

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA  
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

JULIANA CRISTINA KREUTZ

**ADSORÇÃO DE SELÊNIO PRESENTE EM ÁGUA UTILIZANDO HIDRÓXIDO  
DUPLO LAMELAR LÍTIO-ALUMÍNIO MAGNÉTICO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**MEDIANEIRA**

**2016**

JULIANA CRISTINA KREUTZ

**ADSORÇÃO DE SELÊNIO PRESENTE EM ÁGUA UTILIZANDO HIDRÓXIDO  
DUPLO LAMELAR LÍTIO-ALUMÍNIO MAGNÉTICO**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso Superior de Licenciatura em Química, do Departamento Acadêmico de Química – DAQUI - da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Medianeira, como requisito parcial à obtenção do título de Licenciada.

Orientadora: Prof. Dra. Renata Mello Giona

Co-orientador: Prof. Dr. Alesandro Bail

MEDIANEIRA

2016

## **TERMO DE APROVAÇÃO**

### **ADSORÇÃO DE SELÊNIO PRESENTE EM ÁGUA UTILIZANDO HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR LÍTIO-ALUMÍNIO MAGNÉTICO**

por

**JULIANA CRISTINA KREUTZ**

Este Trabalho de Conclusão de Curso 2 (TCC2) foi apresentado em 02 de dezembro de 2016 como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciada em Química. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

---

Renata Mello Giona  
Profa. Orientadora

---

Alessandro Bail  
Prof. Co-orientador

---

Ana Cristina Trindade Cursino  
Membro titular

---

Emerson Luis Pires  
Membro titular

Documento original disponível na coordenação do curso de Licenciatura em Química.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pois sem ele eu não teria traçado o meu caminho e feito a escolha pela química.

A minha família que me apoiou em todos os momentos, com amor, confiança e paciência.

Agradeço aos meus amigos, que sempre tiveram uma palavra de carinho e de estímulo nos momentos de desânimo

A todos os professores e em especial aos meus orientadores Renata Mello Giona e Alesandro Bail, por exigirem de mim muito mais do que eu supunha ser capaz de fazer. Agradeço por transmitirem seus conhecimentos e por terem confiado em mim, sempre estando ali me orientando e dedicando parte do seu tempo a mim.

Aos amigos do Laboratório de Catálise e Energias (LACER), que sempre me ajudaram e compartilharam seus conhecimentos.

Ao Grupo de Pesquisa Química de Interface, Catálise e Energias Renováveis (GPQuicer), que foi indispensável para a obtenção de dados importantes do trabalho.

Ao professor Doutor Murilo Pereira Moisés, pela disponibilidade em efetuar as análises de fisiossorção de N<sub>2</sub> e de DRX das amostras.

## RESUMO

KREUTZ, Juliana Cristina. Adsorção de selênio presente em água utilizando hidróxido duplo lamelar lítio-alumínio magnético. 46 páginas. TCC 2 (Curso de Licenciatura em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2016.

Neste trabalho foram preparadas e caracterizadas partículas magnética de óxido de ferro magnéticas recobertas com hidróxidos duplos lamelares de lítio e alumínio (HDL-Li/Al), visando avaliar sua capacidade em remover íons selenato de soluções aquosas. Para tanto, foram realizados experimentos variando tempo de contato entre o adsorvente e o contaminante e influência da massa de partícula recoberta utilizada na adsorção. Os dados obtidos foram ajustados utilizando algumas equações de modelos de isotermas existentes na literatura para verificar qual se ajustou melhor aos dados obtidos para esse sistema. Os sólidos sintetizados foram caracterizados por FTIR, DRX e fisiossorção de N<sub>2</sub>. Além disso, determinou-se a dependência da carga superficial com o pH, importante informação para o processo de adsorção do íon selenato carregado negativamente. Através de experimentos de batelada obtiveram-se resultados que mostraram remoção de aproximadamente 98% dos íons de selênio do meio aquoso. Com os ajustes às isotermas, verificou-se que a capacidade máxima de adsorção da partícula magnética é de aproximadamente 4,98 mg.g<sup>-1</sup>. A reação de adsorção segue cinética de pseudo-segunda ordem e a constante de velocidade obtida foi 3,422 g.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>.

**Palavras-chave:** Adsorção. Magnetita. Contaminação. Selênio.

## ABSTRACT

KREUTZ, Juliana Cristina. Adsorption of selenate ion from aqueous solution using lithium/aluminum layered double hydroxide-coated magnetite particles. 46 pages. TCC 2 (Curso de Licenciatura em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2016.

This study evaluated the synthesis and characterization of the layered double hydroxide-coated magnetite particles based on lithium and aluminum. The solids were characterized by FTIR, XRD, nitrogen physisorption and determination of Point Zero Charge in order to determine the dependence of surface charge on pH of the solution. The adsorption ability of the magnetic particles was evaluated in batch experiments for selenate ion removal from aqueous solution. Therefore, a series of parameters was studied such as temperature, time contact, pH and mass of magnetic particles. The results pointed out to an interesting adsorption capacity for selenate ions, removing approximately 98% of selenate from aqueous solution. Results showed maximum adsorption capacity ( $q_m$ ) of  $4.98 \text{ mg.g}^{-1}$  and the adsorption isotherms were well adjusted using Langmuir and Freundlich models. Adsorption process follows pseudo-second-order kinetic model with a rate constant of  $3.42 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ .

**Keywords:** Adsorption. Magnetite. Contamination. Selenate ion.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática da estrutura de um hidróxido duplo lamelar (HDL). (a) visão lateral e (b) visão superior de uma lamela. Fonte: AISAWA *et al.*, 2006; HALMA *et al.*, 2006.

Figura 2 - Tipos de isotermas:  $q_e$  é a quantidade máxima de soluto retida no adsorvente no equilíbrio e  $C_e$  é a concentração de equilíbrio. Adaptação de: (McCABE *et al.*, 2001 citado por SCHIMMEL, D. 2008).

Figura 3- Magnetismo exibido pelas partículas de  $Fe_3O_4@HDL-Li/Al$  frente a magneto de neodímio (a) ausência de água e (b) após dispersão em água pH neutro.

Figura 4- Difração de raios X da (a) magnetita, (b) HDL- Li/Al e (c) HDL- Li/Al magnético.

Figura 5- Estrutura cristalina do HDL Li/Al. Fonte: AISAWA *et al.*, 2006; HALMA *et al.*, 2006.

Figura 6- Espectro de FTIR do (a) óxido de ferro magnético e (b) do hidróxido duplo lamelar de lítio e alumínio magnético.

Figura 7- Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio do HDL Li/Al magnético.

Figura 8- Experimento da carga zero para o hidróxido duplo lamelar magnético.

Figura 9- Quantidade de selenato removido (em mg) por grama de HDL-Li/Al magnético (à esquerda). Porcentagem de remoção de íons selenato (à direita). Condições experimentais: 5,00 mL de solução  $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$  de íon selenato, 180 rpm,  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , 60 minutos.

Figura 10- Dados experimentais ajustados com as Isotermas de Langmuir e Freundlich. No gráfico,  $q_e$  corresponde à quantidade máxima de soluto retida no adsorvente no equilíbrio e  $C_e$  é a concentração de equilíbrio.

Figura 11- Dados experimentais ajustados com os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Figura 12- Gráficos linearizados do modelo cinético de (a) pseudo-primeira ordem e (b) de pseudo-segunda ordem.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Alguns elementos-traço em águas naturais.

Tabela 2- Relação entre o valor de  $R_L$  e a possibilidade de adsorção. Adaptação de: (VIVAS, 2013).

Tabela 3- Propriedades texturais da magnetita e do HDL Li/Al magnético.

Tabela 4- Parâmetros para a adsorção de Se em HDL-Li/Al magnético obtidos através das isotermas.

Tabela 5- Comparação dos parâmetros da Isoterma de Freundlich obtidos para remoção de selênio.

Tabela 6- Parâmetros cinéticos para a adsorção de Se em HDL-Li/Al magnético obtidos através da linearização dos modelos propostos.

Tabela 7- Comparação dos parâmetros do Modelo de Pseudo-Segunda Ordem obtidos para remoção de Selênio.



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>9</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>10</b>
2.1 GERAIS .....	10
2.2 ESPECÍFICOS .....	10
<b>3 REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>11</b>
3.1 MODELOS CINÉTICOS .....	14
3.1.1 Modelo de pseudo – primeira ordem .....	14
3.1.2 Modelo de pseudo – segunda ordem .....	15
3.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO .....	16
3.2.1 Modelo de Langmuir .....	17
3.2.2 Modelo de Freundlich .....	18
3.2.3 Modelo de BET .....	19
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>20</b>
4.1 SÍNTESE DOS ADSORVENTES .....	20
4.1.1 Síntese da magnetita - $Fe_3O_4$ .....	20
4.1.2 Síntese do sólido HDL-Li/Al magnético .....	21
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE HDL-Li/Al MAGNÉTICO .....	21
4.2.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	21
4.2.2 Análise por difratometria de raios X .....	22
4.2.3 Análise de fisiossorção de $N_2$ .....	22
4.2.4 Ponto de Carga zero .....	22
4.3 ANÁLISE DOS CONTAMINANTES .....	23
4.3.1 Análise do íon selenato por espectroscopia de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS) .....	23
<b>5 RESULTADOS E DICUSSÃO</b> .....	<b>25</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE HDL-Li/Al MAGNÉTICO .....	25
5.1.1 Análise por difratometria de raios X .....	25
5.1.2 Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	27
5.1.3 Análise de fisiossorção de $N_2$ - BET .....	29
5.1.4 Ponto de Carga zero .....	31
5.2 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO DO ÍON SELENATO .....	33
5.2.1 Influência da massa inicial de HDL de lítio-alumínio magnético .....	33
5.2.2 Influência do tempo de contato com a solução .....	38
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>41</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>42</b>

## 1 INTRODUÇÃO

São cada vez mais comuns os problemas relacionados à quantidade e qualidade de água, sendo esses relacionados à maior utilização da água diante do crescimento populacional e à contaminação da água para consumo humano por resíduos descartados de modo inadequado. A premissa principal desse trabalho é a investigação de um sistema químico, eficaz, reciclável, de baixo custo e com caráter inovador para o tratamento de água de consumo humano, o que permitirá melhorar os processos de tratamento já existentes, bem como aumentar a gama de pontos de acesso a água subterrânea.

Os materiais magnéticos estão cada vez mais conquistando o interesse de pesquisadores, haja vista a vasta gama de utilizações possíveis. Neste trabalho, esses materiais foram utilizados na remoção do contaminante de água.

Assim, foram feitas sínteses do sólido hidróxido duplo lamelar de lítio e alumínio (HDL-Li/Al) sobre partículas de magnetita, o qual foi avaliado como adsorvente de íons selenato e constituído de partículas magnéticas de magnetita recobertas com hidróxido duplo lamelar, que posteriormente foi caracterizado por análises de espectroscopia vibracional no infravermelho (FTIR), difratometria de raios X (DRX) e fisiossorção de nitrogênio. Foram efetuados testes de adsorção em batelada, a fim de verificar a influência da massa de adsorvente e do tempo no processo global de adsorção.

Os testes de adsorção do íon selenato são importantes, uma vez que a remoção dessa espécie química de forma específica e em baixas concentrações, aparece como um enorme desafio atualmente, tendo em vista a crescente demanda de água com qualidade e em grande quantidade e a busca de metodologias mais limpas, eficientes e inovadoras para aplicação em sistemas de tratamento de água por adsorção.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 GERAIS

O objetivo deste trabalho é preparar um material finamente particulado constituído de um núcleo magnético de óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) recoberto com uma camada de hidróxido duplo lamelar (HDL) de lítio e alumínio e avaliar a sua capacidade em atuar como adsorvente seletivo, com baixo custo, na remoção de selenato da água.

