

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Letieri Fernandes Pessôa

**REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS VIA ADSORÇÃO EM NANOTUBOS DE CARBONO
DE PAREDES MÚLTIPLAS COMERCIAIS E QUIMICAMENTE MODIFICADOS**

Belo Horizonte

2016

UFMG/ICEx/DQ. 1134^a

D. 624^a

Letieri Fernandes Pessôa

**REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS VIA ADSORÇÃO EM NANOTUBOS DE CARBONO
DE PAREDES MÚLTIPLAS COMERCIAIS E QUIMICAMENTE MODIFICADOS**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção de grau de Mestre em Química – Química Analítica.

Belo Horizonte

2016

P475r Pessôa, Letieri Fernandes
2016 Remoção de corantes têxteis via adsorção em
D nanotubos de carbono de paredes múltiplas comerciais e
quimicamente modificados [manuscrito] / Letieri
Fernandes Pessôa. 2016.
[xv], 112 f. : il.

Orientador: Guilherme Dias Rodrigues.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais - Departamento de Química.

Inclui bibliografia.

1. Química analítica - Teses 2 Química têxtil -
Teses 3. Adsorção - Teses 4. Nanotubos de carbono -
Teses 5. Corantes - Teses 6. Efluente - Qualidade -
Teses I. Rodrigues, Guilherme Dias, Orientador II.
Título.

CDU 043

"Remoção de Corantes Têxteis via Adsorção em Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas Comerciais e Quimicamente Modificados"

Letieri Fernandes Pessôa

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Guilherme Dias Rodrigues
Prof. Guilherme Dias Rodrigues - Orientador
UFMG

Ana Paula C. Teixeira
Profa. Ana Paula de Carvalho Teixeira
UFMG

Ricardo Mathias Orlando
Prof. Ricardo Mathias Orlando
UFMG

Belo Horizonte, 19 de fevereiro de 2016.

*Aos meus pais que sempre me apoiaram estudar
e ao meu querido Marcus com amor.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, pela minha vida e por me guiar nesta jornada e a todos os professores que tive pelo conhecimento compartilhado.

Agradeço aos meus pais, Pedro e Marta, irmãos, Paulo e Lorrane, e a toda minha família pelo carinho e por sempre me apoiar, em especial a minha avó Eva Luiza por sua doçura, bondade e simplicidade.

Ao meu querido Marcus, amor, amigo e companheiro, por tornar minha vida repleta de felicidade. Muito obrigada pelos incentivos nos momentos difíceis!

Aos meus queridos amigos Meiry, Marina e Lucas pelo apoio durante esta etapa. A Claudia pelo carinho, a Mirra pelo apreço e conselhos, a Lady e Norma, pela companhia.

Agradeço ao professor Guilherme Dias Rodrigues, pela oportunidade de realizar o trabalho, pela total disponibilidade, dedicação e paciência, mas principalmente pelos valiosos ensinamentos que tornou possível a realização do trabalho.

Aos amigos do LaSAV (Laboratório de Soluções Analíticas Verdes) pelas conversas sinceras e engraçadas. Em especial a Mariana pela amizade, Betânia pela simpatia, ao Alberto pela presteza e conversas, ao Leandro por trazer novos pontos de vista a minha vida e a Luciana, pelo companheirismo na coleta de dados.

Aos colegas do laboratório 127, 133 e 217, pelo convívio e estimada amizade. Ao Prof. Rodrigo Lavall pela colaboração no desenvolvimento deste trabalho. Meus sinceros agradecimentos ao prezado amigo Paulo Ortega pela colaboração, discussões e sugestões.

A todos os funcionários do Departamento de Química e aos professores que aceitaram o convite para participar desta defesa.

Aos órgãos de fomento pelo apoio financeiro e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudo.

A todos aqueles que contribuíram tornando possível a realização do trabalho.

SUMÁRIO

| | |
|--|-----|
| ÍNDICE DE FIGURAS | v |
| ÍNDICE DE TABELAS | ix |
| SÍMBOLOS E ABREVIATURAS..... | xi |
| RESUMO | xiv |
| ABSTRACT | xv |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 1.1 Processamento têxtil | 3 |
| 1.2. Corantes têxteis | 5 |
| 1.2.1. Tipos de corantes | 6 |
| 1.3. Tratamento de efluentes..... | 14 |
| 1.3.1 Processos oxidativos avançados (POA) | 15 |
| 1.3.2. Processos por membranas..... | 17 |
| 1.3.3 Métodos biológicos | 18 |
| 1.4. Adsorção..... | 19 |
| 1.4.1. Influências sobre o processo adsorção..... | 20 |
| 1.4.2. Isotermas de adsorção..... | 21 |
| 1.5. Nanotubos de carbono (CNT) | 28 |
| 1.5.1. Contextualização histórica..... | 29 |
| 1.5.2. Métodos de obtenção de nanotubos de carbono | 30 |
| 1.5.3. Características dos nanotubos de carbono (CNT) | 33 |
| 1.5.4. Adsorção de corantes em nanotubos de carbono..... | 36 |
| 2. OBJETIVOS..... | 38 |
| 2.1. Objetivo geral | 38 |
| 2.2. Objetivos específicos..... | 38 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 39 |
| 3.1 Adsorventes | 39 |
| 3.2 Funcionalização dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) | 39 |
| 3.3 Caracterizações dos adsorventes | 41 |
| 3.3.1 Adsorção/dessorção de N ₂ | 41 |
| 3.3.2 Análise termogravimétrica (TG) | 41 |
| 3.3.3 Espectroscopia de espalhamento Raman..... | 41 |
| 3.3.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)..... | 42 |
| 3.4 Ensaio de Adsorção..... | 42 |
| 3.4.1 Corantes e efluente têxteis..... | 43 |
| 3.4.2 Estudo do efeito do pH na adsorção dos corantes | 43 |
| 3.4.3 Estudo de cinética de adsorção dos corantes | 44 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 3.4.4 | Isotermas de adsorção..... | 45 |
| 3.4.5 | Estudos de descoloração de efluente têxtil..... | 45 |
| 3.5 | Medidas via espectrometria de absorção molecular UV-Vis | 47 |
| 3.6 | Quantificação..... | 48 |
| 3.6.1 | Quantidade adsorvida dos corantes (QA)..... | 48 |
| 3.6.2 | Taxa de descoloração do efluente têxtil | 49 |
| 4. | RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 50 |
| 4.1 | Caracterizações físico-químicas dos adsorventes..... | 50 |
| 4.1.1 | Análise termogravimétrica (TG) | 50 |
| 4.1.2 | Espectroscopia de espalhamento Raman..... | 52 |
| 4.1.3 | Microscopia eletrônica de transmissão (MET)..... | 54 |
| 4.1.4 | Propriedades de textura | 56 |
| 4.2 | Ensaio de Adsorção..... | 58 |
| 4.2.1 | Características espectrais dos adsorvatos | 58 |
| 4.2.1 | Avaliação da influência dos parâmetros experimentais sobre a adsorção dos corantes LD e VR | 60 |
| 4.2.2 | Avaliação dos parâmetros da adsorção do efluente têxtil..... | 77 |
| 4.2.3 | Comparação dos resultados com a literatura | 83 |
| 5. | CONCLUSÃO..... | 86 |
| 6. | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 89 |
| | ANEXO I..... | 99 |
| | ANEXO II | 102 |
| | ANEXO III..... | 105 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | | |
|------------------|---|----|
| Figura 1 | Estrutura molecular do corante Azul Ácido 92 | 7 |
| Figura 2 | Estrutura molecular corante Azul Marinho Direto 106 | 8 |
| Figura 3 | Estrutura molecular do corante Laranja Direto 39 | 8 |
| Figura 4 | Estrutura molecular do corante Marrom Mordente 69 | 9 |
| Figura 5 | Interação de corantes reativos do tipo vinil sulfonato com a fibra têxtil | 9 |
| Figura 6 | Estrutura molecular do corante Azul Reativo 5G | 10 |
| Figura 7 | Estrutura molecular do corante Vermelho Reativo 195 | 11 |
| Figura 8 | Estrutura molecular do corante Azul de Metileno | 11 |
| Figura 9 | Estrutura molecular do corante Índigo | 12 |
| Figura 10 | Estrutura molecular do corante Alaranjado de metila | 13 |
| Figura 11 | Estrutura molecular do corante Laranja Dispersivo 37 | 14 |
| Figura 12 | Isotermas de Adsorção | 22 |
| Figura 13 | Tipos de isotermas de adsorção | 23 |
| Figura 14 | Perfil das isotermas Freundlich em função das variações de n_F | 26 |
| Figura 15 | Representação do Grafeno que quando: embrulhado forma o fulereno; enrolado origina o nanotubos ou empilhado forma o grafite | 29 |
| Figura 16 | Representação das estruturas do MWCNT (A) e SWCNT (B) | 30 |
| Figura 17 | Esquema do anteparo de descarga por arco elétrico | 31 |
| Figura 18 | Representação do sistema de laser pulsado | 32 |
| Figura 19 | Crescimento de CNT catalisados em substrato plano com crescimento a partir da ponta (a esquerda) e pela base (a direita) | 33 |
| Figura 20 | Micrografias de MET e modelo estrutural de sítios de adsorção em feixes de SWCNT | 35 |

| | | |
|------------------|--|----|
| Figura 21 | Micrografia e modelo estrutural dos agregados porosos dos MWCNT | 35 |
| Figura 22 | Montagem do sistema reacional para modificação química dos MWCNT | 40 |
| Figura 23 | Efluente de indústria têxtil utilizado nos ensaios de remoção dos corantes | 43 |
| Figura 24 | Coloração inicial dos corantes LD (A) e VR (B) em MWCNT | 44 |
| Figura 25 | Decantado obtido a partir do efluente têxtil | 45 |
| Figura 26 | Curvas TG (a) e dTG (b) adquiridas dos MWCNT estudados | 51 |
| Figura 27 | Espectros Raman dos MWCNT estudados | 53 |
| Figura 28 | Micrografias obtidas por MET para C-TUBE 100 (A, B), SKU (C) e SKU-f (D) | 55 |
| Figura 29 | Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ (A) e distribuição de poros (B) | 57 |
| Figura 30 | Espectros de absorção molecular UV-Vis dos corantes LD (A), VR (B) e efluente têxtil (C) | 58 |
| Figura 31 | Curva analítica para determinação do corante VR em pH1 na adsorção em SKU | 60 |
| Figura 32 | Efeito do pH na adsorção do corante VR pelos MWCNT SKU, SKU-f e CTUBE | 61 |
| Figura 33 | Efeito do pH na adsorção do corante LD pelos MWCNT SKU, SKU-f e CTUBE | 61 |
| Figura 34 | Curva analítica do estudo de cinética para determinação do corante VR na adsorção em SKU | 65 |
| Figura 35 | Cinética de adsorção do corante VR em MWCNT SKU, SKU-f e CTUBE | 66 |
| Figura 36 | Cinética de adsorção do corante LD pelos MWCNT SKU, SKU-f e CTUBE | 66 |
| Figura 37 | Isotermas de adsorção do corante VR nos MWCNT CTUBE, SKU e SKU-f | 68 |
| Figura 38 | Isotermas de adsorção do corante LD nos MWCNT CTUBE, SKU e SKU-f | 69 |

| | | |
|----------------------|---|-----|
| Figura 39 | Curva analítica do estudo da isoterma de adsorção para a determinação do corante LD em CTUBE | 70 |
| Figura 40 | Isoterma experimental resultante para a adsorção do corante LD em CTUBE e o ajuste de Langmuir realizado | 71 |
| Figura 41 | Ajuste de Freundlich obtido a partir da adsorção do corante LD em CTUBE | 72 |
| Figura 42 | Ensaio de adsorção do corante LD em CTUBE: (A) duplicata do último ponto da isoterma antes da adsorção; (B) primeiro e último ponto da isoterma após ocorrer adsorção | 72 |
| Figura 43 | O efeito do pH na descoloração do efluente têxtil em MWCNT comerciais | 78 |
| Figura 44 | A influência do pH na descoloração do efluente têxtil em CTUBE | 79 |
| Figura 45 | Cinética de descoloração da amostra real de efluente têxtil em MWCNT comerciais | 80 |
| Figura 46 | Simulação de isotermas de adsorção para o efluente têxtil em MWCNT CTUBE e SKU | 81 |
| Figura 47 | Ensaio das isotermas de adsorção para o efluente têxtil em diferentes diluições: (A) SKU-Efluente; (B) Efluente inicial; (C) CTUBE-Efluente | 82 |
| Figura 48 | Influência da massa de adsorvente sobre a descoloração do efluente | 82 |
| Figura 49 | Descoloração do efluente pelo aumento de massa de MWCNT: (A) SKU e (B) CTUBE | 83 |
| Figura AII-1 | Curva analítica do estudo de cinética do corante VR em SKU-f | 102 |
| Figura AII-2 | Curva analítica do estudo de cinética do corante VR em CTUBE | 102 |
| Figura AII-3 | Curva analítica do estudo de cinética do corante LD em SKU | 103 |
| Figura AII-4 | Curva analítica do estudo de cinética do corante LD em SKU-f | 103 |
| Figura AII-5 | Curva analítica do estudo de cinética do corante LD em CTUBE | 104 |
| Figura AIII-1 | Curva analítica para determinação do corante VR em SKU para obtenção da isoterma de adsorção | 105 |
| Figura AIII-2 | Isoterma experimental resultante para a adsorção do corante VR em SKU e o ajuste de Langmuir realizado | 105 |

| | | |
|-----------------------|--|-----|
| Figura AIII-3 | Ajuste de Freundlich obtido a partir da adsorção do corante VR em SKU | 106 |
| Figura AIII-4 | Curva analítica para determinação do corante VR em SKU-f para obtenção da isoterma de adsorção | 106 |
| Figura AIII-5 | Isoterma experimental resultante para a adsorção do corante VR em SKU-f e o ajuste de Langmuir realizado | 107 |
| Figura AIII-6 | Ajuste de Freundlich obtido a partir da adsorção do corante VR em SKU-f | 107 |
| Figura AIII-7 | Curva analítica para determinação do corante VR em CTUBE para obtenção da isoterma | 108 |
| Figura AIII-8 | Isoterma experimental resultante para a adsorção do corante VR em CTUBE e o ajuste de Langmuir realizado | 108 |
| Figura AIII-9 | Ajuste de Freundlich obtido a partir da adsorção do corante VR em CTUBE | 109 |
| Figura AIII-10 | Curvas analíticas (A) e (B) para determinação do corante LD em SKU para obtenção da isoterma de adsorção | 109 |
| Figura AIII-11 | Isoterma experimental resultante para a adsorção do corante LD em SKU e o ajuste de Langmuir realizado | 110 |
| Figura AIII-12 | Ajuste de Freundlich obtido a partir da adsorção do corante LD em SKU | 110 |
| Figura AIII-13 | Curva analítica para determinação do corante LD em SKU-f para obtenção da isoterma de adsorção | 111 |
| Figura AIII-14 | Isoterma experimental resultante para a adsorção do corante LD em SKU-f e o ajuste de Langmuir realizado | 111 |
| Figura AIII-15 | Ajuste de Freundlich obtido a partir da adsorção do corante LD em SKU-f | 112 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | | |
|--------------------|---|-----|
| Tabela 1 | Alguns produtos químicos auxiliares utilizados no processamento têxtil | 3 |
| Tabela 2 | Classificação dos corantes | 6 |
| Tabela 3 | Sistemas mais explorados na produção do radical hidroxil | 16 |
| Tabela 4 | Características dos processos de separação por membrana | 17 |
| Tabela 5 | Comparação entre adsorção física e química | 19 |
| Tabela 6 | Classificação de Dubinin dos poros de adsorventes | 21 |
| Tabela 7 | Faixa de concentração dos corantes VR e LD nas isotermas de adsorção | 45 |
| Tabela 8 | Faixa de trabalho estudada para os corantes VR e LD | 48 |
| Tabela 9 | Quantidades adsorvidas otimizadas pelo estudo de efeito do pH em 18 horas a 25°C | 62 |
| Tabela 10 | Quantidades adsorvidas após 120 min de contato entre corantes e MWCNT a 25°C | 67 |
| Tabela 11 | Quantidades adsorvidas da maior concentração inicial (C_0) dos corantes da isoterma de adsorção a 25°C | 69 |
| Tabela 12 | Parâmetros da isoterma de adsorção do corante VR em diferentes MWCNT | 73 |
| Tabela 13 | Parâmetros da isoterma de adsorção do corante LD em diferentes MWCNT | 74 |
| Tabela 14 | Comparação entre os resultados de capacidade de adsorção deste trabalho com adsorventes descritos na literatura | 84 |
| Tabela 15 | Resultados de taxa de descoloração do trabalho proposto e métodos descritos na literatura. | 85 |
| Tabela AI-1 | Dados das curvas analíticas do estudo de pH para determinação do corante VR em MWCNT SKU | 99 |
| Tabela AI-2 | Dados das curvas analíticas do estudo de pH para determinação do corante VR em MWCNT SKU-f | 99 |
| Tabela AI-3 | Dados das curvas analíticas do estudo de pH para determinação do corante VR em MWCNT CTUBE | 100 |

| | | |
|--------------------|--|-----|
| Tabela AI-4 | Dados das curvas analíticas do estudo de pH para determinação do corante LD em MWCNT SKU | 100 |
| Tabela AI-5 | Dados das curvas analíticas do estudo de pH para determinação do corante LD em MWCNT SKU-f | 101 |
| Tabela AI-6 | Dados das curvas analíticas do estudo de pH para determinação do corante LD em MWCNT CTUBE | 101 |

