alterar o pH da água para esse tipo de tratamento.

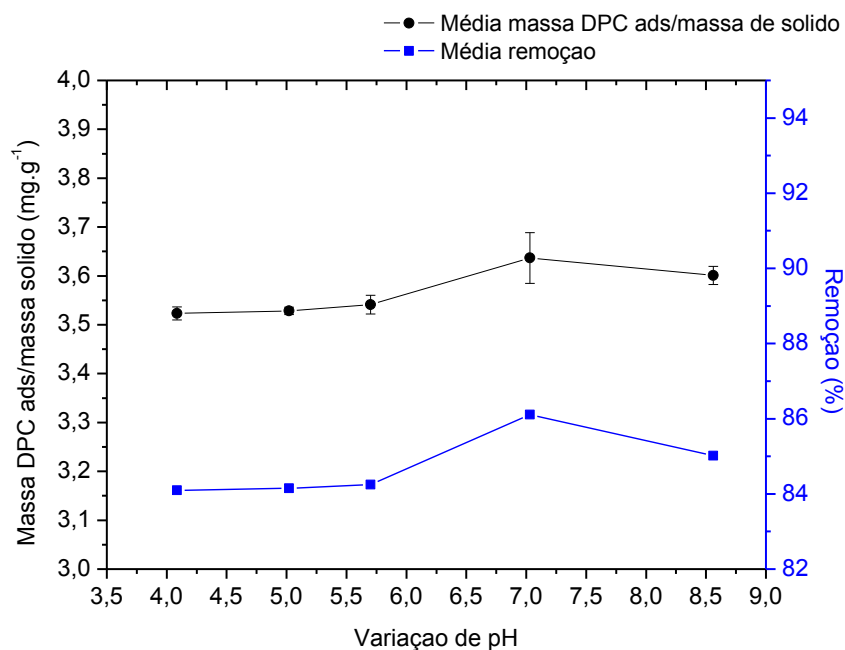


Figura 17 - Gráfico da (●) massa de DPC adsorvido/massa de sólido e (■) porcentagem de DPC removido em função da variação de pH da Fe₃O₄@SiO₂/CTAB 1x10⁻⁴M

4.3 ESTUDOS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

A Figura 18 mostra a quantidade de DPC adsorvido por massa de Fe₃O₄@SiO₂/CTAB 1x10⁻⁴ M (qe) em função da concentração de DPC em solução no

equilíbrio (mg.g^{-1}). De acordo com McCABE *et al.* (2001) que apresenta os tipos de isoterma (Figura 3), verifica-se que a isoterma obtida neste trabalho é classificada como extremamente favorável ou favorável, as quais extraem grandes quantidades de contaminantes mesmo em baixos níveis de concentração do adsorvato. A linha não foi obtida por ajuste matemático e tem como único objetivo auxiliar a visualização dos pontos experimentais.

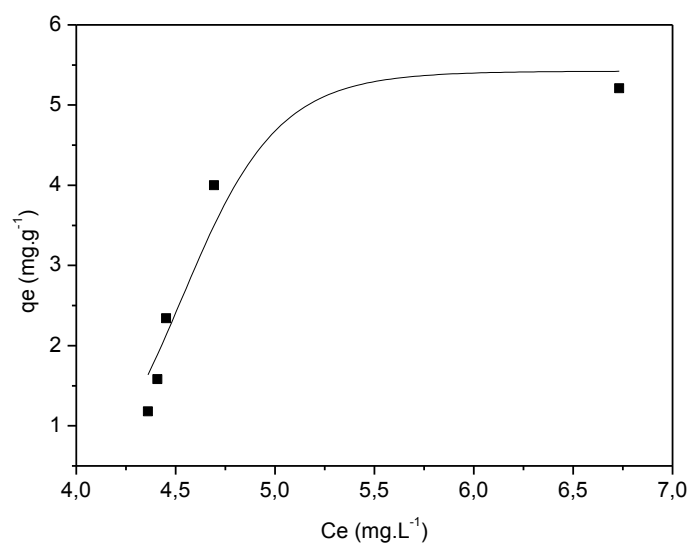


Figura 18—Quantidade de DPC adsorvido por grama de adsorvente (mg.g^{-1}) em função da concentração de DPC no equilíbrio (mg.L^{-1})

Os dados experimentais da Figura 18 foram ajustados com os modelos matemáticos das isotermas de Langmuir e Freundlich ambas em sua forma linear e os gráficos obtidos estão na Figura 19.