### 2.2 ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar as partículas magnéticas de óxido de ferro recobertas com hidróxido duplo lamelar (HDL) de lítio e alumínio.
- Avaliar a capacidade adsorvente do material na remoção seletiva de selenato através de experimentos em batelada.
- Ajustar os dados das isotermas utilizando modelos como os de Langmuir, Freundlich, e BET, verificando assim o mais adequado.

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

São cada vez mais comuns e graves os problemas relativos à quantidade e à qualidade do abastecimento de água, sendo esses, em geral, relacionados à maior utilização da água diante do crescimento populacional e à contaminação da água para consumo humano por resíduos descartados de modo inadequado (AHMED *et al.*, 2013, MANAHAN, 2013). Devido ao crescimento desordenado das cidades, ao uso desmedido de agrotóxicos na agricultura e despejos industriais tóxicos indevidos, a água potável vem apresentando um aumento na concentração de espécies indesejadas (KIMA *et al.*, 2013) citado por (GIONA e BAIL, 2015). Esses contaminantes devem ser reduzidos a níveis abaixo do permitido pela legislação, visto que são cancerígenos.

A Tabela 1 lista alguns desses poluentes encontrados em águas naturais em nível de ppm (BRASIL, 2011; HEIZER *et al.*, 1997; MANAHAN, 2013; ONDER *et al.*, 2007; QU *et al.*, 2013).

Tabela 1 - Alguns elementos-traço em águas naturais.

Elemento	Origem	Efeitos e importância	VPM (mg L <sup>-1</sup> )*
Arsênio	Subproduto da mineração, resíduo químico.	Tóxico, possivelmente carcinogênico.	0,01
Chumbo	Resíduo industrial, mineração, combustível.	Tóxico, prejudicial à vida selvagem.	0,01
Fluoreto	Fontes geológicas naturais, resíduos, aditivo da água.	Previne a cárie quando e, concentrações perto de 1 mgL <sup>-1</sup> , tóxico quando mais altas.	1,5
Selênio	Fontes naturais, carvão.	Essencial em níveis baixos, tóxico em níveis altos.	0,01
Sulfato	Fontes geológicas naturais, resíduos, tratamento da água.	Problemas intestinais.	250
Surfactantes	Detergentes	Prejudicial à vida selvagem. Destruição da clorofila proteica e membrana celular.	0,5

\*Valor máximo permitido de acordo com a Portaria N° 2914 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011).  
Fonte: MANAHAN (2013).

Entretanto, algumas espécies químicas podem ser consideradas contaminantes naturais, pois migram de determinadas rochas para a água de acordo com as características geológicas do local.

O selênio (Se) é um elemento químico presente naturalmente na crosta terrestre. É liberado por atividades industriais como nas refinarias de óleo, em indústrias de vidro, pigmentos e de baterias e componentes eletrônicos (ZHANG, *et al.*, 2009).

O selênio é reconhecido como um nutriente essencial para homens e animais, mas, por outro lado, se ingerido em níveis acima do recomendado torna-se tóxico (TUZEN, *et al.*, 2010). Sua deficiência é responsável por cardiomiopatias, distrofia muscular e desordens na reprodução em várias espécies animais. A quantidade encontrada no sangue humano é de  $100 \text{ ng.mL}^{-1}$ , mas isso pode variar em função da idade, fatores médicos e região na qual o indivíduo vive. A concentração de selênio depende das condições do solo, alimentação e método de preparação dos alimentos (ALEIXO, *et al.*, 2000).

Há evidências de que a intoxicação por selênio está relacionada com graus de descoloração da pele e alguns problemas psicológicos e gastrointestinais. A PORTARIA Nº 2914/2011 do MINISTÉRIO DA SAÚDE estabelece o limite máximo permitido de selênio em água potável para consumo humano de  $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ .

A remediação de águas de consumo humano contaminadas com íons tem sido exaustivamente estudada e, recentemente, a preparação de materiais adsorventes finamente particulados tem atraído muito interesse, uma vez que, esses materiais podem ser usados de uma maneira relativamente simples, possuindo baixo custo e alta eficácia devido à sua alta área superficial (AHMED *et al.*, 2013; QU *et al.*, 2013; HEIZER *et al.*, 1997). Entre os principais sistemas estudados estão os magnéticos, tal como aquele formado pela magnetita, uma fase do óxido de ferro,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , passível de recobrimento com diferentes materiais e de ser facilmente separado por um campo magnético (AHMED *et al.*, 2013; GOON *et al.*, 2010; ZHANG G *et al.*, 2013; ZHANG Q *et al.*, 2008).

No âmbito dos materiais adsorventes, os hidróxidos duplos lamelares (HDL) apresentam propriedades extremamente interessantes. Os HDL consistem de lamelas de hidróxidos formados por dois tipos de cátions metálicos, carregadas positivamente, empilhadas ao longo da direção basal e separadas por ânions hidratados intercalados, Figura 1 (AISAWA *et al.*, 2006; HALMA *et al.*, 2006). Sua estrutura é derivada do

mineral brucita -  $Mg(OH)_2$  - em que os íons magnésio são coordenados octaetricamente a grupos hidroxila. Esses octaedros estão ligados entre si através das arestas, obtendo-se lamelas “bidimensionais”, que interagem umas às outras através de forças de van der Waals. Quando um cátion trivalente substitui um cátion divalente, as lamelas passam a apresentar carga positiva, a qual é neutralizada pela intercalação de ânions hidratados (CREPALDI e VALIM, 1998; PREVOT *et al.*, 2001).

Quando tratados termicamente, geralmente a temperaturas superiores a  $400^\circ C$ , os íons carbonato intercalados no HDL são eliminados da estrutura e então é formada uma fase mista óxido-hidróxido que, ao entrar em contato com uma solução aquosa, sofre regeneração da fase hidróxido, capturando os íons de carga negativa para reestabelecer a neutralização da estrutura lamelar (SONG *et al.*, 2013). Alguma seletividade é obtida pela quantidade de carga residual nas lamelas, o que pode ser controlada pela proporção dos cátions de partida. Esse “efeito memória” é interessante para a remoção dos ânions contaminantes de águas.

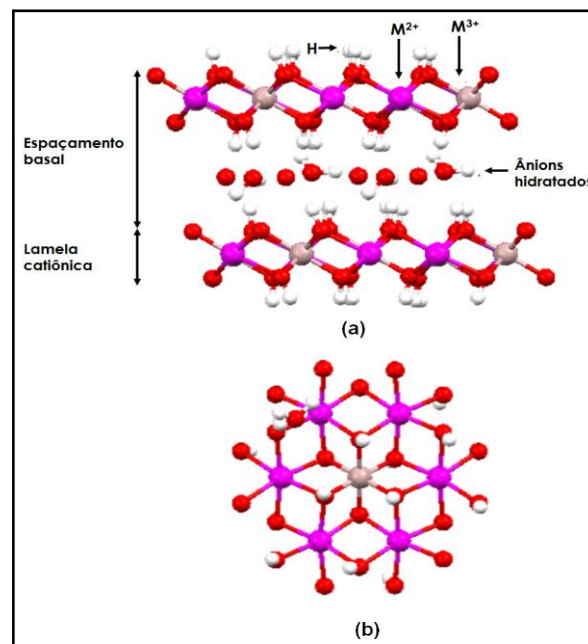


Figura 1 - Representação esquemática da estrutura de um hidróxido duplo lamelar (HDL). (a) visão lateral e (b) visão superior de uma lamela. Fonte: AISAWA *et al.*, 2006; HALMA *et al.*, 2006.

Considerando as características de adsorvente dos HDL mais o magnetismo da magnetita, a construção de materiais formados por um núcleo (*core*) magnético, constituído de  $Fe_3O_4$ , e uma casca (*shell*), constituída de HDL, parece ser uma alternativa promissora para o tratamento de água em estações de tratamento.

A adsorção é um processo físico-químico no qual certos componentes (o adsorvato) de uma fase fluida (gás ou líquido) são adsorvidos na superfície de um sólido, o adsorvente. O conceito de adsorvente aplica-se, usualmente, a um sólido que mantém o soluto na sua superfície pela ação de forças físicas. Dessa forma acontece a transferência seletiva de componentes da fase fluida para a superfície do sólido, ocorrendo apenas um fenômeno físico de separação, isto é, uma transferência de massa. Após atingir a superfície, o soluto difunde-se através dos poros do adsorvente e finalmente é adsorvido pelos seus sítios ativos (SCHIMMEL, 2008).

A retenção de adsorvatos pode ocorrer por dois tipos de mecanismos: fisissorção e/ou quimissorção, sendo diferenciados principalmente pela magnitude da interação. Neste trabalho, a adsorção ocorrerá por fenômenos físicos, também denominada adsorção de van der Waals. A adsorção física (fisissorção) ocorre quando as forças intermoleculares de atração entre as moléculas da fase fluida e da superfície sólida são maiores do que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido (SCHIMMEL, 2008). A adsorção física de um íon em um sólido é o resultado de forças de atração entre esses íons presentes em meio aquoso e os íons presentes na composição do sólido (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

A cinética de adsorção descreve a velocidade com a qual as moléculas do adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente. Essa velocidade depende da natureza do adsorvato, do seu peso molecular e solubilidade, da natureza e estrutura de poros do adsorvente, do pH, temperatura e concentração da solução (CLAUDINO, 2003 citado por SCHNEIDER, 2008).

### 3.1 MODELOS CINÉTICOS

Diversos modelos cinéticos podem ser utilizados para descrever a adsorção de um adsorvato sobre um adsorvente. Entre os mais utilizados estão os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

#### 3.1.1 Modelo de pseudo – primeira ordem

A adsorção de um adsorvato em meio aquoso sobre um adsorvente pode ser considerada como um processo reversível com o equilíbrio estabelecido entre a

solução e o sólido (CIOLA, 1981 citado por SCHNEIDER, 2008). A equação 1 representa esse modelo.

$$q_t = q_e - q_e^{-K_f \cdot t} \quad (\text{Equação 1})$$

A equação 1 é chamada de equação de Lagergren, sendo  $K_f$  a constante da velocidade de adsorção pseudo 1ª ordem ( $L \text{ min}^{-1}$ ),  $t$  é o tempo de adsorção (min),  $q_e$  e  $q_t$  é a quantidade de adsorvato adsorvida ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente.

A forma linear para o modelo de pseudo – primeira ordem é representada pela Equação 2.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_f}{2,303} \cdot t \quad (\text{Equação 2})$$

Esse modelo é limitado, pois apresenta bons resultados apenas nos instantes iniciais do processo de adsorção (SCHNEIDER, 2008).

### 3.1.2 Modelo de pseudo – segunda ordem

As considerações iniciais feitas para este modelo são as mesmas feitas para o modelo de pseudo – primeira ordem, entretanto não são feitas restrições. Portanto, o modelo de pseudo – segunda ordem pode ser representado pela equação 3:

$$q_t = \frac{t \cdot K_S \cdot q_e^2}{1 + (t \cdot K_S \cdot q_e)} \quad (\text{Equação 3})$$

Sendo  $K_S$  a constante de velocidade de adsorção de pseudo 2ª ordem ( $\text{g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ );  $q_e$  a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $q_t$  a quantidade adsorvida no instante  $t$ .