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

| | |
|----------------------|---|
| DBO | Demanda bioquímica de oxigênio |
| DQO | Demanda química de oxigênio |
| EDTA | Ácido etilenodiamino tetra-acético |
| HOMO | Orbital molecular de mais alta energia ocupado, do inglês Highest Occupied Molecular Orbital |
| LUMO | Orbital molecular de mais baixa energia desocupado, do inglês Lowest Unoccupied Molecular Orbital |
| UV | Ultravioleta |
| VIS | Visível |
| CONAMA | Conselho Nacional do Meio Ambiente |
| POA | Processos Oxidativos Avançados |
| Sc | Semicondutores |
| BV | Banda de Valência |
| BC | Banda de Condução |
| h⁺ | Vacâncias |
| e⁻ | Elétron |
| CA | Carvão ativado |
| PAC | Carvão ativado em pó |
| IUPAC | União Internacional de Química Pura e Aplicada, do inglês International Union of Pure and Applied Chemistry |
| CNT | Nanotubos de carbono |
| SWCNT | Nanotubos de carbono de paredes simples |
| MWCNT | Nanotubos de carbono de paredes múltiplas |
| CVD | Deposição química da fase vapor, do inglês Chemical Vapor Deposition |

| | |
|------------------------|---|
| CCVD | Deposição química da fase vapor catalisada, do inglês Chemical Vapor Deposition Catalytic |
| RB4 | Corante Azul Reativo 4 |
| AR183 | Corante Vermelho Ácido 183 |
| DB53 | Corante Azul Direto 53 |
| DY86 | Corante Amarelo Direto 86 |
| DR224 | Corante Vermelho Direto 224 |
| LD | Corante Laranja Direto 39 |
| VR | Corante Vermelho Reativo 195 |
| BET | Brunauer, Emmett E Teller |
| BJH | Barrett-Joyner-Halenda |
| MET | Microscopia Eletrônica de Transmissão |
| P | Pressão de equilíbrio |
| P_o | Pressão de vapor do adsorvato |
| V | Volume |
| V_m | Volume de gás para formar monocamada completa |
| C' | Constante de adsorção do gás |
| A | Adsorvato |
| S | Sítio |
| Q_A | Quantidade adsorvida |
| C | Concentração |
| C_e | Concentração de equilíbrio |
| C_o | Concentração inicial |
| Q_{max} | Capacidade máxima de adsorção |
| B | Parâmetro de Langmuir |

| | |
|--------------------------|--|
| K_L | Constante de equilíbrio de Langmuir |
| R_L | Fator de separação |
| K_F | Constante de Freundlich |
| n_F | Expoente de Freundlich |
| TG | Análise termogravimétrica |
| DTG | Derivada da análise termogravimétrica, |
| MET | Microscopia eletrônica de transmissão |
| CTUBE | Nanotubos de carbono de paredes múltiplas comercial CTUBE-100 |
| SKU | Nanotubos de carbono de paredes múltiplas comercial SKU-030107 |
| SKU-f | Nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizado a partir do nanotubo comercial SKU-030107 |
| CCD | Detector de dispositivo de carga acoplada |
| F_{error} | Função objetiva |
| Q_{Amod} | Capacidade de adsorção do adsorvato pelo modelo |
| Q_{Aexp} | Capacidade de adsorção experimental |
| TD | Taxa de descoloração |
| Abs | Absorbância |
| C_i | Coloração inicial do efluente têxtil |

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um método utilizando a técnica de adsorção para a remoção dos corantes têxteis aniônicos, Vermelho Reativo 195 (VR) e Laranja Direto 39 (LD), empregando como adsorventes nanotubos de paredes múltiplas (MWCNT). Foram empregados três tipos de MWCNT, sendo dois destes comerciais (CTUBE) e (SKU), adquiridos sem qualquer modificação química, e o SKU que foi submetido a um tratamento ácido, produzindo o MWCNT funcionalizado em laboratório (SKU-f). Os MWCNT foram caracterizados por análise termogravimétrica, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de transmissão e adsorção/dessorção de N₂. Primeiramente, foram analisados os efeitos de pH e cinética para otimização do método. A região de pH ácido foi mais favorável à adsorção dos corantes aniônicos em MWCNT, sendo as maiores eficiências de remoção encontradas em valores de pH 1,00 e 3,00. No estudo de cinética, o equilíbrio de processo de adsorção foi alcançado após agitação manual de 10 minutos, com uma baixa variação na quantidade adsorvida com o decorrer do tempo para todos os MWCNT. Além disso, as isotermas experimentais foram obtidas a partir dos corantes VR e LD nos três diferentes adsorventes e se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir. As capacidades máximas de adsorção foram de 173,91 mg g⁻¹ e 199,20 mg g⁻¹ para o LD e VR, respectivamente, ambas em CTUBE. Na análise de uma amostra real de efluente têxtil, foi obtido uma taxa de descoloração (TD) máxima de 97,81%, constatando a eficiência dos MWCNT, indicando a promissora utilização deste material como adsorvente no tratamento de efluentes têxteis industriais.

Palavras-Chaves: Remoção; Adsorção; Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas; Corantes; Efluente Têxtil.

ABSTRACT

REMOVAL OF TEXTILE DYES VIA ADSORPTION ON COMMERCIAL AND CHEMICALLY MODIFIED MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES

In this work, a new adsorption method for the removal of the textile dye compounds Reactive Red 195 (RR) and Direct Orange 39 (DO) using multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) was developed. Three types of MWCNT were evaluated: two of them were purchased commercially (CTUBE e SKU) and one was obtained through the chemical modification (acid treatment) of the nanotube SKU, producing a new material, called SKU-f. The MWCNT were characterized by thermogravimetric analysis, Raman spectroscopy, Transmission electron microscopy and adsorption/desorption of N₂. Firstly, the influence of the pH and kinetic of adsorption were investigated for the optimization of the method and the best efficiency of removal was found at pH 1.00 and 3.00. In the kinetic study, the thermodynamic equilibrium of adsorption was achieved after 10 minutes of manual agitation of the assays, with low variation of the quantities of dye compounds adsorbed on the MWCNT surface. Moreover, the experimental isotherms were obtained for RR and DO for all adsorbents and the adsorption process was better fitted to the Langmuir Model. The maximum adsorption capacities were 199.20 mg g⁻¹ and 173.91 mg g⁻¹ for RR and DO, respectively, both in CTUBE. Finally, a real sample of textile effluent was analyzed and a discoloration rate of 97.81% were obtained, noting the efficiency of MWCNT and the use as an promising alternative for the treatment this kind of industrial effluent.

Keywords: *Removal; Adsorption; Multi-Walled Carbon Nanotubes; Dye Compounds; Textile Effluent*

1. INTRODUÇÃO

Os impactos causados pela atividade humana no meio ambiente são cada vez mais evidentes. Após a segunda metade do século XX a poluição era tão incontestável que culminou em um momento histórico importante, a realização da Conferência Mundial sobre o Homem e o Meio Ambiente em 1972, na Suécia, conhecida também como Conferência de Estocolmo¹. Esta teve como principal questionamento a crescente poluição e a sua notável influência nos ecossistemas².

Esse evento tornou-se um marco na política ambiental internacional, pois foi o estímulo para a realização de diversos acordos sobre questões ambientais. Assim, houve a elaboração de legislações, que ocasionaram o idealismo ambientalista e a conscientização da população. Nesta situação de crise ambiental surgiu a necessidade da evolução dos processos tradicionais de tratamento de resíduos e efluentes, a fim de obter novas tecnologias de preservação do meio ambiente, minimizar impactos e neutralizar os desequilíbrios já causados¹.

A indústria têxtil é vasta e importante mundialmente, uma vez que o vestuário é uma necessidade humana básica. Devido à sua potencialidade, este setor é capaz de interagir nos âmbitos social, cultural, econômico e político, podendo influenciar costumes e tendências. O setor têxtil pode ser considerado uma das atividades econômicas mais relevantes e tradicionais da indústria brasileira².

A indústria têxtil consome um grande volume de água, sendo que no tingimento é considerada a etapa que mais contribui na formação do efluente têxtil. É estimado que cerca de 10-50% dos corantes utilizados na indústria têxtil são perdidos no efluente^{3; 4; 5}, sendo que, somente na etapa de tingimento tem-se uma perda mínima entre 10-20%⁶. A perda dos corantes têxteis reflete as interações existentes entre os corantes e os substratos

têxteis no banho de tingimento, podendo ocorrer pouca interação, fornecendo um baixo nível de esgotamento do corante com formação de efluentes com alta carga de corantes⁷.

Um dos principais impactos ambientais relacionados à indústria têxtil é o descarte indevido de efluentes que pode causar a bioacumulação dos corantes em ecossistemas terrestres e aquáticos⁸. A forte coloração dos efluentes na água favorece a redução da penetração da luz solar, afetando a atividade fotossintética. Os microrganismos podem absorver estes corantes, afetando moléculas biológicas importantes^{9; 10}. Outro aspecto importante é o aumento dos níveis de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) em corpos d'água. Os parâmetros geralmente aceitáveis são DQO até 1000 mg L⁻¹ de oxigênio e DBO entre 200 a 600 mg L⁻¹ de oxigênio, sendo estes utilizados para observar a biodegradabilidade de despejos^{11; 12}.

Uma grande quantidade de compostos químicos está presente nos efluentes têxteis. A composição do efluente têxtil é dependente principalmente de fatores, como: (i) agentes químicos utilizados durante o processamento⁷; (ii) as estruturas moleculares aromáticas complexas dos corantes; (iii) alta estabilidade dos corantes frente ao calor, ataques químicos e a degradação¹³; e (iv) utilização de compostos que conferem características específicas às fibras, que vão variar de acordo com as tendências do mercado da moda¹⁴.

Neste contexto, os principais desafios da indústria têxtil envolvem a remoção de corantes têxteis dos efluentes, recuperação da água do processamento, redução do volume de efluente gerado e recuperação de subprodutos^{13; 15}.

1.1 Processamento têxtil

O processamento têxtil é composto por várias etapas que se correlacionam. As principais etapas envolvidas na indústria têxtil tradicional são a fiação, tecelagem e beneficiamento das fibras têxteis^{2; 16}. Desde a fabricação das fibras até a obtenção dos tecidos, existe um grande consumo de água e insumos químicos que contribuem na variabilidade da composição dos efluentes (tabela 1).

Tabela 1. Alguns produtos químicos auxiliares utilizados no processamento têxtil^{3; 6; 16; 17}.

| Etapa | Descrição | Composição | Função |
|--------------------|---|---|--|
| Formulação da goma | Fluidificantes | Persulfato de sódio | Melhorar viscosidade |
| | Penetrante | Dioetilsulfosuccinato de sódio, glicose | Facilitar a penetração da goma no fio |
| | Reforçador de película | Carboximetilcelulose Álcool polivinílico | Melhorar a resistência da película de amido |
| | Antimofo | Sais sódicos de orto fenil fenol e benzoato | Evitar ataque microbiológico |
| Tingimento | Umectante | Nonilfenol e ácidos graxos etoxilados | Homogeneizar e acelerar a hidrofiliabilidade do tecido |
| | Antiespumantes | Emulsões de silicone | Evitar formação de espumas |
| | Sal | Cloreto de sódio Sulfato de sódio | Retardante |
| | Ácidos e bases | Acético e sulfúrico Hidróxido de sódio Carbonato de sódio | Controlar o pH |
| | Sequestrantes Dispersante e surfactantes | EDTA Aniônico, catiônico e não aniônico | Sequestrar Amaciar e dispersar corantes |
| Estampagem | Agente higroscópio | Ureia | Conferir mínima umidade durante a fixação |
| | Corantes e pigmentos | Várias composições | Conferir detalhes e cor |
| | Amaciantes | Emulsões de silicone | Melhorar o toque final |

Na fiação ocorre a produção dos fios, a partir de fibras naturais ou não naturais. Na primeira etapa da tecelagem ocorre a engomagem, que consiste na impregnação dos fios com substâncias adesivas para aumentar a sua resistência mecânica. Na tecelagem ocorre o cruzamento dos fios paralelos em teares formando um rolo que contém em torno de mil a dez mil fios paralelos entre si, dependendo da sua espessura¹⁶.

O beneficiamento engloba a maior parte das transformações no tecido quanto à aparência, capacidade de absorção de água e aumento da resistência, podendo ser dividido em beneficiamento primário e tingimento. No beneficiamento primário, ocorre a desengomagem para remoção da goma, lavagem (fervura do tecido com tensoativos) para retirar ceras naturais e óleos lubrificantes, tratamento com hidróxido de sódio para esticar as fibras e promover um toque macio, e por fim o alvejamento para se obter a branquidão nas fibras¹⁶.

No tingimento, ocorre a aplicação de corantes e pigmentos aos substratos têxteis a fim de conferir ao tecido uma uniformidade da cor e resistência ao desbotamento sob lavagem. Durante esta etapa também ocorre a impregnação, processo onde o corante é transferido para a superfície da fibra com o objetivo de alcançar o esgotamento máximo no banho de tingimento, sendo que a fixação relativa a afinidade existente entre o corante e o tecido¹⁶.

Finalizando a etapa do tingimento, realiza-se o ensaboamento do tecido, que consiste na lavagem, em um banho quente, com detergentes para eliminar todo o corante não fixado. Em seguida, tem-se a estamparia, onde ocorre a adição de desenhos e estampas de acordo com as tendências da moda. Esta pode ser realizada principalmente por telas ou em estamparia rotativa. O acabamento final consiste na aplicação de resinas para aumentar o brilho, resistência ao desgaste e diminuir o amassamento do tecido¹⁶.

1.2. Corantes têxteis

Em 1856, William Henry Perkin, um químico inglês, sintetizou o primeiro corante sintético, a Mauveína (Violeta de Perkin). Após o final do século XIX houve um grande crescimento na produção de corantes em grande escala, consolidando assim a indústria têxtil^{18; 19}.

A indústria de produção de corantes sintéticos mantém sua importância devido utilização de seus produtos em diversas atividades industriais, tais como os têxteis, cosméticos, papel e celulose, couro, produtos farmacêuticos e de alimentos²⁰.

Os corantes orgânicos são substâncias que confere cor a um material por contato. Atualmente, existem mais de 100.000 corantes comerciais e a produção anual é estimada em torno de 7×10^5 a 1×10^6 toneladas, sendo que destes, 10-15% atingem o meio ambiente²¹.

Os corantes têxteis são formados a partir de reações químicas que resultam em compostos químicos orgânicos de estruturas complexas que possuem insaturações em sua molécula ou presença de anéis aromáticos. A molécula do corante é formada a partir da junção de um cromógeno (corpo aromático que contém o grupo cromóforo) com o auxocromo (grupos saturados auxiliares)^{19; 21}.

Os corantes possuem a característica de absorver luz visível seletivamente, pelo deslocamento de bandas de absorção, proporcionando a coloração destas substâncias. Os processos de absorção podem ser atribuídos às transições eletrônicas dos orbitais moleculares do estado fundamental (HOMO) para o estado excitado (LUMO), geralmente representados ($\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$), dentre outros. No grupo cromóforo ocorre a maior absorção de luz UV-Vis dentro de uma molécula^{11; 19}. Alguns exemplos de grupos cromóforos importante: nitro, nitroso, azo, etileno e carbonila²².

As características de intensificação ou modificação na cor do corante, assim como a obtenção de uma melhor aderência nas fibras são fornecidas pelos grupos auxocrômicos, que em geral são formadores de sais, tais como os grupos etila, amino, sulfônico, hidroxila, metóxi, etóxi, cloro, bromo, dentre outros¹⁹.

1.2.1. Tipos de corantes

Os corantes podem ser classificados de diferentes maneiras, destaca-se: cor, nome comercial, aplicação, constituição química (antraquinona, azo, etc.), solubilidade (solúveis e insolúveis), ou ainda de acordo com o método pelo qual é fixado à fibra têxtil¹¹; ²¹. A Tabela 2 apresenta os principais grupos de corantes, classes correspondentes e principais grupos presentes em suas estruturas químicas.