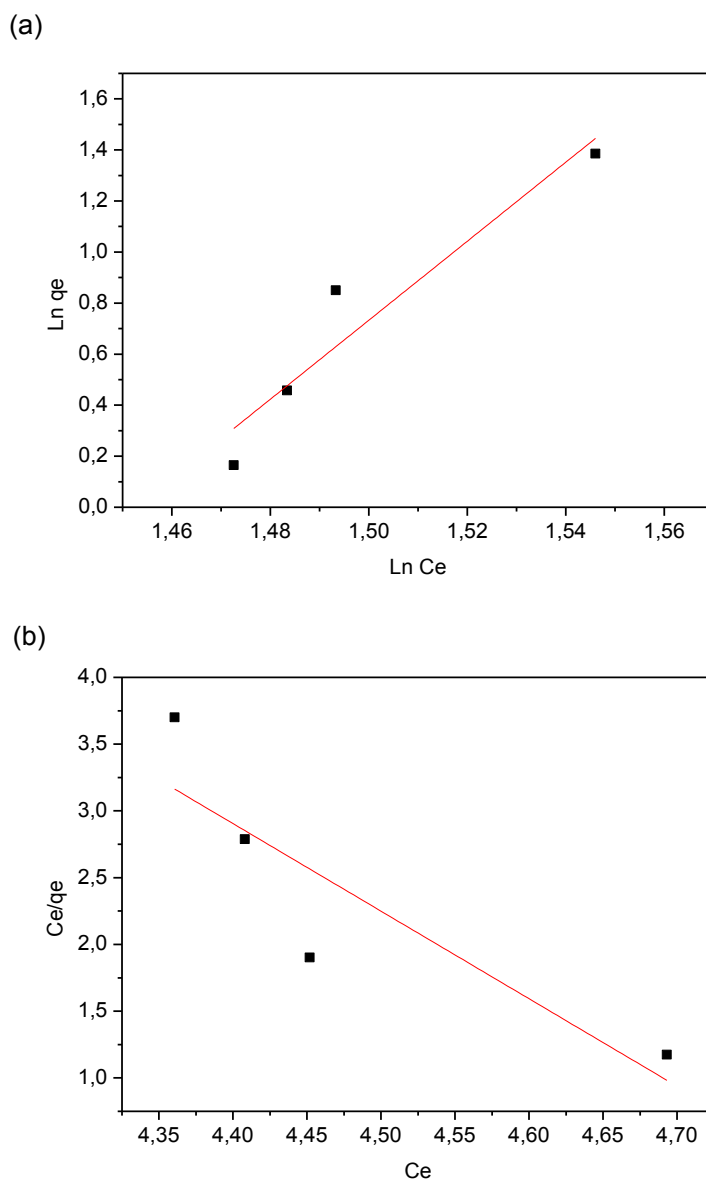


Figura 19 – Ajuste dos dados de acordo com as expressões(a) linearizada de Freundlich; (b) linearizada de Langmuir

Apesar da elevada capacidade de adsorção apresentada pelo $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB}$ (cerca de 85% de DPC), os modelos de Langmuir e Freundlich não ajustaram bem aos dados obtidos como indicam os respectivos coeficientes de regressão linear, Tabela 6. O R^2 de Freundlich se apresentou mais satisfatório em comparação com Langmuir, e isso provavelmente se deve ao fato da superfície do material não ser homogênea e à adsorção não estar ocorrendo em monocamada. Os parâmetros obtidos encontram-se na Tabela 6.