A forma linear para o modelo de pseudo – segunda ordem é representada pela Equação 4.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_S \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (\text{Equação 4})$$



### 3.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção indicam uma relação entre o equilíbrio das fases líquida e sólida de um sistema, numa determinada temperatura. Esse equilíbrio pode ser representado através de modelos matemáticos que correlacionam a quantidade adsorvida no equilíbrio, expressa como massa de adsorvato por unidade de massa de adsorvente ( $q_e$ ), com a concentração de equilíbrio do adsorvente no meio circundante ( $C_e$ ) (MELO, 2016).

Por meio da interpretação dessas isotermas, é possível verificar a capacidade de adsorção de um determinado adsorvente. Dentre os principais fatores que influenciam o processo de adsorção podemos destacar o pH, temperatura e concentração da solução (SCHIMMEL, 2008).

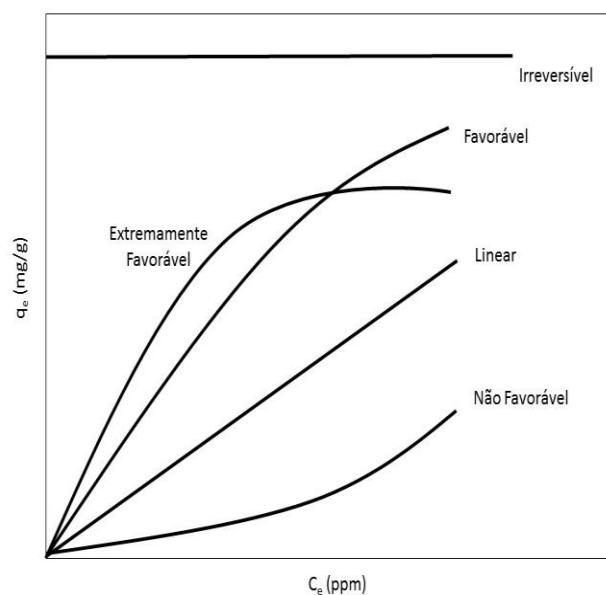


Figura 2 - Tipos de isotermas:  $q_e$  é a quantidade máxima de soluto retida no adsorvente no equilíbrio e  $C_e$  é a concentração de equilíbrio. Adaptação de: (McCABE *et al.*, 2001 citado por SCHIMMEL, D. 2008).

Neste trabalho será avaliada a cinética do processo de adsorção e a isoterma de adsorção variando-se, o tempo e a massa utilizada em contato com os íons selenato frente ao adsorvente constituído de partículas magnéticas de magnetita recobertas com HDL.

A quantidade de um elemento adsorvido em razão da concentração remanescente na solução de equilíbrio pode ser representada por isotermas de

adsorção. Os três modelos mais utilizados em estudos de remoção são os de Langmuir, Freundlich e BET (Brunauer, Emmett e Teller).

### 3.2.1 Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir propõe cobertura de monocamada na superfície do adsorvente (YAMAMURA, *et al.*, 2005).

Segundo SCHNEIDER (2008), as principais hipóteses deste modelo são:

1. Todas as moléculas adsorvem em sítios definidos do adsorvente;
2. Cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula;
3. A energia de adsorção de cada sítio é igual;
4. Quando moléculas ocupam sítios vizinhos à outras moléculas adsorvidas, não há interações entre as moléculas adsorvidas.

Esse modelo assume que a superfície do adsorvente é completamente homogênea. Portanto, esse modelo propõe um número limitado de sítios de adsorção no adsorvente. A expressão da isoterma de Langmuir é representada pela equação 5:

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

Em que  $K_L$  é a constante de Langmuir que dá a capacidade de adsorção teórica na monocamada;  $q_m$  constante empírica que indica a capacidade de adsorção na monocamada ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $C_e$  é a concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg/L}$ ) e  $q_e$  é a quantidade de contaminante adsorvido por adsorvente ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

As constantes  $Q$  e  $K_L$  podem ser determinadas pela inclinação e o coeficiente linear da equação linear (equação 6). A adsorção aumenta linearmente com a concentração do soluto até atingir um valor constante.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{(q_m \cdot K_L)} + \frac{C_e}{K_L} \quad (\text{Equação 6})$$

O parâmetro de equilíbrio  $R_L$ , equação 7, permite verificar se a adsorção é favorável ou desfavorável. A Tabela 2 indica a relação entre o valor do parâmetro de equilíbrio  $R_L$  e a possibilidade de adsorção.

$$R_L = \frac{1}{1+(K_L \cdot q_m)} \quad (\text{Equação 7})$$

Tabela 2- Relação entre o valor de  $R_L$  e a possibilidade de adsorção. Adaptação de: (VIVAS, 2013).

$R_L$	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

### 3.2.2 Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich baseia-se na ideia de que os contaminantes são infinitamente acumulados na superfície do adsorvente (YAMAMURA, 2005). De acordo com SCHNEIDER (2008), a equação de Freundlich (Equação 8) apresenta bons resultados em superfícies heterogêneas.

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{Equação 8})$$

Em que  $q_e$  é a capacidade de adsorção ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $K_f$  é a constante de Freundlich que relaciona-se com a capacidade de adsorção;  $C_e$  é a concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) e  $n$  é um parâmetro empírico cujos valores vão de 1 e 10, indicando adsorção favorável.

A representação linear da equação de Freundlich é dada pela equação 9.

$$\log q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (\text{Equação 9})$$

Em que  $1/n$  indica a intensidade de adsorção. Se  $1/n < 1 \rightarrow$  a adsorção é dita favorável; Se  $1/n = 1 \rightarrow$  a isoterma é idêntica à isoterma linear.

O modelo considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas (FREUNDLICH, 1906 *apud* FEBRIANTO, 2009) citado por NASCIMENTO (2014).

### 3.2.3 Modelo de BET

O modelo BET propõe o mesmo mecanismo de adsorção da teoria de Langmuir, porém admite a possibilidade de que uma camada tenha a capacidade de produzir sítios de adsorção, gerando a deposição de uma camada sobre a outra (GREGG e SING, 1982) citado por (REIS, 2013).

A equação que representa a teoria de BET é expressa pela Equação 10.

$$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{(C_s - C_e) \cdot [1 + (b-1) \cdot \frac{C_e}{C_s}]} \quad (\text{Equação 10})$$

Em que  $q_e$  e  $q_m$  têm o mesmo significado que a de Langmuir,  $b$  está relacionado com a saturação em todas as camadas,  $C_e$  é a concentração de equilíbrio no fluido e  $C_s$  é a concentração do soluto na saturação de todas as camadas.

Todos os modelos de isotermas de adsorção foram avaliados para encontrar aquele que melhor se ajustasse aos sistemas de adsorção estudados.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram preparadas partículas de óxido de ferro recobertas com hidróxido duplo lamelar de lítio e alumínio, (HDL-Li/Al magnético) sem tratamento térmico.

A síntese do material foi realizada com algumas modificações de métodos previamente descritos (SHAO *et al.*, 2012; SONG *et al.*, 2013; YUAN *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2010; ZHAO A *et al.*, 2008), visando adequar o material às necessidades do trabalho.

Para os testes de adsorção foi utilizada solução padrão de selenato de sódio –  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$  1000 ppm – cujo ânion de interesse foi o selenato  $\text{SeO}_4^{2-}$ , o qual contém o selênio (VI). O padrão foi utilizado após sucessivas diluições para o preparo das soluções de concentração desejada.

### 4.1 SÍNTESE DOS ADSORVENTES

#### 4.1.1 Síntese da magnetita - $\text{Fe}_3\text{O}_4$

A síntese do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  foi realizada pelo método da co-precipitação de acordo com (WANG *et al.*, 2010; ZHAO, A. *et al.*, 2008) e foram adicionados 0,040 mols de  $\text{FeCl}_3$  anidro em um balão de reação contendo 50 mL de solução aquosa de  $\text{HCl}$  0,816 mol.L<sup>-1</sup>. O sólido foi submetido ao banho ultrassônico por 5 minutos até sua completa dissolução. Em seguida, foram adicionados 0,020 mols de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ao balão de reação sob fluxo de  $\text{N}_2$  e o sistema foi agitado até total dissolução. A solução contendo os íons ferro na proporção  $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$  2:1 (mol) foi transferida gota a gota, com o auxílio de uma seringa, para um balão de reação de três bocas contendo 500 mL de solução de  $\text{NaOH}$  1,5 mol.L<sup>-1</sup>, mantido sob atmosfera de  $\text{N}_2$ . A mistura de reação foi mantida sob vigorosa agitação magnética e temperatura ambiente por 40 minutos. O sólido preto e magnético formado foi precipitado com a ajuda de um magneto e lavado exaustivamente com água ultrapura até pH neutro. Após a lavagem, o material foi novamente suspenso em água ultrapura, sob atmosfera de nitrogênio, para então

determinar, gravimetricamente, a densidade média da suspensão. Em seguida, procedeu-se com a etapa de recobrimento.

#### 4.1.2 Síntese do sólido HDL-Li/Al magnético

Para a síntese do adsorvente magnético, primeiramente foi feita a reação para a síntese do HDL sobre a suspensão de óxido de ferro previamente preparada. Em um béquer de polipropileno foram adicionados 6,5 mL da suspensão de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  com a densidade previamente determinada e, em seguida, uma solução formada por 6,0 mL de água ultrapura e 0,7 g de  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . A mistura foi agitada vigorosamente por 5 minutos e, em seguida, adicionou-se 1,0 g de alumínio metálico em pequenas porções devido à grande liberação de gás hidrogênio. Durante a adição do alumínio metálico, o béquer foi mantido em banho de gelo. Após a adição do alumínio metálico, a reação ficou sob agitação magnética por 15 minutos e, então, depois de desligada a agitação, o produto da reação foi envelhecida por 5 dias, para a formação de um sólido. O sólido obtido foi lavado com água, seco à temperatura ambiente (AY *et al.*; 2013; NAKAGAKI *et al.*, 2005).

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE HDL-Li/Al MAGNÉTICO

O material obtido da síntese, seco à temperatura ambiente foi caracterizado por FTIR, por difratometria de raios X, fisiossorção de  $\text{N}_2$  e determinação do ponto de carga zero.

### 4.2.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os materiais preparados foram caracterizados por FTIR para confirmar sua composição e acompanhar as modificações químicas realizadas. Essas análises foram realizadas utilizando o método de pastilhas com KBr, fazendo as leituras no equipamento modelo Frontier, da Perkin Elmer, na faixa de leitura de 400 a 4.000  $\text{cm}^{-1}$ , na UTFPR campus Medianeira. Esse método consistiu em fazer as pastilhas

contendo cada amostra, pesando 0,01g de KBr para uma massa necessária de amostra para que a pastilha não ficasse nem diluída nem concentrada.

#### 4.2.2 Análise por difratometria de raios X

Os materiais sintetizados foram caracterizados por difratometria de raios X, a qual, dentre algumas técnicas de caracterização de materiais, é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais em pó. Essas análises foram realizadas utilizando um equipamento Shimadzu XRD-67000 operando a 30 kV e 40 mA, com radiação de cobre  $\lambda=0.15418$  nm e os dados coletados de 3 a 80 ° a uma taxa de 2°/min. Essas análises foram realizadas na Universidade Estadual de Maringá, UEM.

#### 4.2.3 Análise de fisiossorção de N<sub>2</sub>

A técnica de fisiossorção de N<sub>2</sub> foi usada para avaliar partir das isotermas de adsorção/dessorção as características de porosidade e distribuição do tamanho de poros do material a partir dos métodos BET e BJH, respectivamente. As análises foram realizadas em um equipamento analisador automático ASAP 2020 N da marca Micrometrics a 77 K. As amostras foram previamente degaseificadas a 100 °C até a pressão do sistema atingir 10 µmHg. Os dados de adsorção de N<sub>2</sub> foram obtidos com aproximadamente 0,1 g de amostra. Essas análises foram realizadas na Universidade Estadual de Maringá, UEM, pelo Professor Doutor Murilo Pereira Moisés.