Tabela 2. Classificação dos corantes ^{11; 21; 23; 24}.

| Grupo | Classe | Estrutura Química | |
|--|------------------------|--|--|
| Corantes aniônicos | Corantes Ácidos | Azo, antraquinona, difenilmetano, quinolina, trifenilmetano, ftalocianina, azina, xanteno, nitro e nitroso | |
| | Corantes Diretos | Azo, ftalocianina, estilbeno, oxazina | |
| | Corantes Mordentes | Azo, antraquinona, aminocetona, xanteno | |
| | Corantes Reativos | Azo, antraquinona, ftalocianina, formazano, oxazina, estilbeno | |
| Corantes catiônicos | Corantes Básicos | Azo, azina, xanteno, acridina, antraquinona, difenilmetano, triarilmetano, caianina | |
| | Corantes de Cuba | Antraquinona e indigoides | |
| | Corantes de Enxofre | Estruturas indeterminadas | |
| Corantes que requerem preparação para aplicação | Corantes Azóicos | Azo, antraquinona, ftalocianina | |
| | Classe especial | Corantes Dispersivos | Azo, antraquinona, estirilo, nitro |
| | | Corantes Solventes | Azo, antraquinona, Trifenilmetano e ftalocianina |
| | | Corantes Naturais | Estruturas indeterminadas |
| | Pigmentos | Estruturas indeterminadas | |

Os corantes reativos são amplamente utilizados, correspondendo a aproximadamente 35% dos utilizados mundialmente. Neste grupo, cerca de 60% são azocorantes e antraquinona (C₁₄H₈O₂), seguidos pelos corantes dispersos que corresponde a 35%, poliamida com 3% e acrílico com 2 %^{11; 21}.

1.2.1.1. Corantes aniônicos

Os corantes que contêm grupos funcionais aniônicos são sais sulfônicos ou de ácidos carboxílicos, que conferem uma boa solubilidade em água.

Os corantes ácidos possuem de um a três grupos sulfônicos. Normalmente, devem ser previamente neutralizados para se ligarem à fibra por meio de troca iônica⁶. Eles são aplicados frequentemente em substratos de lã, seda, fibras proteicas e em determinados tecidos sintéticos modificados⁸. Além disso, os corantes ácidos, como o Azul Ácido 92 (Figura 1), são empregados no tingimento ou coloração de papel, couro, alimentos e cosméticos^{8; 21}.

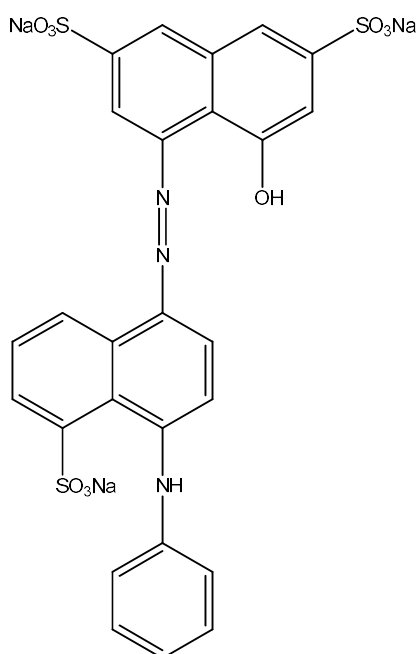


Figura 1. Estrutura molecular do corante Azul Ácido 92²¹.

Os corantes diretos, frequentemente apresentam grupos azo⁶. Estes corantes são usados para tingir fibras vegetais, pois penetram facilmente a celulose (algodão, viscose, etc.). Isto se deve a sua estrutura molecular longa, estreita e plana²¹. O tingimento usualmente é simples, auxiliado pela adição de sais que diminuem a solubilidade, favorecendo a interação intermolecular de Van der Waals entre o corante e a fibra⁸.

Os corantes diretos são mais baratos que os reativos e atingem uma ampla gama de cores. Na indústria têxtil, estes corantes são conhecidos por serem uma solução intermediária quando se leva em consideração a qualidade, pois fornecem uma boa variedade de tonalidades, tem um processamento fácil, confere amplas possibilidades de desgastes e envelhecimento. Entretanto, não fornecem cores brilhantes^{14; 21}. Como exemplo, pode-se destacar o Azul Marinho Direto 106²⁵ (Figura 2).

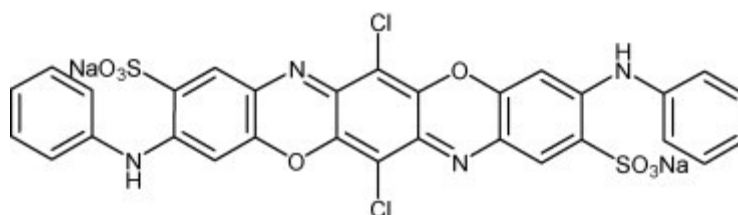


Figura 2. Estrutura molecular do corante Azul Marinho Direto 106²⁵.

Neste trabalho, foi utilizado o corante aniônico Laranja Direto 39 (Figura 3), também é conhecido como Laranja 2GL, tem fórmula molecular $C_{12}H_{10}N_3NaO_3S$ e massa molecular $299,28 \text{ g mol}^{-1}$.

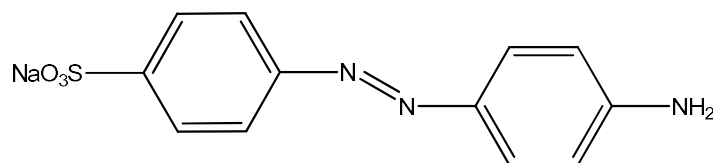


Figura 3. Estrutura molecular do corante Laranja Direto 39.

Os corantes mordentes possuem sítios especiais que se ligam a íons metálicos, tais como: cromo, alumínio, cobre, formando complexos organometálicos estáveis. Estes corantes tem uma solubilidade limitada, mas fornecem uma cor firme e intensa. Exemplo: corante Marrom Mordente 69 (Figura 4) ^{11; 21}.

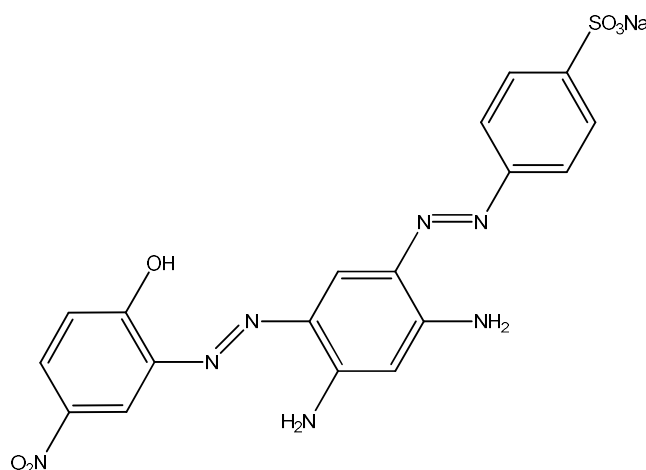


Figura 4. Estrutura molecular do corante Marrom Mordente 69 ²⁶.

Os corantes reativos possuem características comuns aos corantes ácidos, diretos e dentados, porém apresentam especialmente grupos eletrofílicos reativos ⁶. Estes são capazes de formar ligação covalente com as fibras celulósicas, grupos amino, hidroxila, tióis, fibras proteicas e de poliamidas ⁸. As reações químicas ocorrem devido à substituição do grupo nucleofílico pela hidroxila da celulose (Figura 5).

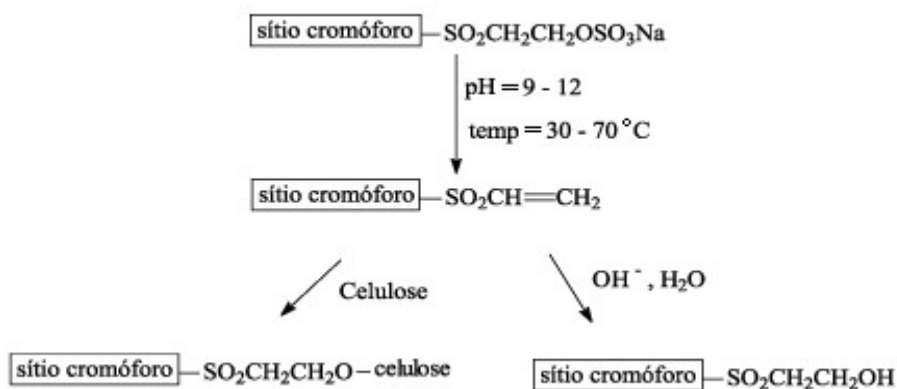


Figura 5. Interação de corantes reativos do tipo vinil sulfonato com a fibra têxtil ⁷.

A reatividade destes corantes é medida pela velocidade de reação em função da concentração de álcali e temperatura. Comumente denomina-se corante reativo a frio, de maior reatividade, aqueles cuja temperatura do tingimento por esgotamento varia entre 30-80°C. Os corantes reativos a quente, os de menor reatividade, são tingidos por esgotamento em temperaturas acima de 80°C²⁷.

Os corantes reativos, como o Azul Reativo 5G²⁸ (Figura 6) possuem moléculas poliaromáticas altamente solúveis em água²⁰. Estes corantes podem ser detectados em concentrações em torno de 5µg L⁻¹¹¹. Dentre os aspectos positivos é possível destacar a ampla gama de cores e tonalidades brilhantes²¹, sendo utilizados quando não se deseja aparência gasta ou envelhecida sobre a peça final¹⁴.

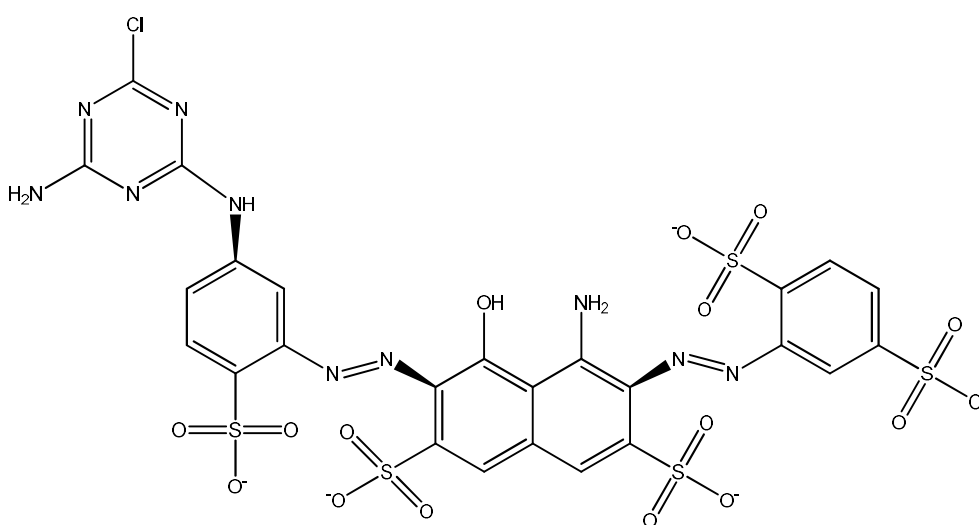


Figura 6. Estrutura molecular do corante Azul Reativo 5G.

Também foi utilizado neste trabalho o corante Vermelho Reativo 195 (Figura 7), também é conhecido como Vermelho Brilhante Reativo M-3BE e Vermelho F3B, tem fórmula molecular C₃₁H₁₉ClN₇Na₅O₁₉S₆ e massa molar 1136,31 g mol⁻¹.

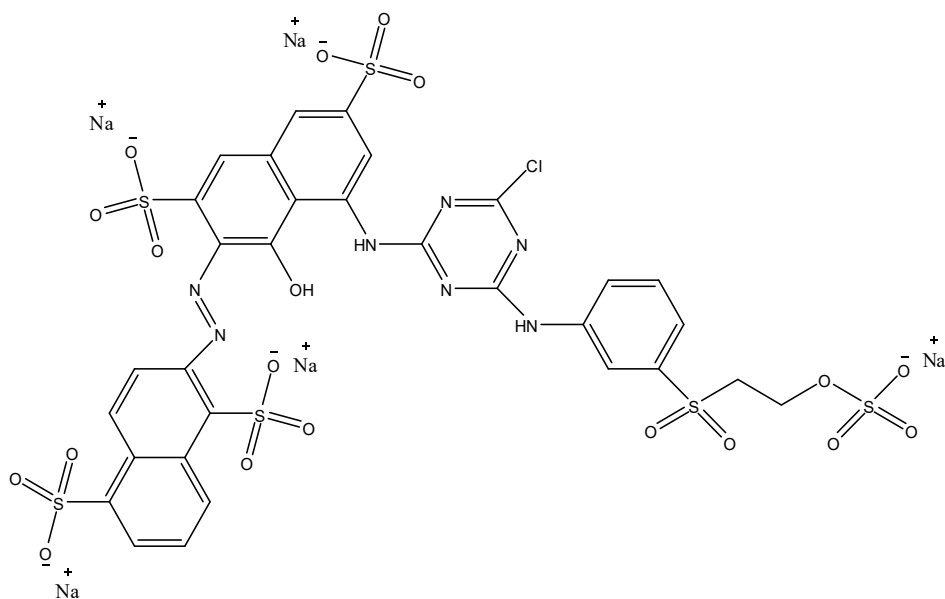


Figura 7. Estrutura molecular do corante Vermelho Reativo 195 ¹¹.

1.2.1.2. Corantes catiônicos

Os representantes desta classe são os corantes básicos, sais catiônicos coloridos de amina e derivados. Os cátions migram para as cargas negativas das fibras. Estes são aplicados em substratos como fibras celulósicas, sintéticas, modificadas, proteicas, nylon e acrílico. Alto brilho e intensidade são conseguidos a partir de corantes catiônicos, porém o tingimento costuma ser fraco, sendo aconselhável o uso de mordentes para auxiliar o tingimento. É comum que corantes catiônicos apresentem atividade biológica, podendo ser utilizados também como antissépticos ^{21; 29}. Nesta classe se destaca o corante Azul de Metileno (Figura 8)¹¹.

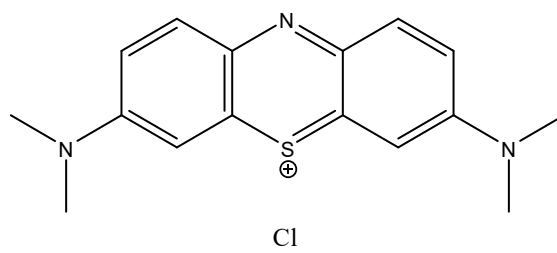


Figura 8. Estrutura molecular do corante Azul de Metileno¹¹.

1.2.1.3. Corantes que requerem preparação para aplicação

Nesta classe, os corantes são preparados por reação química na etapa de tingimento. Alguns requerem ser reduzidos antes de entrar em contato com a fibra, por exemplo os corantes de cuba e de enxofre. Existem corantes que são obtidos por reação de seus componentes, como ocorre nos azóicos^{8; 21}. Estes apresentam pouca penetração nas fibras, mas boa fixação.

Os corantes de cuba (Vat) são intensamente utilizados para tingir algodão⁶ e normalmente são insolúveis em água. Para sua aplicação, devem ser quimicamente reduzidos na presença de uma base, originando a forma leuco que é solúvel em água e incolor. Na fibra o corante é reoxidado retornando à sua forma original⁸. O exemplo clássico é o corante Índigo (Figura 9) que sempre despertou interesse devido à sua cor azul bastante forte e limpa, sendo utilizado atualmente por impregnação em fios de algodão para a produção do jeans azul³⁰.

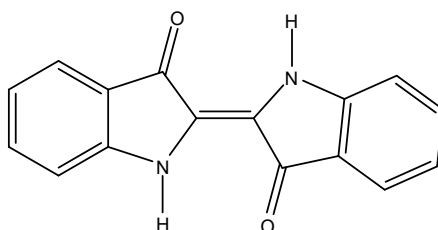


Figura 9. Estrutura molecular do corante Índigo¹¹.

Os corantes de enxofre são formados por reações de compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos de sódio⁶. Estes são aplicados à fibra após pré-redução em banho de ditonito de sódio, que aumenta a polaridade destes compostos. Posteriormente ocorre a reoxidação sobre a fibra em contato com o ar ou por agentes oxidantes⁸. Normalmente são corantes baratos usados para o tingimento de materiais têxteis celulósicos ou misturas de fibras celulósicas³¹ e praticamente insolúveis em água. Com

este tipo de corante é possível fornecer à fibra as colorações preta, verde-oliva, azul-marinho e marrom⁶.

Os corantes azóicos são produzidos diretamente na fibra⁶. O processo ocorre a partir da reação de acoplamento de um álcool aromático ou amina (componente de acoplamento) com um sal de diazônio⁸. Estes corantes geralmente apresentam uma baixa solubilidade em água, sendo possível citar como exemplo o corante Alaranjado de Metila (Figura 10)¹¹.

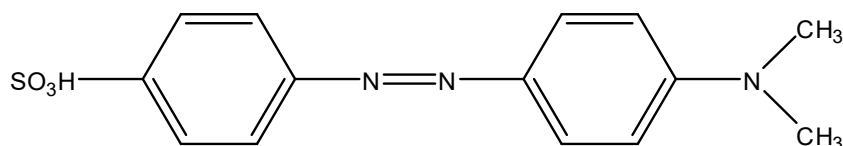


Figura 10. Estrutura molecular do corante Alaranjado de Metila¹¹.