Tal fato pode ser explicado devido à complexidade da superfície do sólido $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB } 1 \times 10^{-4} \text{ M}$.

Tabela 6– Parâmetros obtidos através dos ajuste dos dados

Freundlich Linear			Langmuir Linear			
K_f	n	R^2	b	Q_0	R_L	R^2
(mg.g^{-1})			(mg.L^{-1})	(mg.g^{-1})		
$1,72 \times 10^{-10}$	0,0645	0,86826	0,2065	0,1524	0,00482	0,6794

4.3.1 ADSORÇÃO DE DPC EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE CTAB.

O $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB}$ foi sintetizado utilizando diferentes concentrações de CTAB na síntese e os materiais obtidos foram testados na remoção de 5mL de DPC $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ em testes em batelada, utilizando 35 mg de sólido adsorvente, a 30°C , por 1h de contato. É possível observar, por meio da Tabela 7 e da Figura 20, que o $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB } 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ apresentou uma melhor eficiência na remoção do contaminante DPC.

Tabela 7 - Porcentagem de remoção do DPC em diferentes concentrações de CTAB no sólido

Partículas	Média Remoção (%)	Média Massa ads/massa partícula (mg.g^{-1})
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$	$77,431 \pm 0,040$	$3,597 \pm 0,015$
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB } 1 \times 10^{-1}$	$12,587 \pm 0,342$	$0,584 \pm 0,016$
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB } 1 \times 10^{-2}$	$18,961 \pm 0,199$	$0,883 \pm 0,005$
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB } 1 \times 10^{-3}$	$29,366 \pm 0,814$	$1,362 \pm 0,036$
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB } 1 \times 10^{-4}$	$86,696 \pm 0,106$	$4,045 \pm 0,006$
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB } 1 \times 10^{-5}$	$79,855 \pm 1,106$	$3,707 \pm 0,052$

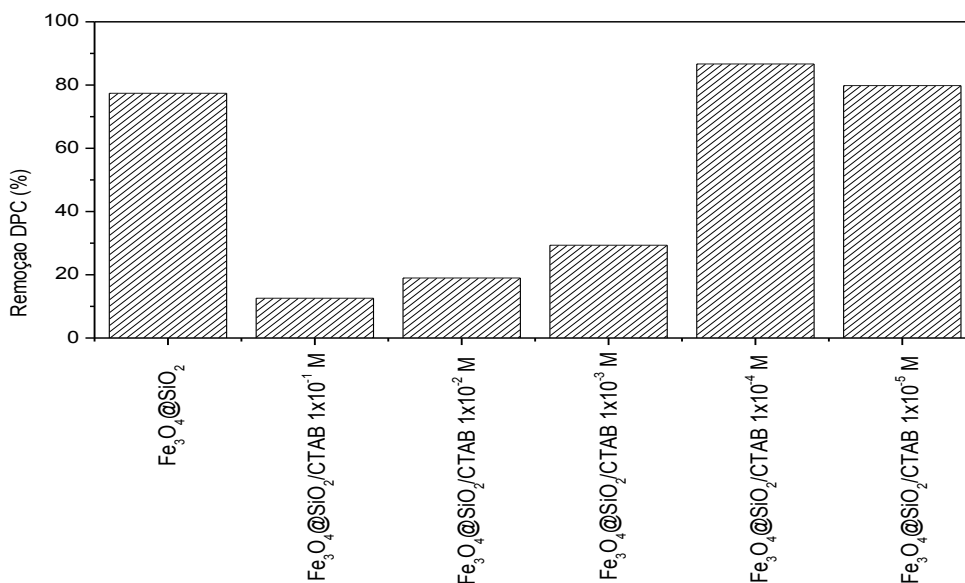


Figura 20–Porcentagem de remoção de DPC em função do sólido utilizado

Por meio da Tabela 7 e da Figura 20 avaliou-se que, nas mesmas condições, o $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB } 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ mostrou melhor capacidade de adsorção de DPC dentre os demais materiais, com 86,59%. Por outro lado, aumentando-se a concentração do CTAB utilizado na síntese da partícula, observou-se que a porcentagem de remoção decaiu significativamente.