#### 4.2.4 Ponto de Carga zero

Essa análise foi utilizada para verificar o ponto de carga zero, ou seja, o pH a partir do qual a carga da superfície do material pode ser negativa e positiva. Essas análises foram realizadas utilizando a incubadora tipo *shaker*, modelo SL 222 da Solab e o pHmetro modelo PG 2000 da marca Gehaka, na UTFPR campus Medianeira.

### 4.3 ANÁLISE DOS CONTAMINANTES

Para a análise adsorção dos contaminantes no material sintetizado, foram feitos testes de batelada em duplicata, em que a massa requerida do adsorvente magnético foi pesada em um frasco de polipropileno de 50 mL. Em seguida, foi adicionado o volume 5 mL da solução aquosa contendo concentração conhecida do contaminante. O meio foi agitado a 180 rpm durante o tempo de contato necessário em uma incubadora tipo *shaker*, modelo SL 222 da Solab, mantendo constante a temperatura. Depois, um magneto foi aproximado do frasco para atrair o material magnético e o sobrenadante transferido para um segundo recipiente através de filtração por filtro seringa de nylon com poros de 0,45  $\mu\text{m}$ , onde, recebeu o tratamento adequado para ser analisado. Várias massas e tempos de contato foram avaliados, para então ser verificada a eficiência da adsorção.

Após o contato entre o adsorvente magnético e a solução contendo o contaminante, a eficiência da adsorção foi expressa 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 adsorvente), calculada pela Equação 12:

$$q_e = \frac{V(C_i - C_e)}{m_{\text{adsorvente}}} \quad (\text{Equação 12})$$

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

#### 4.3.1 Análise do íon selenato por espectroscopia de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS)

A análise do íon selenato das reações de batelada foi realizada por espectrometria de absorção atômica (AAS) utilizando forno de grafite. As leituras foram realizadas em equipamento marca Thermo Scientific, modelo iCE 3000, na UTFPR campus Apucarana. As amostras foram diluídas em média vinte vezes com água ultrapura (condutividade máxima  $18,6 \mu\text{S.cm}^{-1}$ ) e dispostas para o processo de



leitura em forno. A calibração foi feita a partir de uma solução de Se 300 partes por bilhão (ppb), preparada a partir da solução padrão de 1000 mg.L<sup>-1</sup> com certificado NIST com diluições sucessivas e pré-programadas no próprio software do equipamento. Para a leitura, o volume de 20 microlitros da amostra foi inserido automaticamente no forno e a absorção medida em  $\lambda = 196$  nm.

## 5 RESULTADOS E DICUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE HDL-Li/Al MAGNÉTICO

O sólido adsorvente sintetizado e avaliado para remoção do contaminante selenato pode ser observado na Figura 3. Tanto na Figura 3(a) quanto na Figura 3(b), sólido na ausência e na presença de água, respectivamente, nota-se o magnetismo exibido pelas partículas quando aproximado um magneto de neodímio.

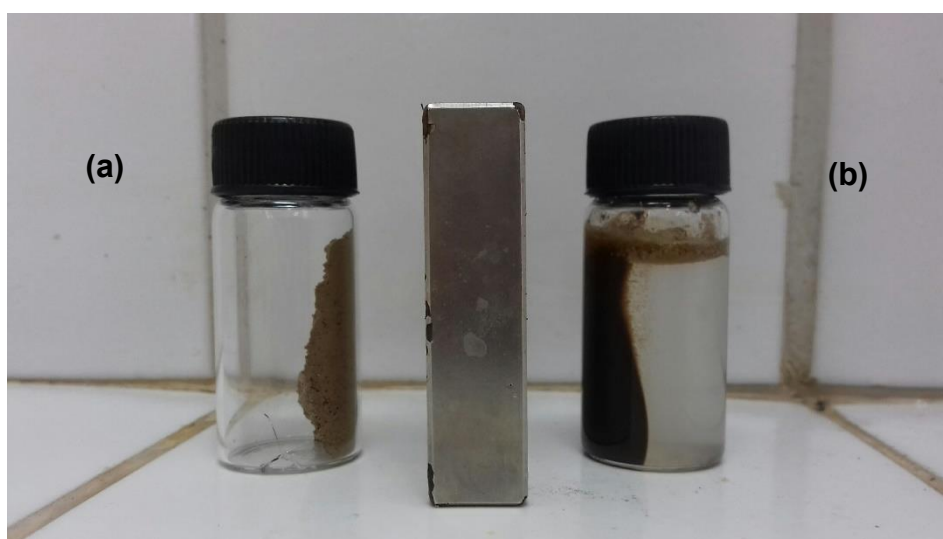


Figura 3- Magnetismo exibido pelas partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{HDL-Li/Al}$  frente a magneto de neodímio (a) ausência de água e (b) após dispersão em água pH neutro.

#### 5.1.1 Análise por difratometria de raios X

Por meio da intensidade e largura dos picos, foi possível indicar algumas características dos materiais produzidos, como grau de cristalinidade e tamanho de partícula (REIS, 2004 citado por VIEIRA, 2009).

O difratograma de raios X para os compostos sintetizados está representado na Figura 4.

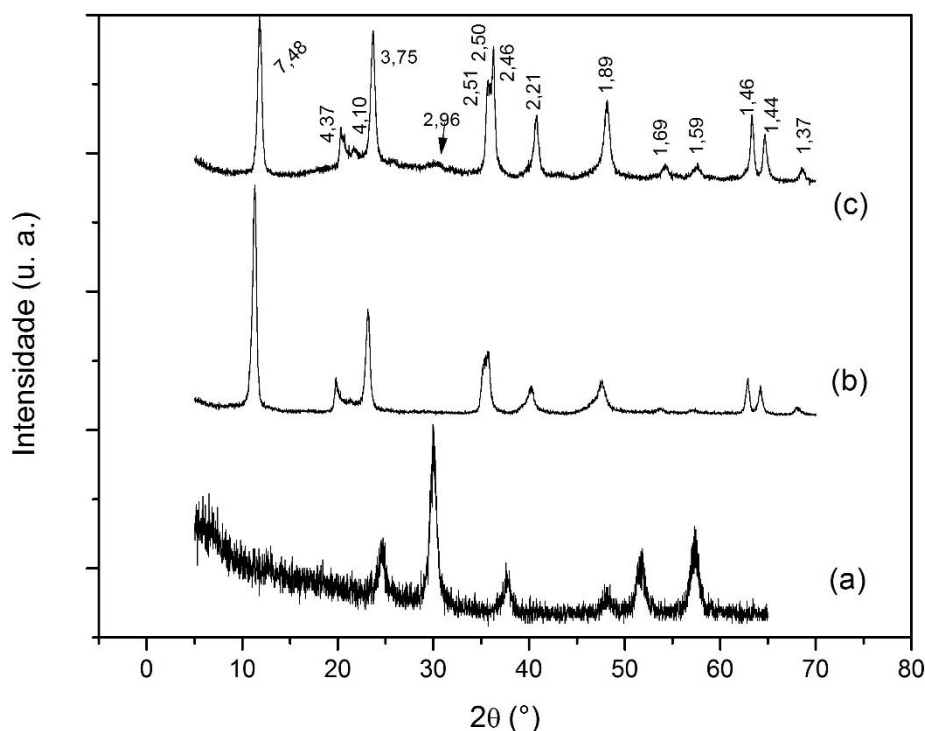


Figura 4- Difração de raios X da (a) magnetita, (b) HDL- Li/Al e (c) HDL- Li/Al magnético.

Nessa análise, observa-se que tanto o hidróxido duplo lamelar de Li e Al, Figura 4(b), quanto o hidróxido duplo lamelar de Li e Al magnético, Figura 4(c), apresentam picos bem semelhantes. Isso significa que o óxido magnético não interfere na estrutura do material lamelar que recobre as partículas.

A comparação das Figuras 4(a) e 4(c), mostra a presença de magnetita em meio ao hidróxido duplo lamelar de lítio e alumínio, percebendo em ambos, os picos característicos, como por exemplo, na região de 30 e 60°.

Observa-se que vários picos do HDL-Li/Al magnético são estreitos e simétricos, indicando que o material é altamente cristalino.

A análise de DRX do produto sintetizado gerou um padrão de difração bem coerente com os picos de difração do padrão desse tipo de HDL ( $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), confirmando que o composto sintetizado é um hidróxido duplo lamelar de lítio e alumínio (Zhang, 2012).

Outro ponto importante é a presença de picos em aproximadamente 11,7° e 23,6°, que correspondem aos planos cristalinos 003 e 006, o que confirma que o produto sintetizado tem uma estrutura típica de lamelas ordenadas. Uma ilustração desta estrutura pode ser observada na Figura 5.

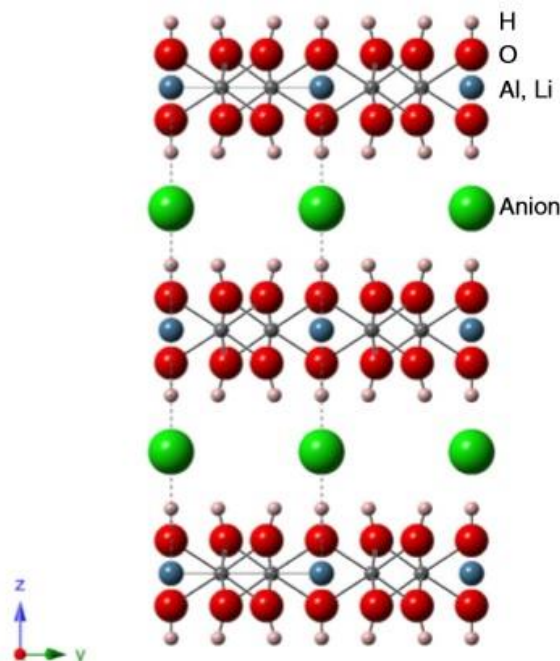


Figura 5- Estrutura cristalina do HDL Li/Al. Fonte: AISAWA *et al.*, 2006; HALMA *et al.*, 2006

Assim, o espaçamento basal representa a distância entre um ponto de uma lamela até outro equivalente, constituída pelos cátions monovalentes/trivalentes e uma camada interlamelar provida de ânions hidratados intercalados entre as camadas do composto (ZHANG, 2012).

### 5.1.2 Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O espectro de FTIR para o óxido de ferro magnético pode ser observado na Figura 6(a).

Segundo a literatura, os espectros das partículas de ferro apresentam bandas intensas entre  $550\text{-}570\text{ cm}^{-1}$  atribuída às vibrações do metal - oxigênio (M - O) (LI, *et al.*, 2004). Ainda segundo esses autores, é típico desses materiais as bandas intensas e largas entre  $3100\text{ e }3600\text{ cm}^{-1}$  características de estiramentos do grupo OH de grupos hidroxila da superfície do óxido metálico. Outra banda de absorção correspondente à molécula de água é em torno de  $1620\text{ cm}^{-1}$ .

As análises de FTIR são muito importantes no estudo de hidróxidos duplo lamelares, especialmente pelo fato de possuírem ânions intercalados (ZHANG, 2012). O espectro no infravermelho para o hidróxido duplo lamelar de lítio e alumínio

magnético é mostrado na Figura 6(b). As medidas obtidas ajudaram no entendimento das estruturas dos HDLs, tendo como foco principal as medidas na região do infravermelho médio (400-4000  $\text{cm}^{-1}$ ), as quais estão associadas com as vibrações dos íons das lamelas e ânions interlamelares (WANG *et al.*, 2003 citado por VIEIRA, 2009).