1.2.1.4. Classe especial

A classe especial de corantes tem características únicas, não podendo ser alocados em nenhuma das classes descritas anteriormente. Estes corantes possuem grupos funcionais capazes de potencializar sua solubilidade em solventes orgânicos (ceras, lubrificantes, plásticos, etc)¹¹.

Os corantes dispersivos são pequenas moléculas polares utilizados na tintura de fibras sintéticas termoplásticas hidrofóbicas, incluindo acetato, triacetato, nylon, poliéster, acrílico e outros sintéticos. Eles são constituídos de moléculas polares pequenas que não são catiônicas ou aniônicas¹¹. Comumente são insolúveis em água e podem ser aplicados por suspensão⁶. O tingimento é por sublimação, devido a difusão dos vapores do corante na fibra^{7; 8}. Detaca-se como exemplo o corante Laranja Dispersivo 37 (Figura 11).

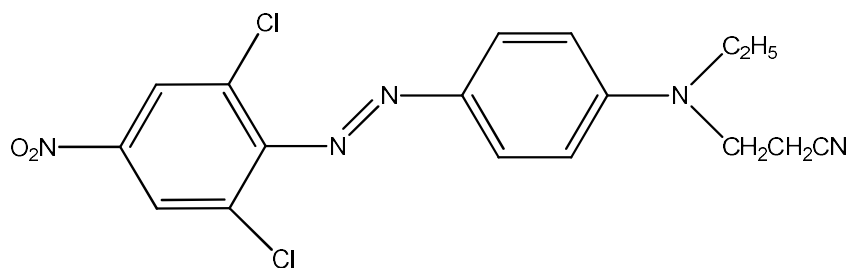


Figura 11. Estrutura molecular do corante Laranja Dispersivo 37 ³².

Os pigmentos são sais inorgânicos, complexos metálicos e organometálicos, corantes azo e de cuba. Geralmente são insolúveis e não podem penetrar as fibras. Atualmente são usados em adesivos ligantes poliméricos¹¹.

Os corantes naturais são misturas complexas derivados de fontes naturais (minerais, plantas e animais). Habitualmente fornecem tons mais suaves que os corantes sintéticos. Exemplo: corantes naturais de urucum, açaí e romã ^{11; 33}.

1.3. Tratamento de efluentes

Os métodos aplicados atualmente ainda geram efluentes corados, sendo necessária a combinação de técnicas para tornar mais eficiente a remoção de cor⁷ e atender as exigências das legislações cabíveis³⁴.

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) por meio da resolução n° 430, de 13 de maio de 2011, estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Esta resolução determina que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados em corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeam às condições e padrões e exigências. As condições cabíveis ao lançamento de efluentes têxteis são: (i) pH entre 5 a 9; (ii) temperatura: inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C; e (iii) o regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vez a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, com exceção apenas aos casos permitidos pela autoridade

competente³⁴. Vale salientar que nesta resolução não há menção a um método padrão para tratamentos de efluentes.

Os tratamentos convencionais de efluentes consistem no tratamento primário, secundário e terciário. O primário envolve a separação das partículas em suspensão por decantação. Em seguida, o tratamento secundário tem como finalidade a remoção de matéria orgânica como lodos ativados, leitos bacterianos ou percolantes. E os tratamentos terciários como adsorção, alteração iônica e processos de separação por membranas que são procedimentos mais completos¹⁵.

De uma forma geral, os tratamentos de efluentes têxteis englobam métodos que podem ser separados em quatro grupos: oxidativos, separação por membranas, biológicos e físico-químicos²¹.

1.3.1 Processos oxidativos avançados (POA)

A oxidação química consiste na remoção de elétrons, aumentando o estado de oxidação de uma substância. Os processos oxidativos avançados envolvem agentes oxidantes, tais como o H_2O_2 ou O_3 . Os radicais livres como o hidroxil ($OH\cdot$) são altamente oxidante, o que torna as reações mais rápidas. Assim, a eficiência dos POA está relacionado com a capacidade geração dos radicais e o seu poder de oxidação.

O ferro ou íon férrico, radiação UV e “*fly ash*” são usados como catalisadores na produção de radicais $OH\cdot$, empregando H_2O_2 . Existem diversos métodos de obtenção de agentes oxidantes. Dentre os métodos fotoquímicos existem duas abordagens para produção da espécie reativa e não seletiva hidroxil ($OH\cdot$) (Tabela 3)^{21; 35; 36}, os sistemas homogêneos e heterogêneos, nos quais os radicais são gerados com ou sem radiação ultravioleta^{21; 36}.

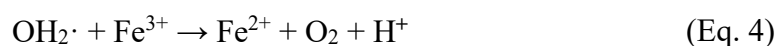
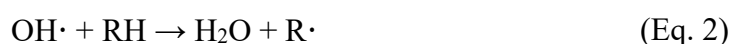
Tabela 3. Sistemas mais explorados na produção do radical hidroxil ³⁶.

| Sistemas homogêneos | | Sistemas heterogêneos | |
|---|--|--|----------------|
| Com radiação | Sem radiação | Com radiação | Sem radiação |
| UV / O ₃ | OH ⁻ / O ₃ | Sc / UV / O ₂ | Elétron-Fenton |
| UV / H ₂ O ₂ | H ₂ O ₂ / O ₃ | Sc/ H ₂ O ₂ / O ₂ | |
| H ₂ O ₂ / Fe(II) / UV | H ₂ O ₂ / Fe(II) | Sc / UV | |

*Sc: semicondutores (ZnO, TiO₂, entre outros).

O sistema UV/O₃ é baseado no fato do O₃ absorver luz ultravioleta, sofrendo fotólise e se convertendo a H₂O₂. A combinação do sistema com peróxido de hidrogênio aumenta a fração de ozônio disponível e, conseqüentemente, a taxa de geração de radicais hidroxil.

O reagente de Fenton é uma mistura de H₂O₂ e íons ferrosos. Esta combinação resulta em um forte oxidante em pH ácido e gera radicais livres. As Equações 1 a 4 mostram o processo de decomposição catalítica do H₂O₂ por sais solúveis de ferro em meio ácido, onde o radical hidroxila formado reage com os substratos orgânicos (RH). Primeiramente, ocorre a decomposição dos grupos cromóforos do corante seguida da fragmentação e descoloração do efluente. O carbocátion (R⁺) formado pode ser oxidado a gás carbônico e água ou outros subprodutos ^{11; 37; 38}.



A degradação fotocatalisada é conseguida utilizando catalisador, como o dióxido de titânio (TiO₂), no caso um semicondutor. Ocorre a fotoexcitação das partículas do semicondutor por radiação UV, que ocasiona a transferência de um elétron da banda de

valência (BV) para a banda de condução (BC), criando vacâncias (h^+) na banda de valência e elétrons (e^-) na banda de condução³⁹.



Os POA são considerados eficientes, porém de alto custo, sendo comum serem utilizados com outras abordagens, como a coagulação, a fim de remover cor e reduzir DQO³⁹.

1.3.2. Processos por membranas

Os processos de separação por membrana ocorrem devido à aplicação da força motriz do gradiente de pressão no fluxo de efluentes sob a membrana. A retenção das moléculas do soluto acontece com o fracionamento das espécies químicas presentes. A utilização de tecnologias de membranas (Tabela 4), como microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa são atrativas por viabilizarem a reutilização da água⁷.

Tabela 4. Características dos processos de separação por membrana⁷.

| Processo | Pressão (atm) | Tamanho do poro (nm) | Retenção |
|----------------|---------------|-------------------------|------------------------------------|
| Microfiltração | 1-3 | 20-1000 | Materiais em suspensão e bactérias |
| Ultrafiltração | 2-7 | 5-20 | Colóides e macromoléculas |
| Nanofiltração | 5-20 | 2-5 | Macromoléculas |
| Osmose reversa | 30-150 | Não detectável | Materiais solúveis ou em suspensão |

Vale ressaltar que estes procedimentos tratam grandes volumes de efluentes de modo rápido e satisfatório, porém o custo é alto. A retenção do efluente nas membranas resulta em concentrados de corantes que são de grande preocupação ambiental³¹.

Uma das vantagens deste tratamento é a possibilidade de utilizar uma série de membranas para aumentar a eficiência do processo, podendo ser combinadas diferentes técnicas a fim de isolar classes de corantes diferentes. Isso é possível porque os processos de separação por membrana atuam de maneiras distintas para mesma classe de corantes, por exemplo, a ultrafiltração remove cerca de 93% dos corantes que contém enxofre, enquanto na microfiltração a taxa de remoção é 2% ³¹.

1.3.3 Métodos biológicos

O tratamento biológico é bastante utilizado na indústria têxtil. Detém como características positivas o baixo custo e ser seguro do ponto de vista ambiental, pois não há adição de agentes químicos¹¹.

A biodegradação ocorre em virtude da inoculação de microrganismos aos substratos²². Os processos podem ser aeróbio (na presença de oxigênio), anaeróbio (sem oxigênio) ou combinado anaeróbio-aeróbio.

No tratamento aeróbio, as enzimas secretadas pelos microrganismos quebram as estruturas dos compostos orgânicos. O tratamento anaeróbio tem potencial para mais aplicações, uma vez que a degradação causada abrange uma grande variedade de corantes sintéticos. O tratamento combinado anaeróbio-aeróbio tem como vantagem a completa degradação dos corantes pela ação sinérgica dos organismos distintos²¹.

As bactérias *Brevibacillus sp.*, *Klebsiella pneumoniae*, *Acetobacter liquefaciens*, e *Pseudomonas desmolyticum* atuam na descoloração de corantes^{11;31}. Os fungos também descolorem os efluentes têxteis, pois produzem enzimas que mineralizam lignina ou corantes, como a manganês peroxidase e lignina peroxidase ^{6; 11}.

Porém, o tratamento biológico de efluentes têxteis apresentam algumas limitações, tais como: (i) o alto tempo requerido; (ii) formação de lodo com elevada

concentração de corantes; e (iii) o metabolismo dos microrganismos pode ser inibido pela variação na composição e do pH do efluente^{21; 31}.

1.4. Adsorção

A adsorção é um fenômeno físico químico de superfície, onde espécies químicas contidas na fase líquida ou gasosa são transferidas e acumuladas na interface de uma fase sólida. A substância contida na fase líquida é chamada de adsorvato e a superfície sólida sobre o qual ocorre a adsorção é o adsorvente⁴⁰.

Desta forma, em soluções, a adsorção ocorre nas interfaces, originando um filme do adsorvato sobre o material adsorvente sólido. Alguns aspectos cinéticos e de transferência de massa são verificados em etapas sucessivas, especificamente: (i) difusão da molécula do meio fluido para a proximidade do material adsorvente; (ii) aproximação até a camada limite na vizinhança do adsorvente; e (iii) difusão e interação do adsorvato com a superfície do adsorvente⁴¹.

A adsorção ocorre devido a interação entre o adsorvente e o adsorvato, podendo ser classificada como física (fisissorção), química (quimissorção) (Tabela 5) ou por troca iônica.

Tabela 5. Comparação entre adsorção física e química^{23; 41}.

| Adsorção Física | Adsorção Química |
|---|--|
| Não ocorre transferência de elétrons | Ocorre transferência de elétrons |
| Calor de adsorção de 2-6 Kcal mol ⁻¹ | Calor de adsorção de 10-200 Kcal mol ⁻¹ |
| Fenômeno não específico | Fenômeno específico e seletivo |
| Pode formar multicamadas | Somente formação de monocamada |
| Adsorvente quase não é afetado | Adsorvente altamente modificado |

A adsorção física possui o aspecto de ser: rápida, reversível e não específica. Na fisissorção, as moléculas são retidas por interações Van der Waals. Na quimissorção, a adsorção é específica, envolve ligações químicas que podem acabar com a capacidade de adsorção do adsorvente. Na troca iônica o sólido cede íons à solução recebendo destes outros íons. É interessante se conhecer a natureza das interações envolvidas na adsorção para que seja possível regenerar o adsorvente, isolando-o dos corantes²³.

1.4.1. Influências sobre o processo adsortivo

A adsorção é um processo espontâneo que irá ocorrer energia livre de adsorção (ΔG) negativa. A variação da energia livre depende do somatório das energias de interações eletrostáticas, quando ocorre desprotonação ou protonação, e não eletrostáticas. A capacidade adsortiva depende principalmente da massa molar (tamanho) da molécula do adsorvato e da sua natureza ⁴². Algumas características isoladas podem influenciar no comportamento global da adsorção, tais como:

- **Adsorventes:** área superficial específica, porosidade, tamanho e distribuição dos tamanhos dos poros e natureza de grupos funcionais presentes na superfície.
- **Adsorvato:** hidrofobicidade, tamanho e envergadura da molécula, solubilidade no meio fluido e natureza do grupo funcional presente.
- **Condições de adsorção:** temperatura, pH, viscosidade, atividade, polaridade do solvente, tempo de agitação e concentração inicial do adsorvato ⁴¹.

1.4.1.1 Poros e superfície específica

Os poros são classificados de acordo com seus tamanhos. A classificação adotada pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) foi proposta por Dubinin em 1979 (Tabela 6), sendo diferenciada nas categorias pelo diâmetro dos poros,

volume poroso e superfície específica, onde: (i) microporos com diâmetros menores que 2 nm; (ii) mesoporos entre 2 e 50 nm; e (iii) macroporos superiores a 50 nm ⁴³.

Tabela 6. Classificação de Dubinin dos poros de adsorventes ⁴³.

| Classificação | Diâmetro médio dos poros (nm) | Volume poroso (cm³ g⁻¹) | Superfície específica (m² g⁻¹) |
|----------------------|--------------------------------------|--|---|
| Microporos | <2 | 0,1 – 0,6 | 400 – 900 |
| Mesoporos | 2 – 50 | 0,02 – 0,1 | 20 – 70 |
| Macroporos | >50 | 0,2 – 0,8 | 0,5 – 2 |

1.4.2. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são curvas extremamente úteis, desenvolvidas para compreender o mecanismo de adsorção. Estas são eficazes para avaliar a capacidade e modo do qual o analito será retido, de acordo com a interação entre adsorvato no estado líquido ou gasoso com o adsorvente no estado sólido ⁴⁴.

A partir de dados experimentais é possível realizar uma estimativa da quantidade máxima de soluto retida em uma determinada massa de adsorvente, além de fornecer informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação da matriz aquosa ²³.

A capacidade de adsorção é dada no equilíbrio de fases e está relacionada intimamente com a concentração inicial do adsorvato na solução e o adsorvente utilizado. Através de suposições do comportamento da adsorção foram desenvolvidos modelos de ajustes para melhor descreve-los. ⁴⁵ A Figura 12 representa as tendências encontradas nas isotermas a partir de adsorção gasosa.

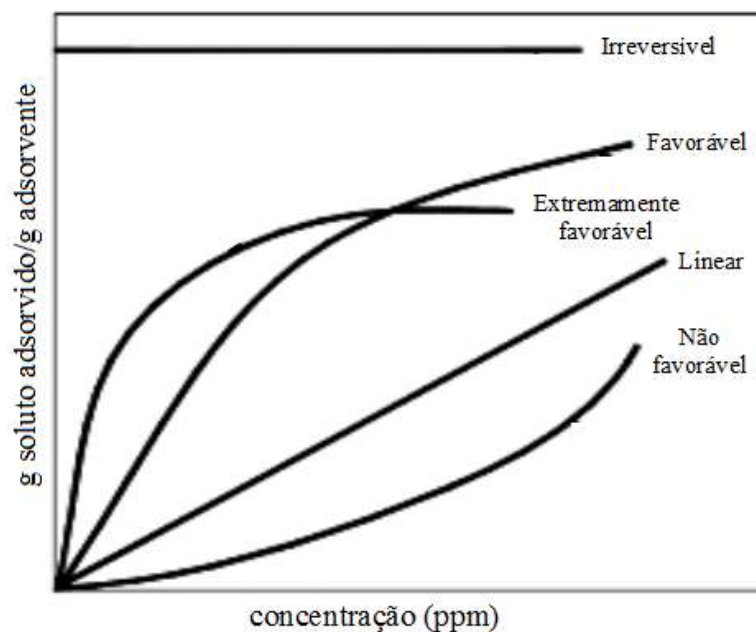


Figura 12. Isotermas de Adsorção ⁴¹.

A isoterma linear representa a proporcionalidade entre a quantidade do soluto adsorvida e a concentração em equilíbrio na solução. As isotermas côncavas para baixo são conhecidas como favoráveis, porque em baixas concentrações ocorre uma grande retenção do adsorvato ⁴¹. A isoterma irreversível é obtida quando a quantidade adsorvida é máxima, sendo independente da concentração em equilíbrio do adsorvato. Em contrapartida, uma isoterma não favorável é côncava para cima, mostrando que em baixas concentrações do adsorvato, a retenção é mínima e, o aumento da capacidade adsorvida está relacionado com a elevada concentração de adsorvato em solução ²³.

O formato da isoterma é o fator experimental capaz de explicar o fenômeno de adsorção específica. Muitas equações teóricas ou semiempíricas foram desenvolvidas para interpretar ou prever as isotermas. Os tipos mais comuns de ajustes para isotermas encontrados são referentes aos modelos: Brunauer, Emmett e Teller (BET), Langmuir e Freundlich ⁴².