Duas situações de atração são responsáveis na interação do contaminante com o sólido, sendo uma delas a hidrofóbica que é compreendida pela interação da cauda apolar dos surfactantes DPC e CTAB quando em contato com água e capaz de formar micelas quando em quantidade suficientes para atingir a concentração micelar crítica (CMC). Outra é a eletrostática, que se faz presente devido as cargas dos materiais existentes nas camadas do sólido $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB}$, em que a sílica apresenta carga negativa e o CTAB apresenta carga positiva. Desta forma, há duas situações propostas no que se refere a forma que o mecanismo de adsorção possivelmente ocorre, como ilustrado na Figura 22.

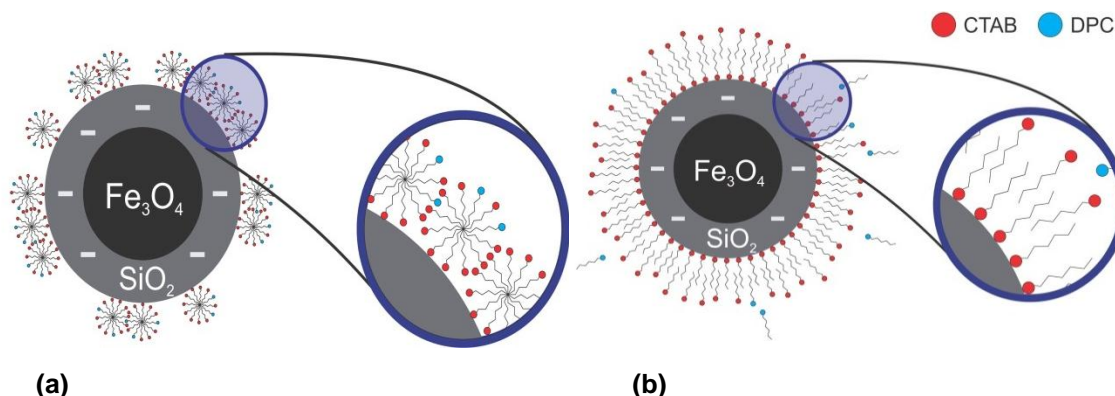


Figura 21 – (a) e (b) Interação dos surfactantes CTAB e DPC com a sílica mesoporosa magnética

Quando a concentração do CTAB não é muito elevada, acredita-se que há somente poucas moléculas de surfactantes ligadas eletrostaticamente à sílica, as quais nucleiam a formação de admicelas na superfície, Figura 21 (a), devido ao efeito hidrofóbico. Isso foi proposto por Tyrode et al, 2008, que estudaram a adsorção de CTAB na superfície de sílica hidrofílica por espectroscopia ótica linear e não linear. Os autores observaram que não seria possível a formação de monocamada de CTAB ou qualquer outro agregado assimétrico, fornecendo forte evidencia da geração de agregados simétricos no início do processo de adsorção. Esses agregados micelares adsorveram o DPC através de interação hidrofóbica, ou seja, cauda-cauda. Entretanto, interações eletrostáticas também seriam possíveis já que nem toda a superfície da sílica está ocupada e esta poderia adsorver o DPC. Isso é corroborado pelo fato do sólido $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, que não contém CTAB em sua superfície, ser capaz de remover em torno de 77% de DPC (Tabela 8). Em sínteses com grandes concentrações de CTAB, é possível que esteja formando bicamada de surfactante, com interação eletrostática entre o CTAB e a sílica e, após a superfície da sílica ter sido toda ocupada, novos monômeros de CTAB formariam bicamada através de interação hidrofóbica (Tyrode et al., 2008). Esse sistema resultaria numa partícula com carga superficial positiva (Figura 21(b)), que não adsorveria de forma tão eficaz o DPC por interação eletrostática uma vez que esse também é carregado positivamente e as interações hidrofóbicas não seriam tão importantes uma vez que as caudas das moléculas de CTAB presentes na sílica já estão estabilizadas hidrofobicamente.