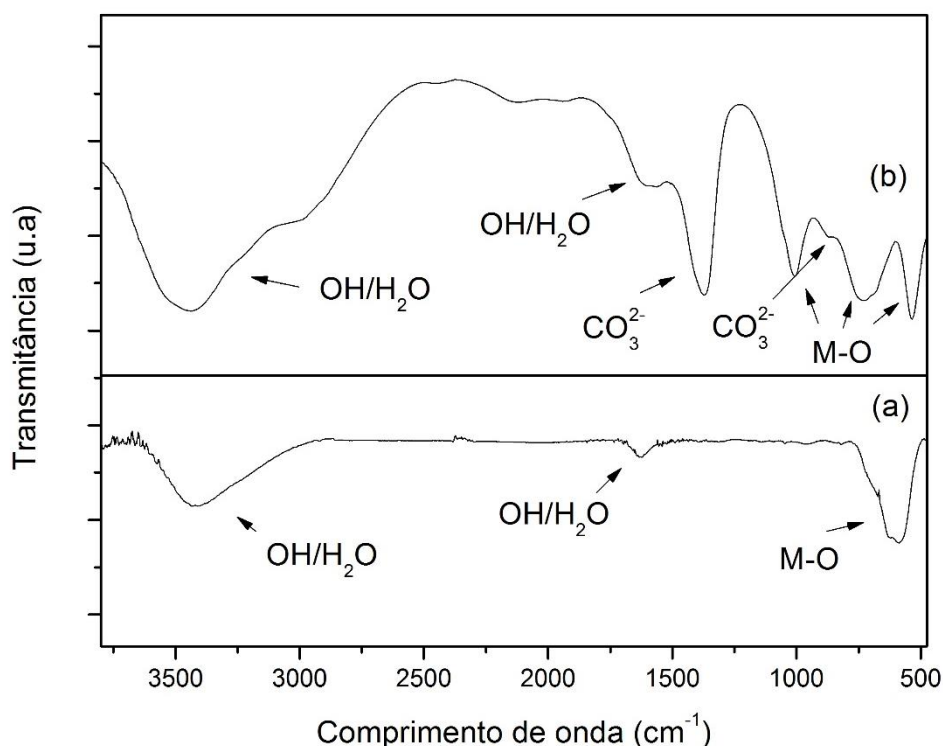


Figura 6- Espectro de FTIR do (a) óxido de ferro magnético e (b) do hidróxido duplo lamelar de lítio e alumínio magnético.

Alguns trabalhos reportam o mesmo comportamento para as bandas entre 3360- 3520  $\text{cm}^{-1}$ , sugerindo que as moléculas de água presentes na estrutura do HDL, adsorvidas ou intercaladas, estão interagindo por ligações de hidrogênio com as lamelas do HDL (LIN *et al.*, 2006; FROST *et al.*, 2003 citado por VIEIRA, 2009). Em aproximadamente 1640 $\text{cm}^{-1}$ , há uma banda referente à deformação angular das moléculas de água de hidratação presentes na estrutura do composto.

Segundo Zhang (2012), na região de baixa frequência, as bandas em 977, 772 e 532  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas aos modos de vibração de M-O e O-M-O, nesse caso, refere-se aos estiramentos das ligações do oxigênio com o alumínio e com o ferro (oriundo da magnetita, maghemita ou hematita).

Contudo, é importante mencionar a banda em aproximadamente 870 e 1380  $\text{cm}^{-1}$ , que mostra a presença de carbonato nas camadas interlamelares do composto

produzido, uma vez que os HDLs carbonatados também apresentam a referida banda. Como a síntese do material foi feita em atmosfera não controlada, certamente houve a intercalação de íons carbonatos provenientes do CO<sub>2</sub> atmosférico dissolvido na água.

### 5.1.3 Análise de fisiossorção de N<sub>2</sub> - BET

A porosidade e a área superficial, propriedades que estão intimamente ligadas, são de grande importância para a aplicabilidade dos hidróxidos duplos lamelares como adsorventes e catalisadores (CREPALDI, 1998).

A área superficial é um importante parâmetro, estando relacionada diretamente com o processo de adsorção e sendo usada para avaliação da eficiência dos materiais obtidos na remoção de ânions de interesse (VIEIRA, 2009).

A área superficial e o tamanho dos poros distribuídos foram determinados por meio dos métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Barrett-Joyner-Halenda (BJH), respectivamente. Os resultados detalhados dos estudos de área superficial e de estrutura de poros estão resumidos na Tabela 3.

Tabela 3- Propriedades texturais da magnetita e do HDL Li/Al magnético.

<b>MATERIAL</b>	<b>Área Superficial - BET (m<sup>2</sup>/g)<sup>a</sup></b>	<b>Volume do poro (cm<sup>3</sup>/g)<sup>b</sup></b>	<b>Diâmetro do poro (nm)<sup>b</sup></b>
HDL-Li/Al magnético	52,18	0,33	22,32
Magnetita (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	95	0,32	9,2

<sup>a</sup> Determinado por adsorção de N<sub>2</sub> usando o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

<sup>b</sup> Determinado por desorção de N<sub>2</sub> usando o método de Barret-Joiner-Halenda (BJH).

Segundo Crepaldi (1998), os valores de área superficial específica, encontrados na literatura para esses sólidos normalmente estão em uma faixa de 50 a 80 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Assim, o resultado obtido para o sólido HDL Li/Al magnético mostra-se dentro do esperado.

Como mostra a Tabela 3, a área superficial do HDL- Li/Al magnético diminuiu em relação a magnetita, porém isso não impede que a adsorção do contaminante ocorra efetivamente. Essa diminuição pode estar relacionada com a agregação das partículas de ferro no material recoberto. O fato do sólido sintetizado possuir área superficial menor que a magnetita e poros de maior tamanho, acaba resultando em volume de poro semelhante.

De acordo com o Sing (1985), os sólidos porosos podem ser classificados como: microporosos, cujo tamanho do poro deve ser menor que 2 nm; mesoporosos, entre 2 e 50 nm e, quando for acima de 50 nm, são chamados macroporosos. Assim, o HDL-Li/Al magnético obtido e a magnetita podem ser caracterizados como sólidos mesoporosos.

Pela análise das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio do HDL-Li/Al magnético (Figura 7), foi possível confirmar que os materiais obtidos são mesoporosos, devido à presença de uma histerese do tipo H3, com isoterma do tipo 4.

O fenômeno de histerese pode ser observado quando a isoterma de dessorção não coincide com a de adsorção, sendo que, geralmente, os ciclos de histerese se fecham a pressões relativas em torno de 0,3 (PENA, 2002 citado por VIEIRA, 2009). A histerese obtida no presente trabalho mostra fechamento da dessorção em aproximadamente 0,4.

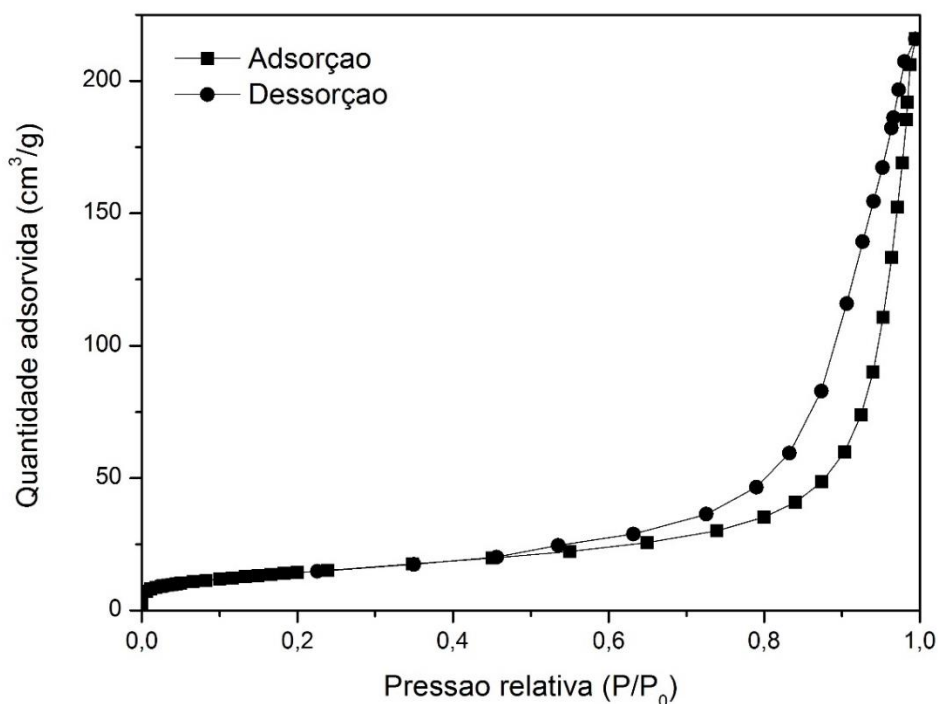


Figura 7- Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio do HDL Li/Al magnético.

#### 5.1.4 Ponto de Carga zero

Para melhorar a compreensão do mecanismo de adsorção foi necessário determinar o ponto de carga zero (PCZ) do adsorvente, ou seja, o ponto a partir do qual a superfície do sólido assume carga positiva ou negativa, dependendo do pH do meio. A adsorção de cátions é favorecida a um  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$ , enquanto que a adsorção de ânions é favorecida a um  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$  (WANG, 2008).

Os HDL são conhecidos por possuírem um resíduo de carga positiva nas suas lamelas devido à substituição isomórfica de cátions por outros de valência maior. Na estrutura do HDL esse resíduo de carga é neutralizado pela adsorção de ânions na região interlamelar, sendo que se não há perda desses ânions, a única carga a ser monitorada é aquela da que surge na superfície devido à presença de grupos hidroxila e que pode ser modulada de acordo com a variação do pH (PERILLI et al; 2014)

A Figura 8 mostra os dados experimentais obtidos no teste de carga zero do hidróxido duplo lamelar magnético.



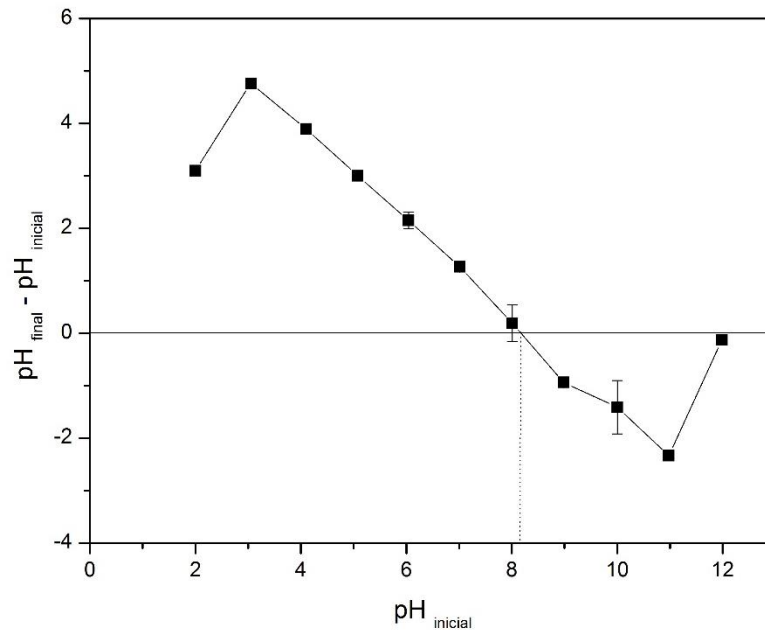


Figura 8- Experimento da carga zero para o hidróxido duplo lamelar magnético.