1.4.2.1. Classificação das isotermas

De maneira geral, os adsorventes podem ser classificados em função da sua estrutura porosa. Contudo, a maioria das isotermas podem ser agrupadas em seis vertentes, enquadradas nos tipos de I a VI, de acordo com a classificação da IUPAC^{41;43}. A Figura 13 apresenta um esboço destes tipos de isotermas.

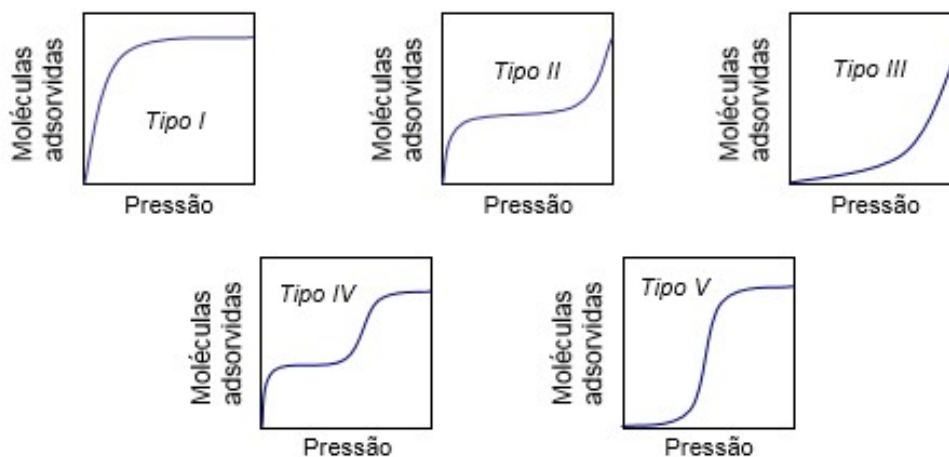


Figura 13. Tipos de isotermas de adsorção⁴³.

Na isoterma do Tipo I, o volume microporoso do adsorvente é elevado, sendo caracterizada por um platô, que indica a formação de monocamada. Este modelo é semelhante ao modelo matemático de Langmuir. A isoterma do Tipo II refere-se à formação de multicamadas. Na Tipo III, ocorre a formação de multicamadas, desde baixas concentrações de adsorvato. As isotermas do Tipo II e III são observadas em materiais que possuem elevado volume macroporoso. A isoterma do Tipo IV representa adsorventes mesoporosos, com formação de duas camadas sucessivas, onde os sítios de adsorção da segunda camada somente são preenchidos após a primeira camada estar saturada energeticamente. Por fim, a isoterma do Tipo V relaciona-se com adsorventes com microporos formando multicamadas, mesmo em baixas concentrações de adsorvato⁴³. O modelo de Brunauer, Emmett e Teller (BET) é utilizada na caracterização

do material adsorvente, enquanto os modelos de Langmuir e Freundlich são os mais utilizados para descrever isotermas para aplicações em tratamento de águas e de efluentes⁴⁶.

1.4.2.2. Isoterma de BET

O modelo de Brunauer, Emmett e Teller (BET) (Equação 6) engloba a formação de monocamadas e multicamadas sobre a superfície do adsorvente por adsorção física, comumente utilizado para determinação da área superficial de materiais. Conceitualmente, cada molécula na superfície do adsorvente pode fornecer mais de um sítio ativo para ocorrer a adsorção⁴³.

$$V = \frac{V_m \cdot C' \cdot \frac{P}{P_0}}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \left(1 + (C' - 1) \cdot \frac{P}{P_0}\right)} \quad (\text{Eq. 6})$$

Onde, (P) corresponde a pressão de equilíbrio (Pa), (P₀) é a pressão de vapor do adsorvato (Pa), (V) é o volume de gás adsorvido (m³), (V_m) é o volume de gás para formar monocamada completa (m³) e (C') é a constante de adsorção do gás utilizado⁴³.

1.4.2.3 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir assume que a energia de adsorção de um gás ideal é uniforme em uma superfície idealizada. O modelo explica o processo de adsorção baseado em considerações específicas, tais como: (i) os sítios apresentam a mesma estrutura química; (ii) a variação da entalpia de adsorção é equivalente para todos os sítios; (iii) após a adsorção, o adsorvato não interage com moléculas em sítios vizinhos; (iv) a adsorção é monomolecular (cada molécula do adsorvato ocupa somente um sítio,

formando uma monocamada); e (v) as moléculas permanecem no local da adsorção até que o equilíbrio seja modificado, ocorrendo a dessorção^{46; 47}.

Para este modelo, a adsorção é compreendida como uma reação química onde ocorre a conversão de espécies. Desta forma, considerando que o adsorvato (A) interage com o sítio (S), sendo adsorvido ou ocupando uma posição na superfície, resultando na formação do complexo adsorvato-sítio (AS) (Equação 7)⁴⁷. Assim, o processo pode ser interpretado como:



A sua expressão matemática apresenta a equação da isoterma de Langmuir (Equação 8).

$$Q_A = \frac{Q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (\text{Eq. 8})$$

Onde, (Q_A) corresponde a quantidade adsorvida na fase sólida (mg g^{-1}), (Q_{\max}) é o parâmetro de Langmuir que representa a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), (b) é o parâmetro de Langmuir relacionado a constante de equilíbrio (K_L) (Equação 9) e (C_e) é a concentração de equilíbrio (mg L^{-1}).

$$K_L = Q_{\max} b \quad (\text{Eq. 9})$$

Para se ponderar a natureza do processo de adsorção, determina-se o fator de separação (R_L) (Equação 10), sendo este adimensional e a maior concentração de soluto (C_0). De acordo com este fator, pode se definir se a isoterma é desfavorável ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), favorável ($0 < R_L < 1$) ou irreversível ($R_L = 0$)^{47; 48}.

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L \cdot C_0)} \quad (\text{Eq. 10})$$

1.4.2.4 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich é uma descrição empírica bastante utilizada por causa da simplicidade do ajuste aos dados experimentais. O princípio deste modelo é a existência de sólidos heterogêneos com sítios diferenciados. A sua expressão matemática é apresentada pela Equação 11:

$$Q_A = K_F \cdot C_e^{1/n_F} \quad (\text{Eq. 11})$$

onde (Q_A) corresponde a quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio em (mg g^{-1}), (C_e) é a concentração do adsorvato em equilíbrio na fase líquida (mg L^{-1}), K_F é a constante de Freundlich relacionada a capacidade de adsorção e n_F é o expoente de Freundlich (adimensional) que indica se a adsorção é favorável⁴⁶.

É verificado que quando n_F estiver no intervalo de 1 a 10 ou $1/n_F$ estar entre 0 e 1, e quando se encontra em ($n_F = 10$) a isoterma é retangular (ou isoterma irreversível). Desta forma, n_F indica o perfil da isoterma (Figura 14)²⁹.

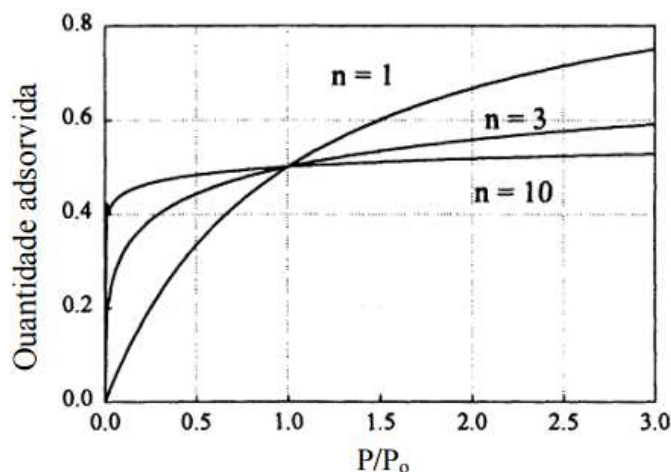


Figura 14. Perfil das isotermas Freundlich em função das variações de n_F ²⁹.

Na equação de Freundlich linearizada (Equação 12), os valores de K_F e $1/n_F$ são calculados pelo intercepto e pela inclinação do gráfico de $\ln Q_A$ versus $\ln C_e$.

$$\ln Q_A = \ln K_F \cdot \ln C_e \quad (\text{Eq. 12})$$

Por se tratar de uma equação exponencial, o aumento da concentração do adsorvato em solução é proporcional ao aumento da concentração do adsorvato na superfície do adsorvente. Este tratamento é pertinente quando não ocorre uma boa interação entre as moléculas de adsorvato, favorecendo a adsorção em multicamadas e não supõe a saturação da superfície do adsorvente ^{44; 49}.

1.4.3 Adsorventes

O fator determinante para se ter uma boa adsorção é a escolha do adsorvente, uma vez que se relaciona a capacidade de retenção dos adsorvatos, resistência mecânica e inércia química. Muitos materiais podem ser selecionados para a remoção de corantes por adsorção, tais como carvão ativado^{50; 51}, biossorventes⁵², argila⁵³, bauxita⁵⁴, alumina^{55; 56}, lama vermelha²⁴, sílica gel⁵⁷, nanotubos de carbono^{58; 59; 60; 61; 62; 63; 64}, dentre outros.

O carvão ativado (CA) é amplamente utilizado como adsorvente, contudo a sua eficácia varia bastante de acordo com o tipo de corante. O CA pode ser produzido a partir de materiais carbonáceos, como carvão, cascas de coco, de linhita, madeira, dentre outros. A sua capacidade de adsorção é associada basicamente a porosidade e área superficial ³¹ que pode variar de 500 a 2000 m² g⁻¹ ²¹.

Outro material utilizado é a alumina, material cerâmico sintético que se apresenta em diversas formas alotrópicas (estruturais), sendo a mais estável a forma alfa-alumina (α -Al₂O₃)⁵⁶. A alumina tem forma de grânulos em diferentes tamanhos e área de superfície variando de 200 a 300 m² g⁻¹.

A bauxita é a alumina de ocorrência natural, geralmente cristalina e porosa, sendo encontrada comumente contaminada por caulinite e óxidos de ferro. A sua área superficial varia entre 25 a 250 m² g⁻¹ ²¹.

A lama vermelha é um subproduto industrial do beneficiamento da bauxita para produção de alumina. Estudos confirmam a capacidade de adsorção de corantes pelo resíduo²⁴.

As cinzas volantes (Fly Ash) também são resíduos sólidos industriais provenientes de processos onde se tem queima em grande escala. Sua composição pode conter metais pesados de acordo com o tipo de indústria onde é formada a cinza. Na literatura são relatados os estudos de adsorção dos corantes têxteis Vermelho do Congo e Azul de Metileno usando cinzas volantes²⁴.

Outra possibilidade é a sílica gel, um material preparado a partir da coagulação de ácido silícico coloidal, resultando na formação de grânulos porosos e não cristalinos de diferentes tamanhos. Este material possui uma maior área superficial entre 250 a 900 m² g⁻¹, sendo estes valores superiores ao encontrado para adsorção em alumina²¹.

1.5. Nanotubos de carbono (CNT)

Atualmente, estão sendo investigadas aplicações para a remoção de poluentes no tratamento de efluentes a partir de nanotubos de carbono (CNT - do inglês, *carbon nanotubes*), nanocompósitos^{65; 66}, corantes^{58; 59; 62; 64; 67; 68}, metais^{69; 70; 71}, como também em dispositivos de armazenamento de hidrogênio⁷², nanopinças e produtos eletrônicos⁷³.

O mercado global de nanotubos de carbono em 2011 foi de US\$ 192 milhões, com estimativa para US\$ 527 milhões em 2016. Existe a viabilidade de ser utilizar nanotubos de carbono como adsorventes, pois atualmente eles podem ser considerados “commodities” graças a drástica diminuição do seu custo para compra. Além disso, o seu valor depende do tipo e da qualidade dos nanotubos, podendo variar de US\$ 30 a US\$ 75 o quilo para os nanotubos de paredes múltiplas, enquanto os nanotubos de paredes simples são mais caros, mas em ambos o preço se relaciona com a pureza do material⁷⁴.

1.5.1. Contextualização histórica

Em teoria, o grafeno é considerado uma monocamada de grafite que vem sendo estudada por anos, e não se tinha obtido a produção real desse material. Todavia em 2004, um grupo de pesquisadores da Universidade de Manchester conseguiu isolar este material por esfoliação mecânica do grafite com auxílio de uma fita adesiva ⁷⁵. O grafeno consiste em uma estrutura hexagonal de carbonos sp^2 , sendo a estrutura básica, também conhecida como a ‘mãe’ (Figura 15) de outros compostos com formas alotrópicas do carbono ²³.

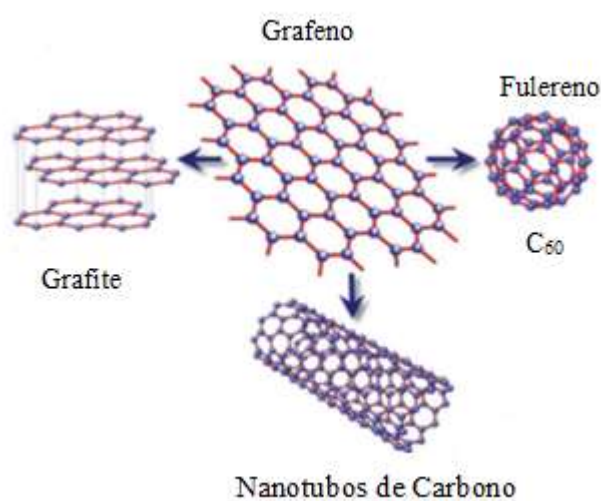


Figura 15. Representação do Grafeno que quando: embrulhado forma o fulereno; enrolado origina o nanotubos ou empilhado forma o grafite ⁷⁶.

Os Nanotubos de carbono são estruturas cilíndricas concêntricas formados por folhas de grafeno enroladas, com diâmetros na ordem de nanômetros e comprimento na ordem micrômetros⁴⁴.

A primeira observação que induz a formação de nanotubos de carbono foi realizada em Parma, por Roger Bacon, em 1956, a partir de pesquisas com arco de carbono com fibras de carbono e fusão de grafite sob altas temperaturas e pressões. Em 1960, Bacon relatou a presença de *nanowhiskers* com estruturas semelhantes a pergaminhos enrolados, que provavelmente se tratava de CNT⁷⁷. Em 1978, Wiles e Abrahamson, perceberam a possibilidade de “pequenas partículas de carbono”

influenciarem as propriedades ópticas do ânodo do "padrão arco de carbono" ⁷⁸. Porém, somente após a divulgação dos estudos do físico Sumio Iijima em 1991⁷⁹, a partir de experimentos de descarga por arco elétrico se teve a ampliação dos estudos dos nanotubos de carbono (CNT), abrangendo diversas aplicações devido às suas propriedades físico-químicas peculiares.

Primeiramente, foram descobertos os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) (Figura 16A) e, em 1993, foram obtidos por pesquisas distintas os nanotubos de carbono de paredes simples (SWCNT) (Figura 16B), com uma única folha de grafeno enrolada em forma cilíndrica ⁸⁰.

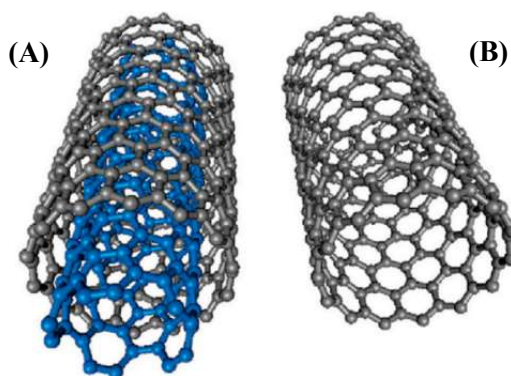


Figura 16. Representação das estruturas do MWCNT (A) e SWCNT (B) ⁸⁰.

1.5.2. Métodos de obtenção de nanotubos de carbono

A síntese dos nanotubos de carbono pode ser realizada por alguns métodos, dentre estes se destacam: (i) métodos sob alta temperatura, que incluem a descarga em arco elétrico e ablação a laser; e (ii) sob temperaturas moderadas, representado principalmente pela deposição química na fase vapor (CVD - do inglês, *Chemical Vapour Deposition*).

A descarga por arco elétrico (Figura 17) foi utilizado por Iijima^{23; 79} e reconhecido como o primeiro método para produção de MWCNT. Este procedimento é semelhante ao método desenvolvido por Roger Bacon na produção de *whisher* de carbono⁷⁷. No método é utilizado baixa voltagem (12 a 25V), corrente elétrica de alta intensidade (50 a 120

ampères) com o arco sendo produzido entre dois eletrodos de grafite (5 a 20 nm de diâmetro), distanciados a cerca de 1 mm e sob temperatura de 4000 K. Durante a reação, um gás inerte é utilizado (*e.g.*, hélio ou argônio), a uma pressão de 100 a 1000 torr. Após o ajuste das condições que são primordiais para que ocorra a síntese, átomos de carbono são evaporados do ânodo e condensados na haste do cátodo, formando depósitos de nanotubos de carbono ⁸¹.