4.4 REUTILIZAÇÃO DO SÓLIDO $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB } 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ APÓS LAVAGEM COM H_2O

Com objetivo de avaliar a capacidade de reutilização do sólido $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB } 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ no processo de adsorção com o contaminante DPC, foram realizados testes com o material já utilizado em experimentos de batelada.

Testou-se a reutilização do sólido $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB } 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ na adsorção de DPC, utilizando o mesmo sólido após ser lavado com água (Tabela 8). Foram realizadas 5 análises, desde o uso do sólido novo (sem contato com DPC) até a última lavagem, a 5ª, com 5 mL água ultrapura por 15 minutos em cada lavagem, na incubadora tipo *Shaker* a 180 rpm com temperatura constante em 30°C. A concentração de DPC foi aferida através de espectroscopia de UV-Vis. Os resultados mostram que a capacidade de remoção do sólido diminui após cada reutilização. Observa-se ainda que a água ultrapura não consegue remover o DPC já adsorvido, o que atesta que o $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB}$ é um bom material adsorvente para ser utilizado em tratamento de água já que essa não desorve o contaminante retido (Figura 22). Mais testes são necessários para verificar em quais condições o material adsorvente pode ser regenerado.

Tabela 8 – Reutilização do sólido $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB } 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ após experimentos de batelada

Análises	Tempo (min)	Média Massa de sólido (mg)	Média Remoção (%)	Média massa adsorvida/massa sólido (mg.g^{-1})
1ª	60	35,10	$86,419 \pm 0,228$	$4,028 \pm 0,001$
2ª	60	32,70	$53,494 \pm 1,611$	$2,677 \pm 0,018$
3ª	60	29,35	$31,000 \pm 0,693$	$1,735 \pm 0,060$
4ª	60	26,20	$20,852 \pm 0,922$	$1,301 \pm 0,038$
5ª	60	23,15	$6,791 \pm 1,016$	$0,481 \pm 0,077$

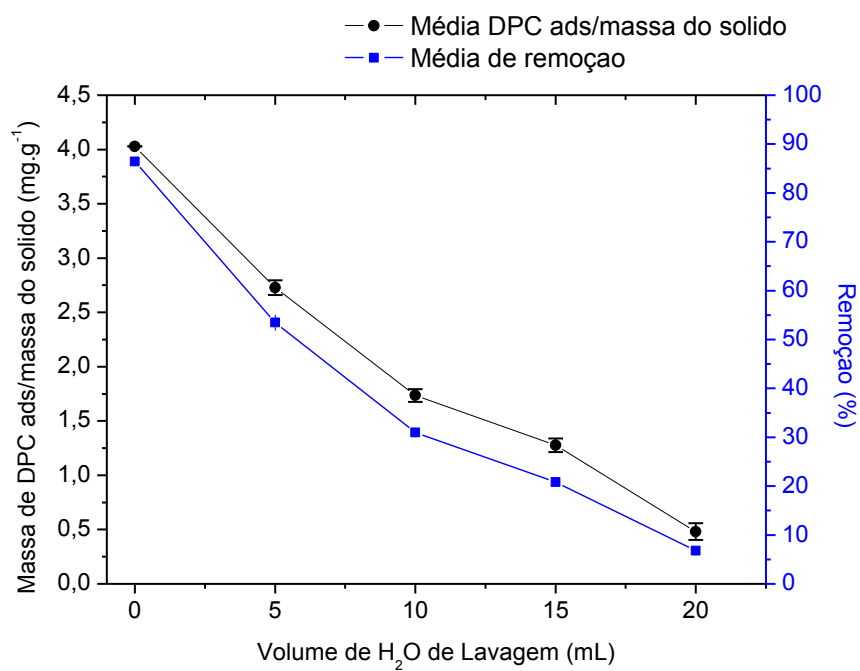


Figura 22 - Gráfico da (●) massa de DPC adsorvido/massa do sólido e (■) porcentagem de DPC removido em função do volume de água de lavagem no sólido $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB } 1 \times 10^{-4} \text{ M}$