Para a concentração de NaCl estudada, ou seja  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , o ponto de carga zero foi atingido a um pH próximo a 8,1. Assim sendo, como a adsorção de ânions é favorecida a um  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$  verifica-se que o potencial de remoção de íons selenato será maior quando o pH da solução for inferior a 8,1, uma vez que a sua superfície deve assumir carga positiva através da protonação dos grupos hidroxila quando o pH do meio é baixo o suficiente para aumentar consideravelmente a concentração de íons  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Entretanto, o pH não pode ser baixo demais, pois como os adsorventes são basicamente hidróxidos duplos lamelares, sua estabilidade estrutural deve ser comprometida e o processo de dissolução em meio ácido pode destruir a estrutura do adsorvente.

Esse resultado é interessante para a aplicação do método em uma estação de tratamento de água pois, em pH próximo de 7, pH em que normalmente a água se encontra, o potencial de remoção seria favorável, visto que seria inviável qualquer ajuste de pH da água nesta etapa e para os volumes que normalmente são tratados.

## 5.2 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO DO ÍON SELENATO

### 5.2.1 Influência da massa inicial de HDL de lítio-alumínio magnético

A fim de estudar o efeito da massa de adsorvente para a remoção de selenato, foram efetuadas bateladas com uma concentração de selenato inicial de  $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$  com variação da massa de adsorvente entre  $0,001$  e  $0,15 \text{ g}$ , a uma temperatura constante de adsorção de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os resultados são mostrados na Figura 9.

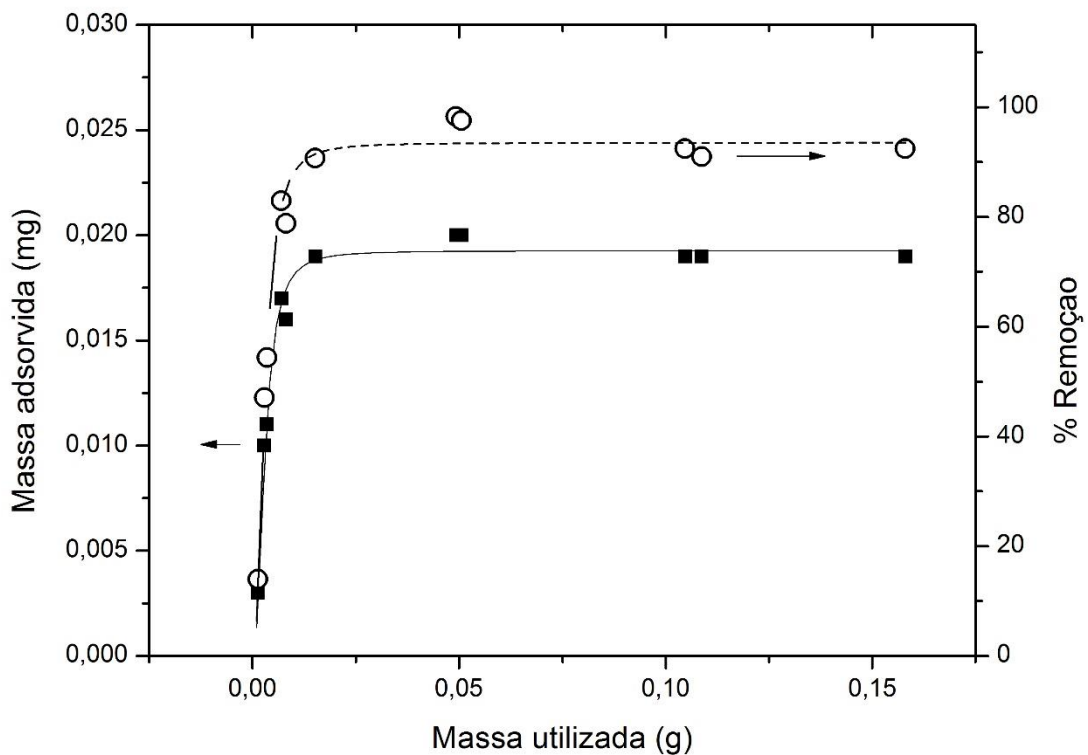


Figura 9- Quantidade de selenato removido (em mg) por grama de HDL-Li/Al magnético (à esquerda). Porcentagem de remoção de íons selenato (à direita). Condições experimentais:  $5,00 \text{ mL}$  de solução  $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$  de íon selenato,  $180 \text{ rpm}$ ,  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $60 \text{ minutos}$ .

Pode ser observado que, a partir de aproximadamente  $0,0012 \text{ g}$  de HDL Li/Al magnético, ocorre estabilização da massa adsorvida com  $0,018 \text{ mg}$  de selenato, correspondendo a uma adsorção de  $1,2 \text{ mg}$  de Se por grama de adsorvente. Foi observado que houve  $98\%$  de remoção de selênio quando a solução aquosa contendo

o contaminante foi colocada em contato com aproximadamente 50 mg de HDL de lítio e alumínio magnético

Nota-se que a partir desta massa de adsorvente, se atinge um valor constante, e após, não é mais removido selenato da solução. Isso ocorre devido ao equilíbrio de adsorção entre o selenato livre e o contido no sólido adsorvente utilizado.

Os ensaios realizados em batelada possibilitaram uma avaliação do parâmetro concentração do contaminante sobre a remoção do mesmo em solução. Os dados obtidos experimentalmente foram ajustados de acordo com os modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich no programa OriginPro versão 8. O modelo da isoterma de BET não ajustou adequadamente aos dados obtidos. Os parâmetros de adsorção para o modelo de Langmuir e Freundlich foram estimados, utilizando-se as Equações 5 e 8, respectivamente.

A Figura 10 apresenta os dados experimentais de equilíbrio das isotermas, obtidas em sistema batelada e as curvas que representam os ajustes pelos modelos de isotermas utilizados.

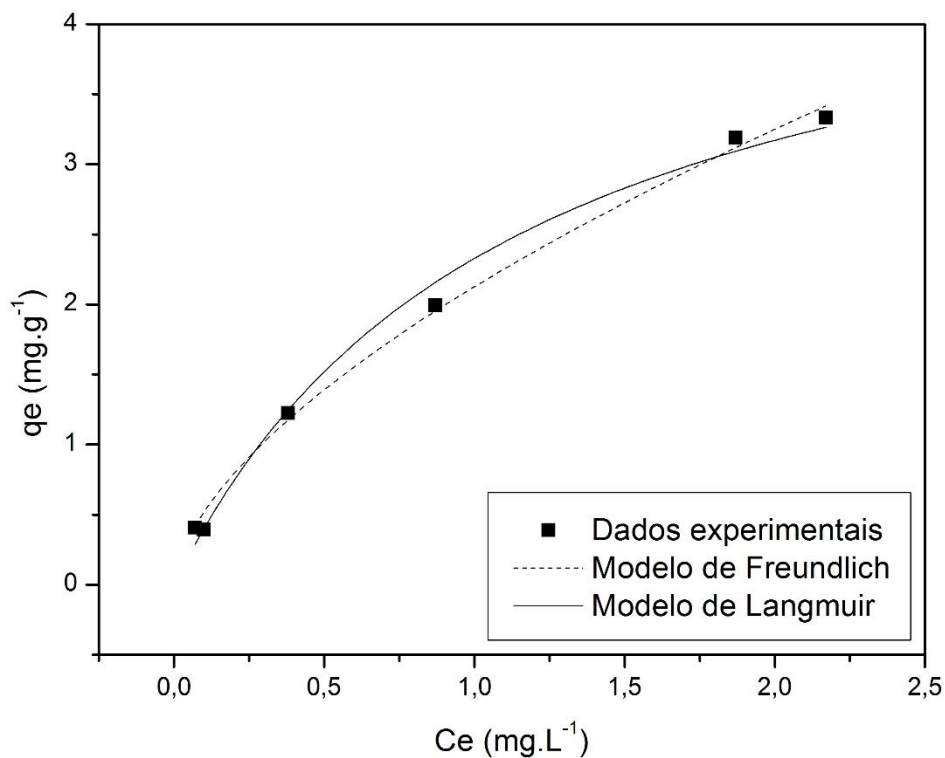


Figura 10- Dados experimentais ajustados com as Isotermas de Langmuir e Freundlich. No gráfico,  $q_e$  corresponde à quantidade máxima de soluto retida no adsorvente no equilíbrio e  $C_e$  é a concentração de equilíbrio.

Analisando as curvas obtidas, verificou-se que ambos os modelos ajustaram de maneira satisfatória os dados obtidos. A Tabela 4 apresenta os parâmetros dos ajustes aos modelos e os respectivos coeficientes de correlação linear.

Tabela 4- Parâmetros para a adsorção de Se em HDL-Li/Al magnético obtidos através das isotermas.

PARÂMETROS	
<b>Langmuir</b>	$K_L = 0,87906$ $q_m = 4,9752$ $R^2 = 0,99362$
<b>Freundlich</b>	$K_f = 2,12589$ $n = 1,6332$ $R^2 = 0,99536$

$q_m$ - quantidade de selênio, estimada pelos modelos de isotermas, adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $K_L$ - constante de Langmuir;  $R^2$ - Coeficiente de correlação linear;  $K_f$ - constante de Freundlich;  $n$ - parâmetro empírico cujos valores vão de 1 e 10, indicando adsorção favorável.

A partir do cálculo do parâmetro de equilíbrio ( $R_L$ ), descrito na equação 7, obteve-se o valor de 0,17 que, segundo a Tabela 2, permite dizer que a adsorção do selenato no hidróxido duplo lamelar magnético é favorável, visto que  $0 < R_L < 1$ .

O parâmetro  $1/n$  obtido foi de 0,48 (Tabela 4), e conforme mencionado na sessão 3.2.2, esse parâmetro indica a intensidade da adsorção o que indica forte interação entre o adsorvente e o contaminante, verificando que a adsorção é favorável também neste modelo.

Com os ajustes também se obteve os valores de  $q_m$ , que representa a capacidade máxima de adsorção. Neste caso, o ajuste de Langmuir se aproximou mais de  $q_e$  observado, que é a quantidade de contaminante adsorvido por grama de adsorvente ( $\text{mg.g}^{-1}$ ). Assim, podemos dizer que aproximadamente 4,98 mg do íon selenato são adsorvidos por grama de hidróxido duplo lamelar magnético ( $q_m$ ).

Sugere-se que a adsorção ocorre na superfície devido ao tipo do sólido utilizado, no qual os ânions  $\text{CO}_3^{2-}$  apresenta maior afinidade com a lamela do que o ânion contaminante de selenato, o que não possibilitaria intercalação por troca iônica. Entretanto, por meio dos ajustes matemáticos utilizando os modelos propostos, não se pode concluir como está ocorrendo o processo de adsorção, já que ambos

ajustaram muito bem aos dados, apresentando coeficiente de correlação ( $R^2$ ) similares.

Mandal, *et al.*, (2009) desenvolveram um estudo para remoção de selênio do meio aquoso utilizando HDL de Mg/Al/Cl, Zn/Al/Cl e Zn/Fe/Cl, variando a razão molar entre 3, 2, 1 e 0,33. Os autores obtiveram  $q_m = 116,28 \text{ mg.g}^{-1}$  utilizando Mg/Al/Cl de razão molar 3;  $125 \text{ mg.g}^{-1}$  utilizando Mg/Al/Cl de razão molar 2;  $106,38 \text{ mg.g}^{-1}$  utilizando Zn/Al/Cl de razão molar 3 e  $131,58 \text{ mg.g}^{-1}$  utilizando Zn/Al/Cl de razão molar 2. Comparando esses dados de  $q_m$  obtidos com o valor obtido neste trabalho, pode-se perceber que os valores obtidos por Mandal, *et al.*, (2009) foram mais satisfatórios, ou seja, a capacidade máxima de adsorção é maior, porém, deve-se levar em consideração que adsorção foi estudada num material constituído somente de HDL, enquanto o trabalho em questão estuda a adsorção em um material magnético não adsorvente recoberto com HDL.