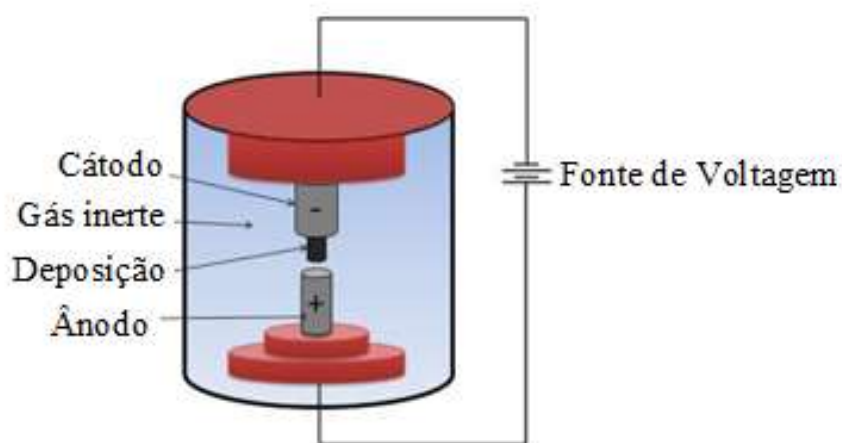


Figura 17. Esquema do anteparo de descarga por arco elétrico ^{23; 81}.

O método de síntese por ablação a laser (Figura 18) teve sua primeira aplicação na produção de fulerenos. Atualmente também está sendo utilizado para a síntese de SWCNT ⁸². A grande melhoria na síntese de CNT, foi alcançada por Smalley *et al* em 1996 ⁸³. Em uma câmara sob temperatura de 1200 °C, o carbono de um tarugo de grafite é vaporizado por um feixe de laser focalizado e pulsado, em uma atmosfera inerte de hélio ou argônio.

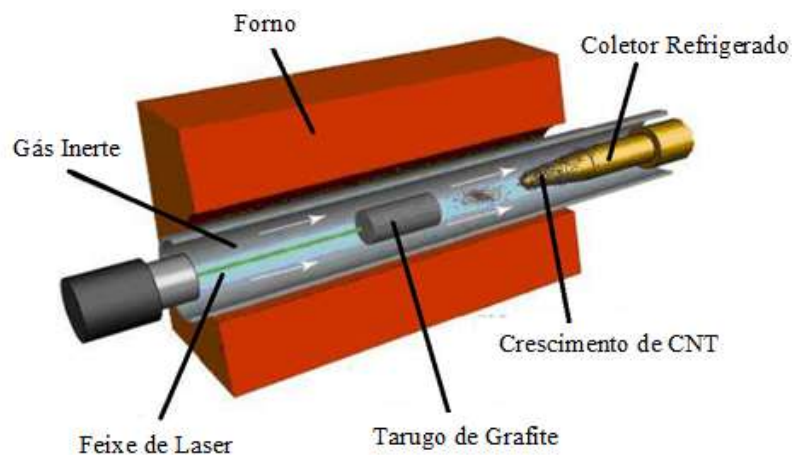


Figura 18. Representação do sistema de laser pulsado ^{23; 82}.

Catalisadores metálicos são utilizados para obtenção de SWCNT e apenas o tarugo de grafite é necessário para formação de MWCNT. Sob estas condições, ocorre a formação de uma nuvem de carbono, que é arrastada pelo fluxo de gás até o coletor de cobre, dentro de uma extremidade do tubo de quartzo, que é refrigerado com água. A fuligem se deposita no coletor envolvendo o tubo e a superfície das amostras que contém o nanotubos ^{23; 84}.

O método de deposição química na fase vapor (CVD) é amplamente utilizado no crescimento de CNT. Este é baseado no emprego de temperaturas moderadas, geralmente menores que 1200°C, onde se utiliza um catalisador metálico, nanopartículas de metais de transição como de ferro, níquel e cobalto como sítios primários de nucleação (Figura 19). Pode ser também denominado como deposição química na fase vapor catalisada (CCVD), no qual ocorre a decomposição dos precursores contendo carbono, na presença de um catalisador suportado por um material de alta área superficial, para produzir os CNT. O método de CVD é amplamente explorado devido ao fato de aumentar a proporção de SWCNT nos produtos^{59; 85; 86; 87}. Para o crescimento de MWCNT utiliza-se como precursor de carbono, o etileno ou acetileno, entre 500-800°C⁸⁷.

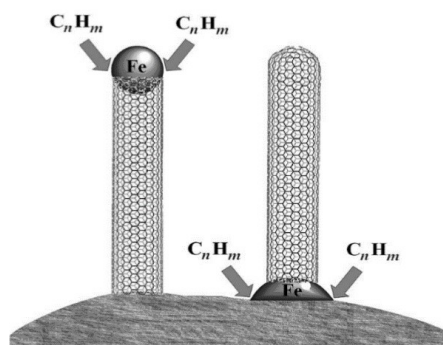


Figura 19. Crescimento de CNT catalisados em substrato plano com crescimento a partir da ponta (a esquerda) e pela base (a direita) ⁸⁷.

1.5.3. Características dos nanotubos de carbono (CNT)

Os CNT apresentam carbonos com hibridização sp^2 unidos por ligações covalentes ⁶⁶. A ligação $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ é muito intensa e confere uma resistência mecânica e elétrica elevada a estes materiais. Além disso, o nanotubo, por ser flexível, possibilita sua curvatura, e esta estrutura curva detém elétrons da folha de grafeno, conferindo propriedades óticas únicas. A cavidade oca presente no CNT pode ser utilizada para o crescimento e retenção de outros materiais a fim de modificar as propriedades com formação de nanocopósitos ⁷⁴.

Os nanotubos apresentam carbono com ligações incompletas nas extremidades abertas (*dangling bonds*), característica que confere alta reatividade a esses átomos. Além disto, é comum que nas paredes dos nanotubos existam ligações incompletas, presença de heteroátomos, presença de pentágonos e heptágonos na estrutura, átomos de carbono com hibridização sp^3 ligados a grupos funcionais e catalisadores oriundos dos processos de produção ⁷⁴. Estas falhas estruturais, apesar de afetar suas propriedades, viabilizam a possibilidade de modificações químicas nestes defeitos. Sendo possível introduzir novos defeitos na rede de carbono, o que se mostra um meio interessante para adequar suas propriedades intrínsecas e criar material um novo com potencial aplicação ^{5; 74}.

Devido à todas essas propriedades estratégicas supracitadas dos CNT, a aplicação destes como adsorvente pode ser considerada uma alternativa promissora para remoção de corantes a partir de efluentes têxteis⁸⁸, pois sua capacidade de adsorção geralmente é muito superior ao carvão ativado^{59; 64}.

Dentre as principais características dos nanotubos relacionadas às propriedades de adsorção se destacam a superfície interna e externa, pois a curvatura da camada de grafeno diminui o calor de adsorção, favorecendo a adsorção^{23; 89}. Além disso, relaciona-se a presença da estrutura π -conjugada com uma superfície altamente hidrofóbica e de elevada área superficial⁵, proporcionando uma maior afinidade com corantes catiônicos ou aniônicos da solução aquosa⁶⁷.

Foi constatado experimentalmente que a área dos SWCNT pode variar entre 350 e 900 m² g⁻¹, com os volumes de microporos de 0,15 até 0,3 cm³ g⁻¹. Enquanto que os MWCNT possuem área superficial varia entre 65 a 400 m² g⁻¹ com o volume de mesoporos de 0,5 até 2,0 cm³ g⁻¹^{23; 89; 90}. Os SWCNT possuem uma evidente natureza microporosa exibindo uma área superficial específica considerável.

Os poros presentes nos MWCNT podem ser divididos em: (i) cavidades internas: ocas de pequeno diâmetro, distribuídas na faixa de 3 a 6 nm; (ii) agregados: poros distribuídos de 20 a 40nm; estes são mais importantes para a adsorção, sendo originados pela interação de MWCNT inicialmente isolados⁸⁹.

Os agregados porosos são emaranhados de CNT aderidos entre si por fortes interações de Van der Waals, gerando uma estrutura em feixes (*bundles*)²¹. A figura 20 mostra uma micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão de um feixe de SWCNT e um modelo esquemático dos sítios de adsorção situando as paredes externas dos nanotubos, os sulcos, os poros e os canais intersticiais^{91; 92}.

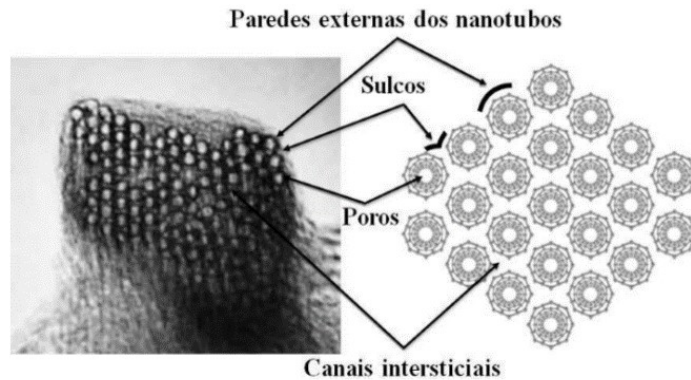


Figura 20. Micrografias de MET e modelo estrutural de sítios em feixes de SWCNT ²³.

A adsorção pode ocorrer nos quatro sítios distintos: (1) na região de contato entre tubos adjacentes (sulcos) na parte externa dos feixes; (2) nos canais intersticiais formado nos feixes, que possivelmente retém pequenos adsorvatos; (3) na superfície externa e na região interna; ou (4) nos poros de extremidade abertas ^{23; 89}.

Os sítios de adsorção dos MWCNT são constituídos por agregados de poros (Figura 21), na região interna do tubo com extremidade aberta ou nas paredes externas, devido à presença de defeitos, como a camada incompleta de grafeno. Os poros internos só ficam disponíveis quando as extremidades do tubo estão abertas ⁵.

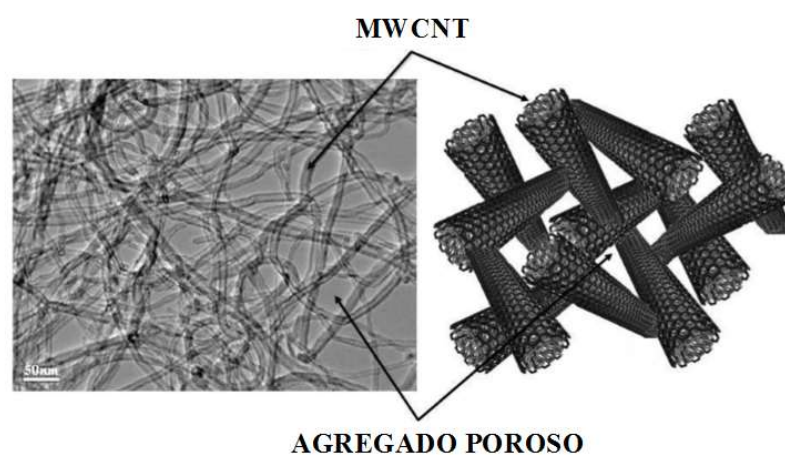


Figura 21. Micrografia e modelo estrutural dos agregados porosos dos MWCNT ²³.

A eficiência dos adsorventes convencionais é limitada pela área da superfície ou natureza dos sítios ativos, a falta de seletividade e a cinética de adsorção. Os nanomateriais oferecem uma melhora significativa neste aspecto, devido á elevada área superficial específica e sítios de sorção associados, curta distância de difusão intrapartícula e tamanho de poros ⁹³.

1.5.4. Adsorção de corantes em nanotubos de carbono

A literatura descreve que uma taxa de remoção acima de 90% é obtida para efluentes que contém corantes catiônicos ou ácidos. Todavia, em corantes reativos, dispersos, contendo enxofre ou diretos, porcentagens de remoção de cerca 40% são obtidas. Além disso, uma baixa eficiência de remoção (inferior a 20%) é relatada para corantes de cuba ³¹.

Em busca de solucionar este problema ambiental, estudos de adsorção de corantes em MWCNT vêm demonstrando sua potencialidade para utilização no setor têxtil.

Wang *et al.* ⁵⁸ estudaram a adsorção do corante Azul Reativo 4 (RB4) e do corante Vermelho Ácido 183 (AR183) em MWCNT, em sistemas únicos e binários de corante. Como resultado demonstraram que a maior taxa de remoção foi atribuída ao corante RB4, tanto em sistemas individuais e binários de corante, com capacidades de adsorção do MWCNT de 69 mg g⁻¹ para o RB4 e de 45 mg g⁻¹ para AR183, a 25 °C.

Baghapour *et al.* ⁹⁴ investigaram o desempenho de remoção do corante Vermelho Reativo 198 em MWCNT. Neste estudo, observou que com o aumento da concentração do corante de 20 a 200 mg L⁻¹, a eficiência de remoção diminui de 99,62 % para 66,99 %. Além disso, o aumento do pH de 3 a 10 também provocou a redução de remoção de corante de 76,34 % para 54,98 %.

Zare *et al.* ⁹⁵ utilizaram MWCNT para remoção rápida do corante aniônico Vermelho do Congo em soluções aquosas. Neste trabalho foi atingida uma remoção de 92% do corante em 60 minutos e o melhor ajuste de isoterma foi de acordo com o modelo de Langmuir.

Prola *et al.* ⁹⁶ compararam a remoção do corante Azul Direto 53 (DB53) em solução aquosa por MWCNT e carvão ativado em pó (PAC). Neste estudo, obteve-se uma melhor remoção do corante em pH 2,0 e a capacidade máxima de adsorção a 323k foi de 409,4 mg g⁻¹ para MWCNT e 135,2 mg g⁻¹ para PAC. Estudos de adsorção e dessorção mostraram que cerca de 98% do DB53 pode ser recuperado.

Kuo *et al.* ⁹⁷ estudaram a viabilidade da remoção de corantes diretos com o Amarelo Direto 86 (DY86) e o Vermelho Direto 224 (DR224) em MWCNT. A adsorção destes corantes foi diretamente proporcional ao aumento da temperatura e de adição de NaCl. A capacidade de adsorção máxima foi de 56,2 mg g⁻¹ para o DY86 e 61,3 mg g⁻¹ para o DR224.

Neste contexto, faz-se necessário o estudo de novos adsorventes que atinjam as classes de corantes com uma baixa porcentagem de remoção. Desta forma, este trabalho estudou a adsorção dos corantes têxteis Laranja Direto 39 (LD) e Vermelho Reativo 195 (VR), utilizando como adsorvente MWCNT comerciais e quimicamente modificado.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo estudar o processo de adsorção, utilizando como adsorventes nanotubos de paredes múltiplas, comerciais e um funcionalizado, para remoção de corantes a partir de efluentes têxteis.

2.2. Objetivos específicos

- Realização modificação química por ataque ácido aos nanotubos de carbono de paredes múltiplas;
- Caracterização dos MWCNT (modificados e não modificados) por termogravimetria (TG), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de espalhamento Raman e adsorção/dessorção de N₂.
- Realização de ensaios de adsorção dos corantes VR e LD, avaliando a influência dos seguintes parâmetros: pH e tempo de contato (cinética), empregando os MWCNT estudados;
- Determinação das isotermas de adsorção, com os ajustes matemáticos adequados, para determinação da capacidade máxima adsortiva de cada corante;
- Emprego dos MWCNT como adsorventes na descoloração de uma amostra real de efluente têxtil.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Adsorventes

Foram empregados neste trabalho três amostras de nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Dois destes comerciais, adquiridos sem qualquer modificação química e sem purificação prévia. O terceiro MWCNT utilizado foi funcionalizado em laboratório.

Um dos nanotubos comerciais utilizado foi o MWCNT CTUBE-100 (CTUBE) obtido da empresa coreana CNT-CO[®], com grau de pureza mínimo de 95%, diâmetro entre 10-40 nm e comprimento médio na faixa de 1-25 µm.

O segundo nanotubo comercial empregado foi o MWCNT SKU-030107 (SKU) obtido da empresa americana Cheap Tubes, com grau de pureza mínimo de 95% em peso, diâmetro entre 50-80 nm e comprimento na faixa de 10-20 µm.

A partir do nanotubo comercial SKU foi obtido por funcionalização ácida o MWCNT funcionalizado (SKU-f). A modificação química dos MWCNT SKU foi realizada para obtenção do adsorvente funcionalizado, a fim de se tentar modular a eficiência de adsorção e compreender melhor o processo de adsorção de corantes nestes materiais.

3.2 Funcionalização dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT)

O MWCNT SKU foi submetido a tratamento ácido utilizando um método conhecido na literatura^{66; 98}.

Foram pesados 3,0000 g de SKU em uma balança analítica (AUW 220D, Shimadzu). Posteriormente, transferiu-se o material para um balão de fundo redondo de três vias. Com auxílio de um suporte universal e garras, realizou-se a montagem para um melhor ajuste entre o balão de fundo redondo, condensador de refluxo, agitador mecânico e o ultrassom (Figura 22).