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O óxido de ferro recoberto com sílica mesoporosa e CTAB ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB}$ 1×10^{-4} M) foi sintetizado e caracterizado. A síntese se mostrou reprodutível.

O $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB}$, apresentou ótima capacidade de remoção do contaminante cloreto de dodecilpiridínio (DPC), com um q_{max} de aproximadamente $5,5 \text{ mg.g}^{-1}$, e uma porcentagem de remoção de 89%.

As análises de variação de tempo de contato mostraram que a cinética de adsorção é extremamente rápida, e um tempo de contato curto mantém o elevado índice de remoção do contaminante. Os ajustes matemáticos dos dados indicam que o processo de adsorção segue cinética de pseudo-segunda ordem, com uma constante de velocidade de $2,02 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

Após lavagens do sólido $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB}$ 1×10^{-4} M com água ultrapura após utilização na remoção de DPC por batelada, indica que o sólido em questão não possui tendência a ser desorvido das partículas pela ação da água, o que ratifica o uso desse material como adsorvente no tratamento de água.

6 REFERÊNCIAS

AHMED, M. A.; ALI, S. M.; EL-DEKA, S. I.; GALAL, A. (2013). **Magnetite-hematite nanoparticles prepared by green methods for heavy metal ions removal from water** *Materials Science and Engineering B*. Vol. 178, p. 744-751.

BRANZOI, V.; BRANZOI, F.; BAIBARAC, M. **The inhibition of the corrosion of Armco iron in HCl solutions in the presence of surfactants of the type of N-alkyl quaternary ammonium salts**. *Materials Chemistry and Physics*, 65, p. 288-297. 2000.

BIJI, P.; SARANGI, N. K.; PATNAIK, A. (2010). **One Pot Hemimicellar Synthesis of Amphiphilic Janus Gold Nanoclusters for Novel Electronic Attributes**. *Langmuir*. Vol. 26 (17), p. 14047-14057.

BRASIL (2011). Ministério da Saúde. [www.saude.gov.br](http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html). Acessado em 17 de março de 2016. http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html.

CHAVEZ, P.; DUCKER, W.; ISRAELACHVILI, J.; MAXWELL, K. (1996). **Adsorption of Dipolar (Zwitterionic) Surfactants to Dipolar Surfaces**. *Langmuir*. Vol. 12, p. 4111-4115.

DELIYANNI, E.A., BAKOYANNAKIS, D.N., ZPIBPIÇOS. A.I., MATIS, K.A., 2003. **Sorption of As(V) ions by akaganeite-type nanocrystals**. *Chemosphere* 50 (1), 155-163

DOS SANTOS, V. C. **Investigação e uso de sólidos baseados em compostos inorgânicos para a obtenção de ésteres metílicos a partir da catálise heterogênea de esterificação de ácidos graxos**. 216f. Tese (Doutorado em Química). (2014)

GONÇALVES, M. S.; BETTIN, J. P.; SILVA JUNIOR, L. C. S.; SAMPAIO, S. C.; DAL BOSCO, T. C. **Adequação dos modelos de langmuir e freundlich na adsorção de cobre em solo argiloso do sul do Brasil**.

GOON, I. Y.; ZHANG, C.; LIM, M.; GOODING, J. J.; AMAL, R. (2010). **Controlled Fabrication of Polyethylenimine-Functionalized Magnetic Nanoparticles for the Sequestration and Quantification of Free Cu²⁺**. *Langmuir*, Vol. 26 (14), p. 12247-12252.