Kuan, *et al.*, (1998) citado por Tuzen, *et al.*, (2010) utilizaram areia revestida com óxido de alumínio para estudar a remoção de selênio da água. A capacidade máxima de adsorção encontrada foi  $1,08 \text{ mg.g}^{-1}$ . Outro estudo, feito por Lo, *et al.* (1997) citado por Tuzen, *et al.*, (2010) utilizaram areia revestida com óxido de ferro para avaliar a remoção de selênio da água, encontrando uma capacidade máxima de adsorção de  $1,34 \text{ mg.g}^{-1}$ . Observando os valores de  $q_m$  obtidos por esses materiais adsorventes, verifica-se que a utilização de partículas de HDL-Li/Al magnéticas promove uma maior adsorção, visto que o  $q_m$  encontrado na utilização deste material foi maior.

Um estudo semelhante a este trabalho foi realizado por Yang (2005), em que foram realizados experimentos para a remoção de Se de soluções aquosas com hidróxido duplo lamelar de magnésio e alumínio calcinado e não calcinado. Nesse, foi verificado que o modelo de Freundlich se ajustou melhor aos dados experimentais obtidos e os parâmetros obtidos na adsorção de Se encontrados com o uso do HDL-Mg/Al calcinado foram  $K= 25,1$ ;  $1/n= 0,934$ ;  $R^2= 0,952$  e com o HDL-Mg/Al sem tratamento térmico foram  $K= 6,99$ ;  $1/n= 0,845$ ;  $R^2= 0,989$ . Segundo os autores, a maior capacidade de adsorção no HDL-Mg/Al calcinado pode ser explicada pela maior área superficial resultante das calcinações e também devido ao efeito memória deste tipo de sólido, visto que com a calcinação são eliminados os íons carbonato e quando o HDL é colocado em solução aquosa novamente, pode reconstituir a estrutura com a incorporação de ânions selenato presentes na solução.

Cabe aqui ressaltar que a calcinação do material estudado neste trabalho não seria interessante visto que o tipo de tratamento térmico necessário para remover os íons carbonato pode ocasionar perda das propriedades magnéticas do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , o qual deve sofrer uma transformação estrutural, por oxidação do íon Fe (II), formando o mineral maghemita, que é ferrimagnético, mas possui temperatura de Curie mais baixa, perdendo seu ferrimagnetismo durante o processo de aquecimento a altas temperaturas. Isso tornaria o material não magnético, perdendo sua propriedade interessante de poder ser removido pela ação de um campo magnético na aplicação em estações de tratamento de água. Sendo assim, no âmbito deste trabalho, a adsorção do íon selenato foi avaliada somente na superfície do HDL-Li/Al magnético, não na região interlamelar.

A Tabela 5 mostra os parâmetros obtidos pela isoterma de Freundlich por Yang (2005) em comparação com as obtidas neste trabalho.

Tabela 5- Comparação dos parâmetros da Isoterma de Freundlich obtidos para remoção de selênio.

<b>SÓLIDO</b>	HDL-Li/Al magnético sem tratamento térmico	HDL-Mg/Al sem tratamento térmico (Yang, 2005)
<b>PARÂMETROS</b>	$K_f = 2,3581$ $1/n = 0,6123$ $n = 1,6332$ $R^2 = 0,99536$	$K_f = 6,99$ $1/n = 0,845$ $n = 1,18$ $R^2 = 0,989$

$K_f$ - Constante de Freundlich;  $n$ - parâmetro empírico cujos valores vão de 1 e 10, indicando adsorção favorável;  $R^2$ - Coeficiente de correlação.

Sabendo que no modelo de Freundlich  $K$  é uma medida da capacidade de adsorção ( $K$  maior indica uma maior capacidade total), enquanto que o parâmetro  $1/n$  é uma medida da força de adsorção (maior  $n$  indica maior afinidade de sorção), ao fazer uma análise comparativa entre os dois materiais, verifica-se que o HDL-Mg/Al possui maior capacidade de adsorção que o HDL-Li/Al magnético porém, o sólido sintetizado neste trabalho apresenta maior afinidade de sorção.

Nesse sentido, deve-se ressaltar que o estudo de Yang (2005) analisa a adsorção em um material constituído somente de HDL, enquanto o trabalho em questão estuda a adsorção em um material magnético recoberto com HDL, o que

obviamente reduziria a capacidade total de remoção do sólido quando comparado a um sólido de HDL puro, uma vez que a magnetita possui capacidade adsorvente muito inferior a do HDL, porém confere as propriedades magnéticas.

### 5.2.2 Influência do tempo de contato com a solução

Os resultados obtidos dos experimentos de batelada para a verificação da influência do tempo de contato entre o sólido adsorvente e a solução contendo o íon selenato, mantendo-se a massa de HDL-Li/Al magnético constante em 35 mg, são apresentados na Figura 11. Observa-se que o aumento no tempo de contato da solução contendo selênio e o material aumenta significativamente a quantidade adsorvida até aproximadamente 20 minutos, quando a adsorção atinge o equilíbrio. Verifica-se que o máximo de selênio adsorvido foi cerca de 0,57 mg por grama de partícula.

Os dados cinéticos foram ajustados pelos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, utilizando as Equações 1 e 3.

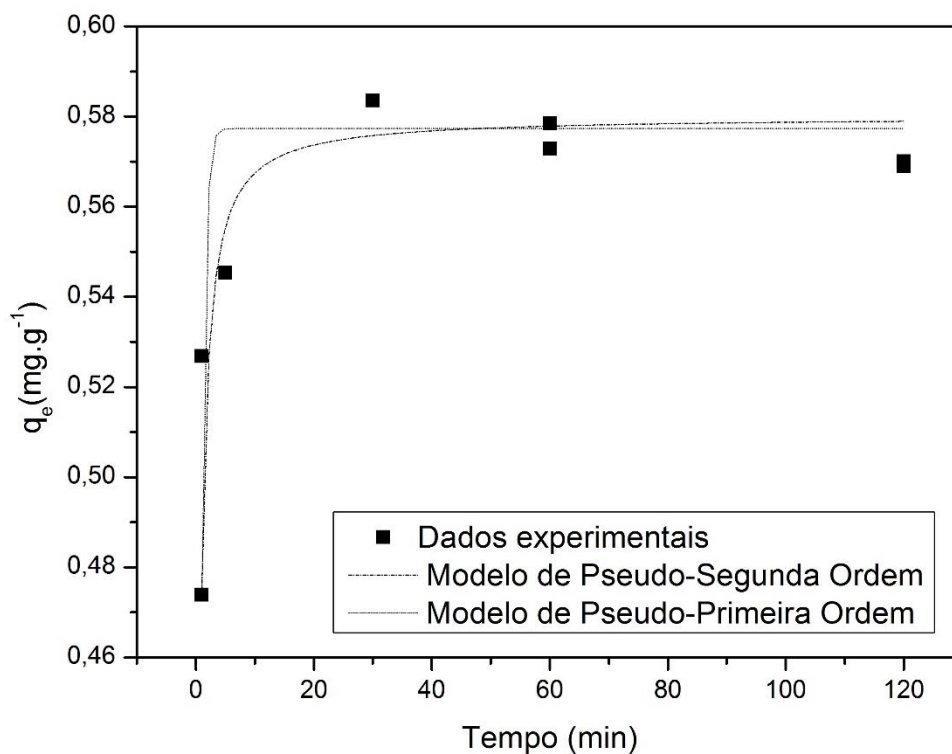


Figura 11- Dados experimentais ajustados com os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Assim, verificou-se que o modelo de pseudo-segunda ordem ajusta de maneira mais satisfatória os dados obtidos. Os parâmetros foram determinados pela regressão linear da equação linearizada utilizando as Equações 2 e 4 e se encontram na Tabela 6. Os gráficos obtidos são observados na Figura 12.

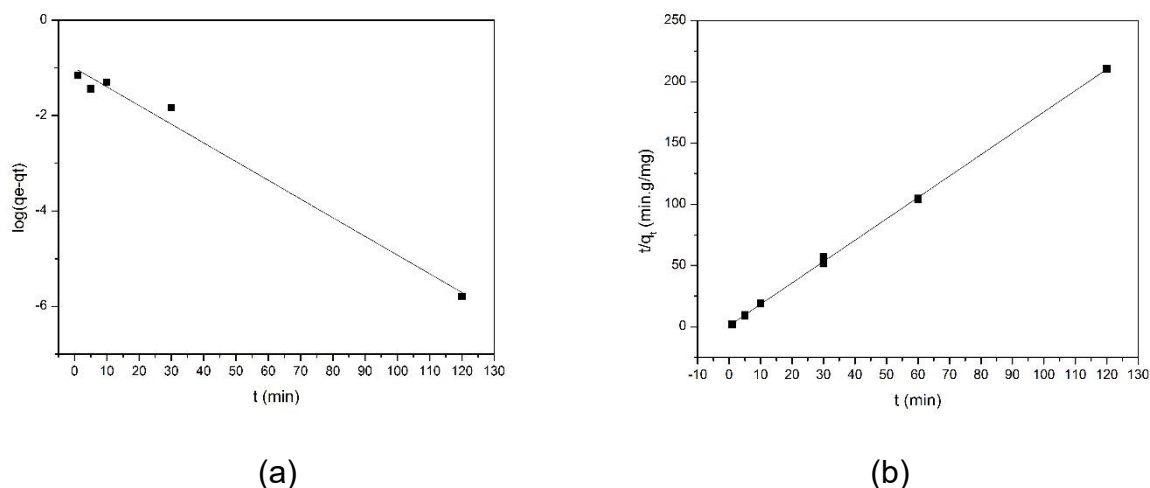


Figura 12- Gráficos linearizados do modelo cinético de (a) pseudo-primeira ordem e (b) de pseudo-segunda ordem.

Tabela 6- Parâmetros cinéticos para a adsorção de Se em HDL-Li/Al magnético obtidos através da linearização dos modelos propostos.

Concentração (mg.L <sup>-1</sup> )	Q <sub>equilíbrio</sub>	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
		K <sub>f</sub>	q <sub>e</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>s</sub>	q <sub>e</sub>	R <sup>2</sup>
5,0	0,57008	0,09028	0,09881	0,98222	3,422	0,57303	0,99957

Q<sub>equilíbrio</sub>- Quantidade de selênio, obtida experimentalmente, adsorvida no equilíbrio (mg.g<sup>-1</sup>); K<sub>f</sub>- constante da velocidade de pseudo-primeira ordem (L.min<sup>-1</sup>); q<sub>e</sub>- quantidade de selênio, estimada pelos modelos cinéticos, adsorvida no equilíbrio (mg.g<sup>-1</sup>); R<sup>2</sup>- coeficiente de correlação linear; K<sub>s</sub>- constante da velocidade de pseudo-segunda ordem (g.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>).

Pelos valores dos coeficientes de regressão, pode-se comprovar que o modelo de pseudo-segunda ordem se ajustou mais apropriadamente aos dados experimentais.