Figura 22. Montagem do sistema reacional para modificação química dos MWCNT.

Em seguida, para promover a oxidação da superfície dos MWCNT, foi adicionada uma mistura ácida constituída por 132,0 mL de H_2SO_4 (Vetec, Brasil, 99%) e 44,0 mL de HNO_3 (Vetec, Brasil, 99%). O sistema foi mantido sob agitação mecânica (IKa FW20 DS32, Gehaka) em refluxo a 50 °C e agitação (420 rpm) sob ultrassom (USC-1880, UNIQUE) por 3 horas.

Após a reação em meio ácido, os MWCNT foram lavados e filtrados sob vácuo (bomba de vácuo MA 057/1, Marconi) em funil de vidro sinterizado. Os MWCNT funcionalizados foram lavados até que a fita de papel indicador indicasse o pH neutro. O MWCNT foi coletado do funil e o material resultante foi seco em estufa (400/ND-300, Ethiktechnology) a 100 °C por 12 horas e, após este período, o MWCNT SKU-f obtido foi finamente macerado em almofariz de porcelana.

3.3 Caracterizações dos adsorventes

3.3.1 Adsorção/dessorção de N₂

As análises de características superficiais das amostras de MWCNT foram realizadas pelo analisador de adsorção volumétrica (Autosorb IQ 2, Quantachrome Instruments). Foram realizadas análises por adsorção/dessorção de nitrogênio gasoso a 77 K (ponto de ebulição do nitrogênio). As amostras foram previamente aquecidas, a 200 °C por 720 minutos para secagem e retirada de gases, liberando desta forma toda a superfície disponível para posterior adsorção de N₂. A área superficial total foi calculada utilizando os dados das isotermas de adsorção de nitrogênio, pelo método de Brunauer-Emmet-Teller (BET) e a distribuição de poros foi determinada pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

3.3.2 Análise termogravimétrica (TG)

As análises foram realizadas no equipamento (TGA Q5000, TA Instruments) utilizando 5-7 mg das amostras de MWCNT em cadinho de alumina. O aquecimento foi realizado a uma taxa de 5 °C min⁻¹, a partir da temperatura ambiente até 1000 °C, em atmosfera em ar e N₂, com fluxo de 25 mL min⁻¹. Foram obtidos a TG (variação da massa em função da temperatura) e a DTG (derivada da TG).

3.3.3 Espectroscopia de espalhamento Raman

A espectroscopia de espalhamento Raman foi utilizada para avaliar as amostras as estruturas dos MWCNT comerciais e a modificação química (inserção de grupos funcionais) ocorrida após a funcionalização.

Os espectros foram obtidos a partir de um espectrômetro Raman (Senterra, Bruker[®]), com detecção pelo dispositivo de carga acoplada (CCD). O espectrômetro está

vinculado a um microscópio óptico (BX51, Olympus) utilizado na focalização do feixe do laser e na coleta de luz retroespalhada. Para a excitação da amostra foi utilizado a linha de excitação do laser com comprimento de onda de 633 nm, potência de 2 mW e 10 varreduras de 10 segundos cada.

3.3.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas pelo microscópio (TecnaiSpirit, FEI Company), a 120 kV no modo campo claro (imagem que inclui o feixe direto). As amostras foram preparadas por dispersão em etanol e submetidas ao ultrassom por 15 minutos. Em seguida, as suspensões foram depositadas por gotejamento sobre grades de cobre de 300 Mesh e armazenadas em dessecador por 24 horas.

3.4 Ensaios de Adsorção

Nos ensaios de adsorção foram empregados o pHmetro (HI2221, Hanna Instruments) para medir os valores de pH das soluções dos adsorventes. As amostras de MWCNT foram pesados em balança analítica (AUW220D, Shimadzu) com incerteza de $\pm 0,00001$ g. Foram utilizados uma centrífuga (centrífuga Excelsa II, FANEM) para acelerar a decantação do adsorvente e um banho ultratermostático (SL152, Solab) com incerteza de 0,1 °C, com controle da temperatura a 25°C, para que o sistema atingisse o equilíbrio térmico. Todos os experimentos foram realizados em duplicatas e os sinais analíticos dos adsorvatos foram obtidos via Espectrometria de Absorção Molecular UV-Vis, utilizando espectrofotômetro UV-Vis (Cary 100Bio, Varian).

3.4.1 Corantes e efluente têxteis

Os corantes e Laranja direto 39 (LD) (Figura 3) Vermelho Reativo 195 (VR) (Figura 7) foram adquiridos junto a empresa Quimisa S/A.

Uma amostra de efluente industrial têxtil com alta carga de corantes, e de composição desconhecida, coletada na região de Itabirito, foi utilizada no estudo de remoção dos corantes a partir de uma matriz real (Figura 23).



Figura 23. Efluente de indústria têxtil utilizado nos ensaios de remoção dos corantes.

Em um primeiro momento, foram preparadas soluções dos corantes. A amostra de efluente têxtil foi centrifugada com o objetivo de retirar o material particulado suspenso na amostra. Posteriormente, o efluente têxtil foi diluído e analisados em um espectrofotômetro UV-Vis. A partir dos espectros obtidos foi determinado os comprimentos de onda de máxima absorção na região do visível. Assim, foi possível definir a faixa de concentração de trabalho para os corantes, como também monitorar o comprimento de onda do sinal analítico dos corantes (VR e LD) e do efluente têxtil.

3.4.2 Estudo do efeito do pH na adsorção dos corantes

Utilizando balões volumétricos, foram preparadas soluções de corante de 75,0 mg L⁻¹ de VR e 30,0 mg L⁻¹ de LD, a partir de água destilada com pH ajustado na faixa de 1,00 a 12,0, com auxílio de um pHmetro. O ajuste do pH do meio foi realizado mediante

à adição de HCl concentrado e NaOH (1 mol L^{-1}). Estas soluções estoques foram utilizadas para determinar o comprimento de onda de máxima absorvância de cada corante em cada pH.

Em tubos do tipo Falcon de 50,0 mL, 15,0 mg de MWCNT foram pesados e, a cada tubo, 20,0 mL da solução de corante com pH ajustado foram adicionados (Figura 24). Em seguida, os tubos foram vedados com papel filme, tampados e agitados manualmente por 10 minutos. Posteriormente, os tubos foram levados ao banho termostático, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ por 18 horas. Após o término deste período, alíquotas de 6,00 mL dos ensaios foram recolhidas e centrifugadas, por 5 minutos a 2500 rpm. Posteriormente, o sinal analítico das amostras foi obtido via UV-Vis.

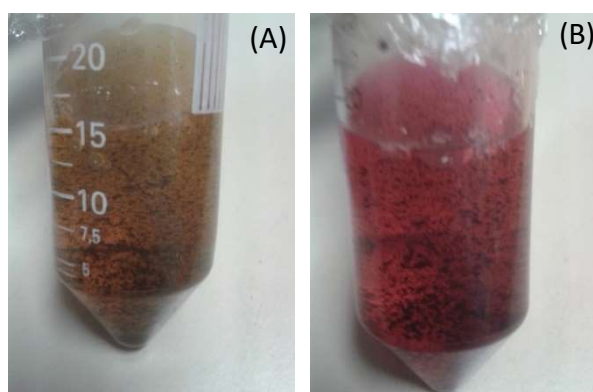


Figura 24. Coloração inicial dos corantes LD (A) e VR (B) em MWCNT.

3.4.3 Estudo de cinética de adsorção dos corantes

A cinética de adsorção foi estudada a fim de prever o tempo no qual o processo de adsorção do corante em MWCNT atinge o equilíbrio termodinâmico e a sua taxa de adsorção. Para tanto, sob as condições ótimas determinadas no estudo do efeito do pH do meio, 15,0 mg de MWCNT foram pesados em tubo Falcon e, em seguida, 20 mL da solução de corante foram adicionados. As concentrações utilizadas de VR-193 e LD foram $75,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $30,0 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. Os tubos foram agitados por 10 minutos manualmente e colocados no banho termostático, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Na faixa do intervalo

de tempo de 1 a 120 minutos, alíquotas dos ensaios foram retiradas e centrifugadas, para posterior análise via UV-Vis.

3.4.4 Isotermas de adsorção

O estudo das isotermas de adsorção dos corantes foi realizado seguindo a mesma metodologia descrita, mantendo os ensaios em banho termostático a 25 °C por 18 h, com variação das concentrações das soluções de corantes (Tabela 7).

Tabela 7. Faixa de concentração dos corantes VR e LD nas isotermas de adsorção.

| Corante | MWCNT | Isoterma de adsorção |
|---------|-------|---|
| | | Faixa de concentração (mg L ⁻¹) |
| VR | SKU | 10 – 150 |
| | SKU-f | 0 – 100 |
| | CTUBE | 0 – 600 |
| LD | SKU | 10 – 152 |
| | SKU-f | 10 – 100 |
| | CTUBE | 0 – 160 |

3.4.5 Estudos de descoloração de efluente têxtil

A amostra real de efluente têxtil foi preparada a fim de se retirar o material suspenso. Foi realizado a centrifugação de alíquotas de 20,0 mL em tubos Falcon de 50,0 mL por 10 minutos, a 2500 rpm, obtendo o centrifugado (Figura 25).



Figura 25. Decantado obtido a partir do efluente têxtil.

A partir do efluente têxtil centrifugado foram realizados os estudos de descoloração: efeito do pH, cinética; simulação de isoterma e estudo da influência da variação da massa do adsorvente.

Devido ao volume restrito de efluente têxtil, os procedimentos utilizados na descoloração da amostra real sofreram ajustes. A mesma proporção foi mantida entre a quantidade de adsorvente para o volume de adsorvato quando comparados aos estudos de adsorção dos corantes. Assim, as quantidades utilizadas na descoloração do efluente têxtil foram de 7,5 mg de MWCNT e de 10,0 mL da amostra de efluente têxtil.

3.4.5.1 Estudo do efeito do pH e cinética na adsorção do efluente têxtil

Os estudos de adsorção para investigar a influência do pH do meio e a cinética de adsorção no processo de descoloração do efluente foram realizados de forma análoga ao descrito para as soluções preparadas dos corantes. Apenas, alguns ajustes foram realizados devido à disponibilidade limitada da quantidade da amostra real de efluente têxtil.

O ajuste de pH foi realizado com soluções concentradas de HCl concentrado e NaOH (1 mol L^{-1}), de forma que a adição destes reagentes foi cuidadosamente realizada com o menor volume possível, variando-se minimamente o volume final do efluente têxtil. Este volume adicionado foi anotado para verificar a diluição exata realizada, para fins de cálculos.

Durante este estudo, brancos foram preparados através do ajuste do pH da água para os mesmos valores de pH, nos quais o efluente foi regulado. Um volume de 10,0 mL do efluente com pH ajustado foi adicionado a 7,5 mg de MWCNT, tanto para o estudo de efeito de pH do meio, quanto para o estudo cinético.

Os estudos posteriores, determinação da isoterma de descoloração e o efeito da massa do adsorvente foram realizados no valor de pH que apresentou a maior eficiência de descoloração.

3.4.5.2 Simulação da isoterma de descoloração

A fim de se investigar a tendência da adsorção dos corantes presentes no efluente, quando estiverem em diferentes diluições, foi realizada a simulação do estudo da isoterma de descoloração. Os efluentes e a H₂O para diluição tiveram previamente o pH ajustado. Em tubos Falcon e utilizando uma bureta, foram realizadas diferentes diluições (1; 2,5; 5; 7,5; 10; 15 e 20 mL do efluente para o volume final de 25,0 mL) a partir do efluente têxtil e o último ponto da isoterma corresponde ao efluente sem diluição. As diluições realizadas buscam a variação da concentração inicial do efluente em busca da formação do patamar da isoterma. O restante do procedimento foi realizado de maneira semelhante ao descrito no item 3.4.5.1.

3.4.5.3 Estudo do efeito da variação da massa dos MWCNT

Foram avaliadas a eficiência de descoloração do efluente têxtil empregando diferentes massas dos MWCNT, com o volume de 10,0 mL efluente, cujo pH foi previamente ajustado para as condições de obtenção da maior taxa de remoção. As massas analisadas foram na faixa de 7,5 a 19,5 mg. O método de preparo dos ensaios foi o mesmo adotado nos estudos anteriores.

3.5 Medidas via espectrometria de absorção molecular UV-Vis

Após o término do tempo para que os ensaios atingissem o equilíbrio termodinâmico, alíquotas foram recolhidas com auxílio de pipeta automática e

centrifugadas para auxiliar na decantação do adsorvente. Com o volume de 5 mL do sobrenadante foi realizada a leitura do sinal analítico por espectrometria de absorção molecular UV-Vis.

Nos estudos de descoloração do efluente têxtil, foram realizadas leituras do sinal analítico antes e após o contato com o MWCNT. Quando necessário, foram realizadas diluições de acordo com o sinal obtido no espectro de UV-Vis. As análises dos brancos (água com o pH ajustado) e das amostras foram realizadas na faixa de comprimento de onda de 200,0 a 800,0 nm, em cubetas de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico, nas faixas de trabalho apresentadas pela Tabela 8.

Tabela 8. Faixa de trabalho estudada para os corantes VR e LD.

| Corante | Curva Analítica | |
|---------|---|---------------------------------------|
| | Faixa de trabalho (mg L ⁻¹) | Padrões (mg L ⁻¹) |
| LD | 0 – 30 | 0, 6,00; 12,00; 18,00; 24,00 e 30,00 |
| VR | 0 – 70 | 0, 15,00; 30,00; 45,00; 60,00 e 70,00 |

3.6 Quantificação

3.6.1 Quantidade adsorvida dos corantes (QA)

A partir dos valores de absorbâncias obtidos, foi possível determinar a concentração de equilíbrio dos corantes em solução. A partir disso, a quantidade adsorvida (QA) é calculada de acordo com a equação 13 abaixo:

$$Q_A = \left(\frac{C_0 - C_e}{m} \right) V \quad (\text{Eq. 13})$$

onde, Q_A é a quantidade adsorvida de corante em MWCNT (mg g⁻¹); C_0 é a concentração inicial do corante (mg L⁻¹); C_e é a concentração de equilíbrio do corante nos ensaios (mg L⁻¹); V é o volume da solução (L) e m é a massa de MWCNT (g).

3.6.2 Taxa de descoloração do efluente têxtil

A taxa de descoloração (TD) é calculada a partir do decréscimo da cor do efluente. Para isto, foi necessário determinar a absorvância antes e após o estudo de adsorção com MWCNT. Desta forma, a equação 14 a seguir demonstra o cálculo de (TD):

$$TD = \frac{Abs_f}{Abs_i} \times 100 \quad (\text{Eq. 14})$$

onde, Abs_f corresponde a absorvância do efluente após ocorrer adsorção, enquanto Abs_i é a absorvância inicial, ou seja, o efluente centrifugado, que não sofreu adsorção e não teve contato com os MWCNT.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterizações físico-químicas dos adsorventes

A caracterização das diferentes amostras de MWCNT foi fundamental para a distinção das propriedades destes materiais, facilitando a correlação com o fenômeno de adsorção. Todos os dados experimentais foram tratados usando o programa Microcal Origin™ 8.0.

4.1.1 Análise termogravimétrica (TG)

Pela análise termogravimétrica (TG) é possível determinar a estabilidade térmica de um material a partir da variação de massa em função da temperatura. A TG fornece informações quanto a estabilidade térmica indicando o grau de funcionalização do material modificado.

A derivada da análise termogravimétrica (dTG) é a relação da primeira derivada da variação de massa em função da temperatura, indicando as etapas de decomposição do material. Na curva mostra a decomposição dos MWCNT, pontos de inflexão da curva de perda de massa e a taxa da perda.

Em nanotubos de carbono, a perda de massa é devida à oxidação do carbono em ar e o ganho de massa devido à oxidação de catalisadores metálicos a óxidos. As medidas de TG são de grande utilidade para a caracterização dos nanotubos de carbono, pois permite inferir sobre sua pureza, estabilidade térmica, presença de água e extensão de sua funcionalização^{99; 100}.

A figura 26 apresenta as curvas TG (A) e dTG (B) obtidas para as três amostras de MWCNT estudados.