GRANT, L. M.; DUCKER, W. A. (1997). **Effect of Substrate Hydrophobicity on Surface-Aggregate Geometry: Zwitterionic and Nonionic Surfactants.** *The Journal of Physical Chemistry B.* Vol. 101, p. 5337-5345.

GUYTON, Athur C.; HALL, John E.; (2002). Fundamentos de Guyton – Tratado de fisiologia médica. 10^a.Ed. – 2002.

HEIZER, W. D.; SANDLER, R. S.; SEAL, E. JR; MURRAY, S. C.; BUSBY, M. G.; SCHLIEBE, B. G.; PUSEK, S. N. (1997). **Intestinal Effects of Sulfate in Drinking Water on Normal Human Subjects.** *Digestive Diseases and Sciences, Vol. 42(5), p. 1055-1061.*

HO, Y.S.; MCKAY, G. **The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat.** *Water Res., v. 34(3), p. 735-42, 2000.*

KIMA, K.-H.; KELLERB, A. A.; YANG, J.-K. (2013). **Removal of heavy metals from aqueous solution using a novel composite of recycled materials.** *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, Vol. 425, p. 6-14.*

LUCAS, E., DECKER, S., KHALEEL, A., SEITZ, A. FULTZ, S., PONCE, A., LI, W.F., CARNES, C., KLABUNDE, K.J., 2001. **Nanocrystalline metal oxides as unique chemical reagents/sorbents.** *Chemistry-A European Journal 7 (12), 2505-2510.*

McCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Enginnering.** McGraw Hill International Ed., 6th ed., 2001.

MANAHAN, S. E. (2013). *Química Ambiental.* 9 ed. Editora Bookman, 912p., Porto Alegre.

MAYO, J.T., YAVUZ, C., YEAN, S., CONG, L., SHIPLEY, H., YU, W., FALKER, J., KAN, A., TOMSON, M., COLVIN, V.L., 2007. **The effect of nanocrystalline magnetite size on arsenic removal.** *Science and Technology of Advanced Materials 8 (1-2), 71-75.*

NASCIMENTO, R.F.; LIMA, A.C.A.; VIDAL, C.B.; MELO, D.Q.; RAULINO, G.S.C. *Adsorção: aspectos teóricos e ambientais.* Fortaleza, UFC: 2014. 258p.

NITSCHKE, M.; PASTORE, G.M. **Biossurfactantes: propriedades e aplicações.** *Química Nova, v.25, n.5, p.772-776, 2002.*

ÖNDER, E.; KOPARAL, A. S.; ÖĞÜTVEREN. (2007). **An alternative method for the removal of surfactants from water: Electrochemical coagulation.** *Separation and Purification Technology*. Vol.52, p. 527–532.

QU, X.; ALVAREZ, P. J. J.; LI, Q. (2013). **Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment.** *Water Research*, Vol.47, p. 3931-3946.

PEREIRA, P. H. F.; SILVA, M. L. C. P. (2009). **Estudo da adsorção de surfactante catiônico em uma matriz inorgânica preparada via óxido de nióbio.** *Cerâmica* 55 (2009) 312-317.

PEREIRA, P. H. F.; TAGLIAFERRO, G. V.; RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P. (2011). **Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (v) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea.** *Química Nova*. Vol. 34, No. 1, 101-105.

SHARMA, Y.C., SRIVASTAVA, V., SINGH, V.K, KAUL, S.N., WENG, C.H, 2009. **Nano-adsorbents for the removal of metallic pollutants from water and wastewater.** *Environmental Technology* 30 (6), 538-609.