O quadro comparativo entre o estudo de Yang (2005) e o trabalho em questão por ser visto na Tabela 7. Comparando os valores obtidos para K<sub>s</sub>, observa-se que o equilíbrio de adsorção estudada neste trabalho é várias ordens de grandeza mais



rápido que o estudado por Yang (2005), visto que o valor de  $K$  encontrado foi  $3,422 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ .

Tabela 7- Comparação dos parâmetros do Modelo de Pseudo-Segunda Ordem obtidos para remoção de Selênio.

<b>SÓLIDO</b>	HDL-Li/Al magnético sem tratamento térmico	HDL-Mg/Al sem tratamento térmico (Yang, 2005)
<b>PARÂMETROS</b>	$K_s = 3,422 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ $R^2 = 0,99957$	$K_s = 2,00.10^{-3} \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ $R^2 = 0,975$

No estudo desenvolvido por Mandal, et al., (2009) obteve-se todas as constantes de velocidade na ordem de  $10^{-3} \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ , para os diferentes materiais utilizados. Comparando esses dados de  $K_s$  com o valor obtido neste trabalho, pode-se perceber que a cinética de adsorção estudada para o material deste trabalho é mais eficiente que a cinética dos materiais estudados pelo autor.

Os resultados deste trabalho são extremamente importantes, já que mostram que a cinética de adsorção é rápida, o que é de interesse para a utilização em estações de tratamento de água.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados apresentados, pode-se concluir que o hidróxido duplo lamelar magnético (HDL-Li/Al magnético) foi sintetizado e caracterizado. O resultado obtido da análise de difração de raio-X (DRX) mostrou que o hidróxido duplo lamelar magnético sintetizado exibe uma fase cristalina. Pela análise das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio foi possível comprovar que o material obtido é mesoporoso.

Resultados mostraram que o HDL-Li/Al magnético possui alta capacidade de adsorção de selênio (VI) em soluções aquosas, removendo aproximadamente 98% do contaminante do meio aquoso em determinadas condições experimentais. Os resultados também indicam que quando o pH do meio aquoso for menor do que 8,1 (ponto de carga zero) o sólido terá carga positiva, favorecendo a remoção de ânios selenato.

Os modelos de Langmuir e Freundlich ajustaram bem os dados experimentais obtidos, sendo possível verificar que aproximadamente 4,98 mg do íon selenato são adsorvidos por grama de hidróxido duplo lamelar magnético. O estudo cinético mostrou que o processo de adsorção segue mecanismo de pseudo-segunda ordem, podendo-se verificar que a constante de velocidade da adsorção foi  $3,42 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ .

A boa eficiência de remoção de selênio mostra a potencialidade deste material, podendo ser empregado futuramente em estações de tratamento de água, visto que a remoção dessa espécie química em baixas concentrações aparece como um desafio, tendo em vista a crescente demanda de água potável.

## REFERÊNCIAS

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

AISAWA, S.; SASAKI, S.; TAKAHASHI, S.; HIRAHARA, H.; NAKAYAMA, H.; NARITA, E. **Intercalation of amino acids and oligopeptides into Zn–Al layered double hydroxide by coprecipitation reaction.** *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. Vol. 67, p. 920-925. 2006.

ALBERS, A. P. F., MELCHIADES F. G., MACHADO, R., BALDO J. B., BOSCHI, A. O. **Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X.** *Cerâmica*. Vol. 48, p. 305. 2002.

ALEIXO, P. C.; NOBREGA, J. A.; SANTOS JUNIOR, D.; MULLER, R. C. S. **Determinação direta de selênio em água de coco e em leite de coco utilizando espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite.** *Quím. Nova, São Paulo*, v. 23, n. 3, p. 310-312. 2000.

AY, A. N.; ABRAMOVA, N., V.; KONUK, D.; LEPENDINA, O. L.; SOKOLOV, V. I.; ZÜMREOGLU-KARAN, B. **Magnetically-recoverable Pd-immobilized layered double hydroxide–iron oxide nanocomposite catalyst for carbon–carbon cross-coupling reactions.** *Inorganic Chemistry Communications*. Vol. 27, p. 64–68. 2013.

BORBA, R. P.; FIGUEIREDO, B. R.; CAVALCANTI, J. A. **Arsênio na água subterrânea em Ouro Preto e Mariana, Quadrilátero Ferrífero (MG).** *Rev. Esc. Minas, Ouro Preto*, v. 57, n. 1, p. 45-51. 2004.

BORGES, D. L. G.; CURTIUS, A. J.; WELZ, B.; HEITMANN, U. **Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua.** *Revista Analytica*. Número 18. 2005.

BRASIL. **Ministério da Saúde.** 2011. Disponível em: <[http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914\\_12\\_12\\_2011.html](http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html)>. Acesso em: 08 de outubro de 2015.

CHIA, S. R. **Basic techniques and Experiments in Infrared an FTIR Spectroscopy.** 1984.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. **Hidróxidos Duplos Lamelares: Síntese, Estrutura, Propriedades e Aplicações.** *Química Nova*. Vol. 21(3), p. 3 - 00-311. 1998.

GIONA, R.M.; BAIL, A. **Utilização de nanopartículas magnéticas para remoção seletiva de poluentes contidos em águas superficiais e subterrâneas**. Capítulo 6, p. 179-222. Tecnologias potenciais para o saneamento: produto da integração universidade, v. 1. SANEPAR. 2015.

GOON, I. Y.; ZHANG, C.; LIM, M.; GOODING, J. J.; AMAL, R. **Controlled Fabrication of Polyethylenimine-Functionalized Magnetic Nanoparticles for the Sequestration and Quantification of Free Cu<sup>2+</sup>**. Langmuir, Vol. 26 (14), p. 12247-12252. 2010.

HALMA, M.; BAIL, A.; WYPYCH, F.; NAKAGAKI, S. **Catalytic activity of anionic iron(III) porphyrins immobilized on grafted disordered silica obtained from acidic leached chrysotile**. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. Vol. 243, p. 44-51. 2006.

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

KIMA, K.-H.; KELLERB, A. A.; YANG, J.-K. **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. 2013.

LI, F.; LIU, J.; EVANS, D.; DUAN, X. **Stoichiometric Synthesis of Pure MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Mg, Co, and Ni) Spinel Ferrites from Tailored Layered Double Hydroxide (Hydrotalcite-Like) Precursors**. Chemistry of materials. p. 1597–1602. 2004.

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

MANDAL, S.; MAYADEVI, S.; KULKARNI, B. D. **Adsorption of Aqueous Selenite [Se(IV)] Species on Synthetic Layered Double Hydroxide Materials**. Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 48, p. 7893–7898. 2009.

MARCZENKOAND, Z.; BALCERZAK, M. **Separation, preconcentration and spectrophotometry in inorganic analysis**. Analytical Spectroscopy Library - Elsevier. 2000.

MELO, N. H. **Utilização de carvão ativado e nanopartículas de magnetita na adsorção do corante reativo azul BF-5G**. Universidade de Goiás. Goiânia. 2016.

NASCIMENTO, R. F; *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Fortaleza. Imprensa Universitária, 256 p. 2014.

NAKAGAKI, S.; HALMA, M.; BAIL, A.; ARÍZAGA, G. G. C. C.; WYPYCH, F. **First Insight into catalytic activity of anionic iron porphyrins immobilized on exfoliated layered double hydroxides.** Journal of Colloid and Interface Science. Vol. 281, p. 417-423. 2005.

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

PERILLI, T. A. G.; SICUPIRA, D. C.; MANSUR, M. B.; LADEIRA, A. C. Q. **Avaliação da capacidade adsorptiva de carvão ativado para a remoção de manganês.** UFMG. 2014.

PREVOT, V.; FORANO, C.; BESSE, J. P. **Hybrid derivatives of layered double hydroxides.** Applied Clay Science. Vol. 18, p. 3-15. 2001.

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

REIS, D. C. N. S. P. **Importância do uso da área superficial específica e porosidade do Estearato de Magnésio para o setor farmacêutico.** Fundação Oswaldo Cruz. Rio de Janeiro. 2013.

SCHIMMEL, D. **Adsorção dos corantes reativos azul 5g e azul turquesa QG em carvão ativado comercial.** Unioeste. Toledo - Paraná. 2008.

SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado.** Unioeste. Toledo - Paraná. 2008.

SHAO, M.; NING, F.; ZHAO, J.; WEI, M.; EVANS, D. G.; DUAN, X. **Preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@Layered Double Hydroxide Core–Shell Microspheres for Magnetic Separation of Proteins.** Journal of American Chemical Society. Vol. 134(2), p. 1071–1077. 2012.

SING, K. S. W. *et al.* **Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity.** Pure & Appl. Chem. 57, 603-619, 1985.

SONG, H.; JIAO, F.; JIANG, X.; YU, J.; CHEN, X.; DU, S. **Removal of vanadate anion by calcined Mg/Al-CO<sub>3</sub> layered double hydroxide in aqueous solution.**

Transactions of Nonferrous Metals Society of China. Vol. 23, p. 3337–3345. 2013.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. **Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno**. Química Nova, Vol. 24, No. 6, 808-818. 2001.

TUZEN, M; SARI, A. **Biosorption of selenium from aqueous solution by green algae (*Cladophora hutchinsiae*) biomass: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies**. Chemical Engineering Journal. Vol. 158, p. 200–206. 2010.

VIEIRA, A. C. **Síntese, Caracterização e Aplicação de Hidróxidos Duplos Lamelares**. UFOP. 2009.

VIVAS, L. F. **Caracterização de argilas e biomassa da cana-de-açúcar e utilização como adsorventes na remoção de BTX**. UNESP. 2013.

WANG, L.; ZHANG, J.; WANG, A. **Removal of methylene blue from aqueous solution using chitosan-g-poly(acrylic acid)/montmorillonite superadsorbent nanocomposite**. Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects. V. 322, p. 47-53. 2008.

WANG, J.; ZHENG, S.; SHAO, Y.; LIU, J.; XU, Z.; ZHU, D. **J. Amino-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal**. Journal of Colloid and Interface Science. Vol. 349, P. 293-299. 2010.

YAMAMURA, A. P. G; YAMAURA, M. **Estudo da cinética e das isotermas de adsorção de U pelo bagaço de cana-de-açúcar**. Associação Brasileira de Energia Nuclear – ABEN. International Nuclear Atlantic Conference, São Paulo, Brasil. 2005.

YANG, L.; SHAHRIVARI, Z.; LIU, P.; SAHIMI, M.; TSOTSIS, T. **Removal of Trace Levels of Arsenic and Selenium from Aqueous Solutions by Calcined and Uncalcined Layered Double Hydroxides (LDH)**. Ind. Eng. Chem. Res. V. 44, p. 6804-6815. 2005.

YUAN, M.; TAO, J.; YAN, G.; TAN, M.; QIU, G. **Preparation and characterization of Fe/SiO<sub>2</sub> core/shell nanocomposites**. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. Vol. 20, p. 632-636. 2010.

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

ZHANG, L.; LIU, N.; YANG, L.; LIN, Q. **Sorption behavior of nano-TiO<sub>2</sub> for the removal of selenium ions from aqueous solution.** Journal of Hazardous Materials. Vol.170, p. 1197–1203. 2009.

ZHANG, Q.; PAN, B.; ZHANG, W.; PAN, B.; ZHANG, Q.; REN, H. **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. 2008.

ZHANG, T.; LI, Q.; XIAO, H.; LU, H.; ZHOU, Y. **Synthesis of Li–Al Layered Double Hydroxides (LDHs) for Efficient Fluoride Removal.** Industrial & Engineering Chemistry Research. Vol. 51, p. 11490–11498. 2012.

ZHAO, A.; SHI, Y.; WANG, T.; CAI, Y.; JIANG, G. **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. 2008.