SILVA, P.K.L. **Remoção de Óleo da Água de Produção por Flotação em Coluna Utilizando Tensoativo de Origem Vegetal.** 2008. 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

SHAO, M.; NING, F.; ZHAO, J.; WEI, M.; EVANS, D. G.; DUAN, X. (2012). **Preparation of Fe₃O₄@SiO₂@Layered Double Hydroxide Core–Shell Microspheres for Magnetic Separation of Proteins.** *Journal of American Chemical Society*. Vol. 134(2), p. 1071–1077.

TONDO, D. W. **Síntese e estudos físico-químicos de surfactantes dipolares iônicos. Avaliando o efeito da ligação de íons em micelas zwitteriônicas.** 2011. 197 f. Tese (Doutorado em química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2011.

TYRODE, E.; RUTLAND, M. W., BAIN, C. D., (2008). **Adsorption of CTAB on hydrophilic silica studied by linear and nonlinear optical spectroscopy.** *Journal of the American Chemical Society.* 130, 17434-17445.

VELOSO A.C.G. **Termodinâmica de interação intermolecular entre nanoblenda de polidiacetileno-copolímero tribloco e surfactantes iônicos.** 2014.86 f. Tese (mestrado em agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais. 2014.

WANG, J.; ZHENG, S.; SHAO, Y.; LIU, J.; XU, Z.; ZHU, D. J. (2010). **Amino-functionalized Fe₃O₄@SiO₂ core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal.** *Journal of Colloid and Interface Science.* Vol. 349, P. 293-299.

WHO, 2012. **Progress on Drinking Water and Sanitation.** 2012, update.

WU, W.; HE, Q.; JIANG, C. (2008). **Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies.** *Nanoscale Research Letters.* Vol. 3, p. 397-415.

YAKOUT, S. M.; NAYL, A. A. (2009). **Removal of cationic surfactant (CTAB) from aqueous solution on to activated carbon obtained from corncob.** *Carbon – Science and Technology.* 107-116

YANG, D.; WANG, M.; WANG, S. (2004). **Synthesis of Li/Al layered double hydroxide-guest composites under mild acid conditions.** *Clay Minerals.* Vol. 39, p. 115–121.

YUAN, M.; TAO, J.; YAN, G.; TAN, M.; QIU, G. (2010). **Preparation and characterization of Fe/SiO₂ core/shell nanocomposites.** *Transactions of Nonferrous Metals Society of China.* Vol. 20, p. 632-636.

ZENG, G.; PANG, Y.; ZENG, Z.; TANG, L.; ZHANG, Y.; LIU, Y.; ZHANG, J.; LEI, X.; LI, Z.; XIONG, Y.; XIE, G. (2012). **Removal and Recovery of Zn²⁺ and Pb²⁺ by Imine-Functionalized Magnetic Nanoparticles with Tunable Selectivity.** *Langmuir.* Vol. 28, p. 468-473.

ZHANG, G.; REN, Z.; ZHANG, X.; CHEN, J. (2013). **Nanostructured iron(III)-copper(II) binary oxide: A novel adsorbent for enhanced arsenic removal from aqueous solutions.** *Water Research.* Vol. 47, p. 4022-4031.

ZHANG, Q.; PAN, B.; ZHANG, W.; PAN, B.; ZHANG, Q.; REN, H. (2008). **Arsenate Removal from Aqueous Media by Nanosized Hydrated Ferric Oxide (HFO)-Loaded Polymeric Sorbents: Effect of HFO Loadings.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Vol.47, p. 3957-3962.

ZHAO, X.; SHI, Y.; WANG, T.; CAI, Y.; JIANG, G. (2008a). **Preparation of silica-magnetite nanoparticle mixed hemimicelle sorbents for extraction of several typical phenolic compounds from environmental water samples.** *Journal of Chromatograph A*. Vol. 1188, p. 140–147.

ZHAO, X.; SHI, Y.; CAI, Y.; MOU, S. (2008b). **Cetyltrimethylammonium Bromide-Coated Magnetic Nanoparticles for the Preconcentration of Phenolic Compounds.** *Environmental Water Samples. Environmental Science and Technology*. Vol. 42, p.1201–1206.