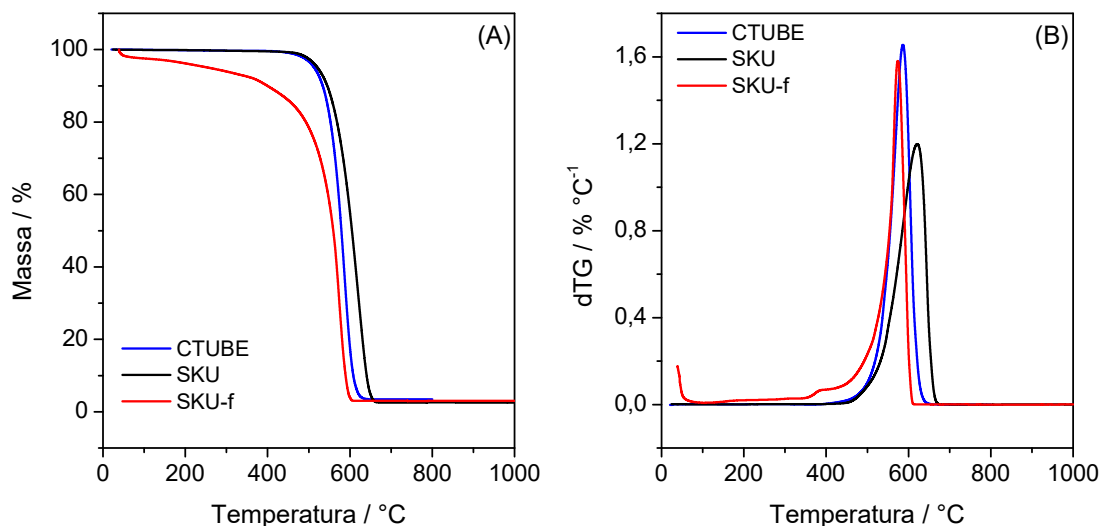


Figura 26. Curvas TG (A) e dTG (B) adquiridas dos MWCNT estudados.

Até a temperatura de 150 °C observou-se uma perda de massa de cerca de 1,2% para os MWCNT comerciais CTUBE e SKU e de 3,0% para o SKU-f. Entre 120 a 400 °C verificou-se os valores de perda de massa para CTUBE, SKU e SKU-f de 0,5%, 0,4% e 7,0%, respectivamente. Em temperaturas acima de 400 °C foi observado uma grande perda de massa é observada para todos os CNT estudados.

As perdas de massa referente a variação da temperatura até 150 °C são correlacionados com moléculas de água retidas na superfície dos nanotubos de carbono^{99; 101}. Os valores encontrados são condizentes com os descritos na literatura. Os nanotubos comerciais a princípio não interagem facilmente com a água, sendo insolúveis neste solvente. Desta forma, a presença de água nestes materiais é desconforme com a tendência natural, sendo, portanto termodinamicamente desfavorável. A funcionalização melhora a interação dos MWCNT com água, tornando-o mais hidrofílico, facilitando a dispersão destes em líquidos. Assim como a amostra de MWCNT SKU-f teve um maior contato com água na funcionalização, justificando o maior teor de água.

Na faixa de temperatura de 120 a 400 °C são encontradas as perdas de massas devido ao processo de descarboxilação e degradação de grupos funcionais oxigenados

presentes nos MWCNT ^{99; 101}. A funcionalização promoveu a oxidação parcial dos MWCNT em meio ácido, tornando o SKU-f, com apreciável presença de grupos oxigenados e o aquecimento favoreceu a perda de massa.

Acima de 400 °C é verificado a degradação dos nanotubos sendo facilmente visualizado nas curvas dTG (Figura 26 (B)). Os valores máximos encontrados nas curvas dTG para CTUBE e SKU encontram-se aproximadamente em 585 e 619 °C, respectivamente. Esta diferença na decomposição entre os nanotubos de paredes múltiplas comerciais está relacionada com o maior conteúdo de material desorganizado (amorfo) presente no CTUBE ¹⁰⁰.

O SKU-f apresenta um máximo em torno de 575 °C, cerca de 44 °C a menos que SKU, além de apresentar um aumento da taxa da perda de massa entre 352 e 420 °C, podendo ser verificada com clareza na curva de dTG que correlacionada a degradação de materiais carbonáceos amorfos resultantes do processo de funcionalização. A funcionalização dos MWCNT por sua vez, reduz a estabilidade térmica do material, tendo como resultado o aumento do caráter amorfo no material e gera ácidos fúlvicos que podem ficar adsorvidos na superfície dos nanotubos ^{99; 102}.

A percentagem de resíduos formados na decomposição do material mostra que houve uma grande perda de massa, sendo provável que as amostras de MWCNT formaram óxidos em atmosfera com presença de ar.

4.1.2 Espectroscopia de espalhamento Raman

Os nanotubos de carbono possuem modos de vibração ativos por espectroscopia Raman formando espectros possibilitam a diferenciação das formas alotrópicas do carbono. A espectroscopia Raman se destaca por ser uma técnica não destrutiva, possuir um simplificado preparo de amostra e a análise ser relativamente rápida ¹⁰³.

O efeito Raman possui uma dupla ressonância por meio dos processos de espalhamentos consecutivos, o elástico é devido ao defeito e o de emissão (ou absorção) inelástica. As bandas de vibração relevantes para os MWCNT são referentes ao modo de defeito D (*D-Disorder*) e o modo de cisalhamento tangencial (*G-Grafite*). A banda D, na região de 1300 e 1500 cm^{-1} , está relacionada a presença de defeitos, como os causados pela funcionalização, que podem gerar uma desordem das paredes do tubo e lacunas nas redes de carbono sp^2 . A banda G, na região entre 1500-1600 cm^{-1} , está associada à alta ordenação dos átomos de carbono (sp^2), sendo originados pela quebra da simetria do movimento de vibração tangencial da folha de grafeno para formar os nanotubos ¹⁰³.

Nos espectros obtidos por espectroscopia Raman (Figura 27) as bandas G e D estão evidenciadas para os MWCNT comerciais CTUBE e SKU, como também para funcionalizado SKU-f.

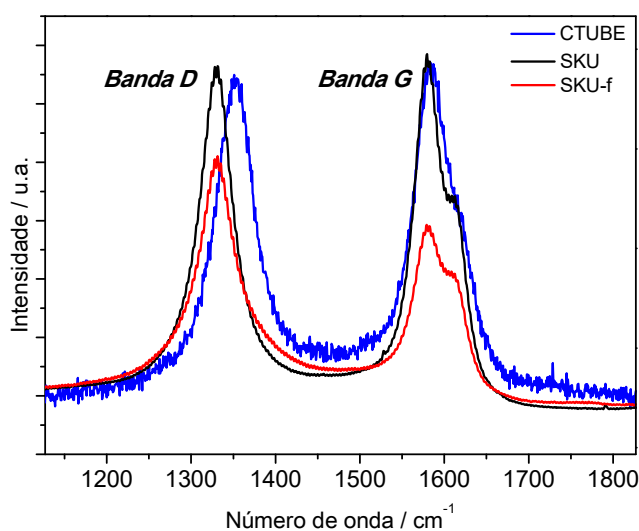


Figura 27. Espectros Raman dos MWCNT estudados.

Além disso, a razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) é utilizada para avaliar a desordem estrutural dos MWCNT, sendo que quanto maior for essa razão, maior é o número de defeitos em relação a pureza do material ^{104; 105}.

É notável que as intensidades relativas das bandas D e G para os nanotubos CTUBE 100 e SKU são similares com valores de I_D/I_G correspondendo a 1,0. Porém, para SKU-f, o valor de I_D/I_G é significativamente aumentado para 1,43, confirmando assim que houve a funcionalização. O tratamento ácido teve influência sobre a estrutura dos nanotubos, considerando o aumento do número de defeitos presentes na parede do material devido à incorporação de grupos oxigenados. A degradação observada nas paredes dos tubos indica o aumento quantidade de carbono do tipo sp^3 em detrimento do tipo sp^2 .

4.1.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Nesta técnica é baseada na projeção de um feixe de elétrons sobre uma fina camada dos MWCNT analisados produzindo uma imagem bidimensional, sendo o brilho de uma área em questão proporcional ao número de elétrons que são transmitidos. Estes elétrons transmitidos revelam as informações sobre a estrutura da amostra.

Com a microscopia eletrônica de transmissão foi possível observar os defeitos nas estruturas dos tubos (Figura 28).

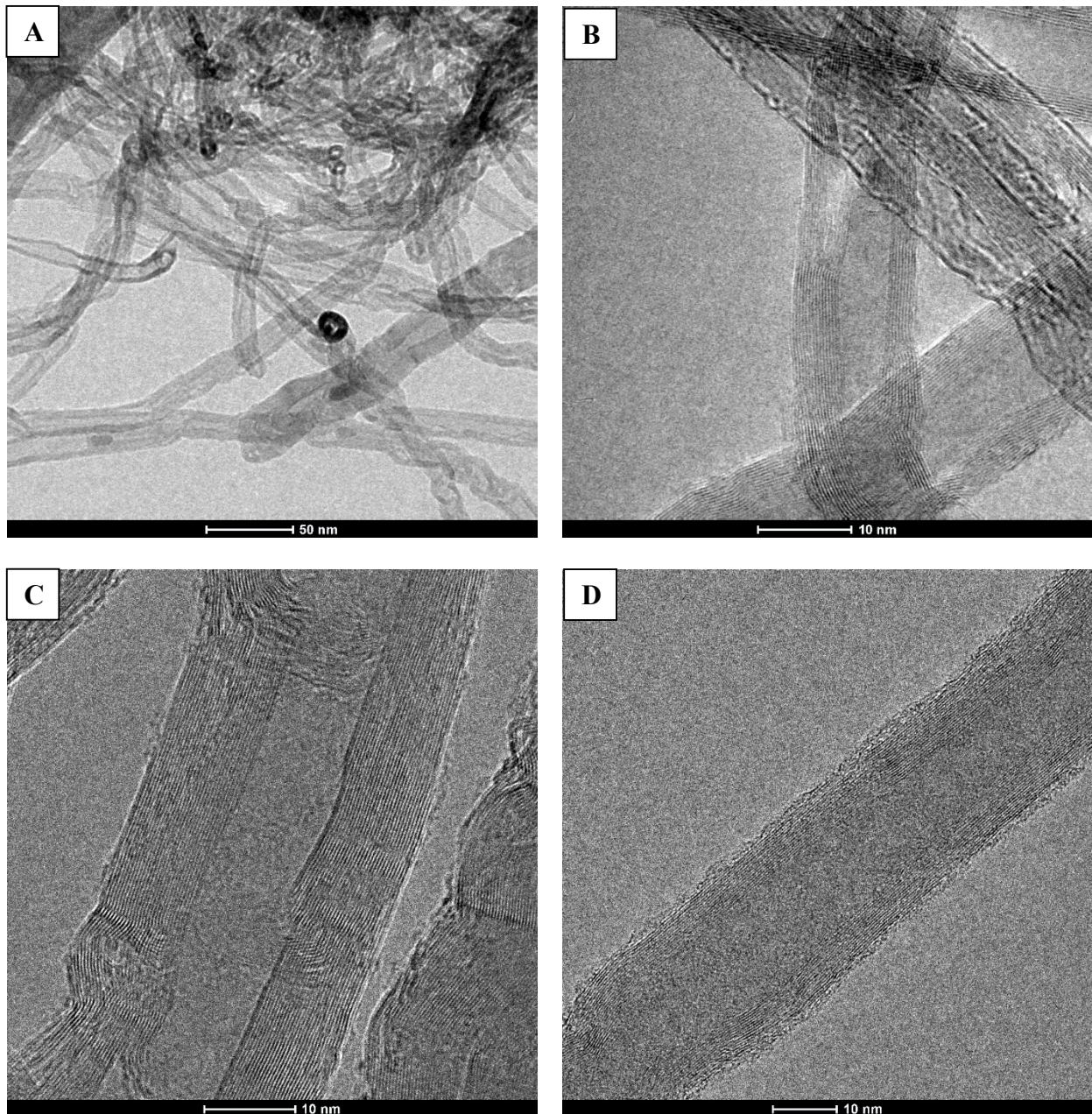


Figura 28. Micrografias obtidas por MET para CTUBE (A, B), SKU (C) e SKU-f (D).

Nas micrografias obtidas por MET, apenas o feixe transmitido foi escolhido para a formação das imagens (modo campo claro). Na Figura 28, as micrografias (A) e (B) são correspondentes ao MWCNT CTUBE. Como já mencionado é comum os nanotubos de carbono sem modificação química formarem agregados, como os presentes na Figura 28 (A), com menor aumento (a 50 nm), são notados os feixes dos nanotubos e a presença de partículas incorporadas na cavidade dos tubos, possivelmente catalisadores metálicos

remanescentes do processo de síntese¹⁰⁶. Podem ser observados alguns nanotubos isolados, porém é mais frequente a sua observação em feixes devido as interações de Van der Waals.

Os MWCNT sem purificação ou modificação química, CTUBE e SKU, são comparados nas Figuras 28 (B) e 28 (C), respectivamente. Um maior aumento (10 nm) permitiu a observação de maiores detalhes das múltiplas paredes concêntricas dos nanotubos. Os nanotubos comerciais se apresentaram bastante heterogêneos, apresentando o número de paredes concêntricas em torno de 18 a 21 para o SKU e de 31 a 38 para o CTUBE.

Quando se compara o SKU antes e após a funcionalização, na figura 28 (D), é perceptível o surgimento da desestruturação em virtude do ataque ácido sobre os tubos. O processo de oxidação do carbono sp^2 acarretou a presença de irregularidades nas paredes dos nanotubos, como também uma maior quantidade de carbono amorfo (defeitos) na superfície do SKU-f.

4.1.4 Propriedades de textura

O conhecimento das propriedades de textura dos MWCNT é significativo para o fenômeno de adsorção e determinam a viabilidade dos adsorventes pela técnica padrão de adsorção/ dessorção em fase gasosa^{64; 107}.

A Figura 29 mostra as isotermas obtidas pela adsorção/dessorção de N_2 (A) e a distribuição de poros (B) para os diferentes nanotubos de carbono de paredes múltiplas estudados.

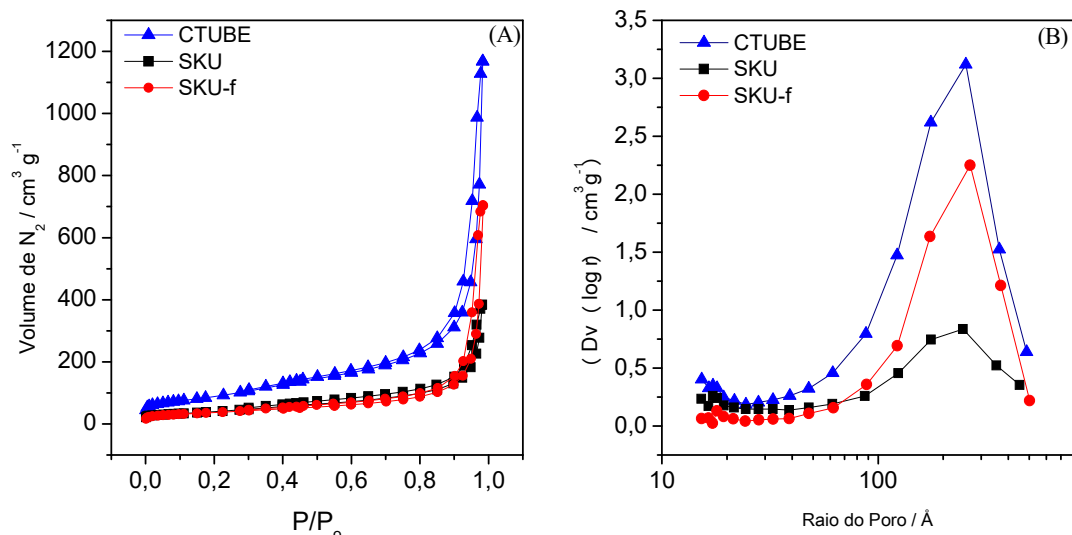


Figura 29. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ (A) e distribuição de poros (B).

Através das isotermas (Figura 29 (A)) e do modelo BET baseado na adsorção em multicamada de gases em superfícies sólidas, foi possível obter os valores de área superficial específica de 309, 133 e 137 m² g⁻¹ para as amostras de MWCNT CTUBE 100, SKU e SKU-f, respectivamente.

Esse resultado mostra que o tratamento ácido não implicou em ganho de área superficial pelos nanotubos funcionalizado (SKU-f) em comparação com o nanotubos sem purificação e sem modificação química (SKU). Os MWCNT SKU puro e funcionalizados possuem área superficial específica cerca de 2,3 vezes menor em relação ao CTUBE.

A distribuição de poros de acordo com a teoria BJH (Figura 29 (B)) revelou uma distinção entre os três materiais. A princípio todos os nanotubos estudados possuem uma pequena distribuição de microporos e uma larga distribuição de mesoporos, como esperado para MWCNT, devido principalmente as cavidades entre aglomerados formados pelas interações de Van der Waals entre os nanotubos. Os dados mostram que o volume retido de N₂ por adsorção física para CTUBE é superior em relação ao SKU e SKU-f. Entretanto, apesar dos valores próximos de área superficial específica, a funcionalização

ácida modificou não só a estrutura dos nanotubos SKU-f como também suas interações intermoleculares, resultando em uma maior quantidade de poros distribuídos, interstícios e cavidades, proporcionando uma maior capacidade de retenção partículas gasosas por adsorção em relação ao SKU.

4.2 Ensaio de Adsorção

4.2.1. Características espectrais dos adsorvatos

Inicialmente, para ser possível a determinação dos parâmetros analíticos que indicam a influência de remoção dos corantes (Q_A e TD), foram obtidos espectros de absorção molecular dos corantes LD a 30 mg.L^{-1} , VR a 70 mg L^{-1} e do efluente têxtil diluído 5 vezes em pH 7 (Figura 30).

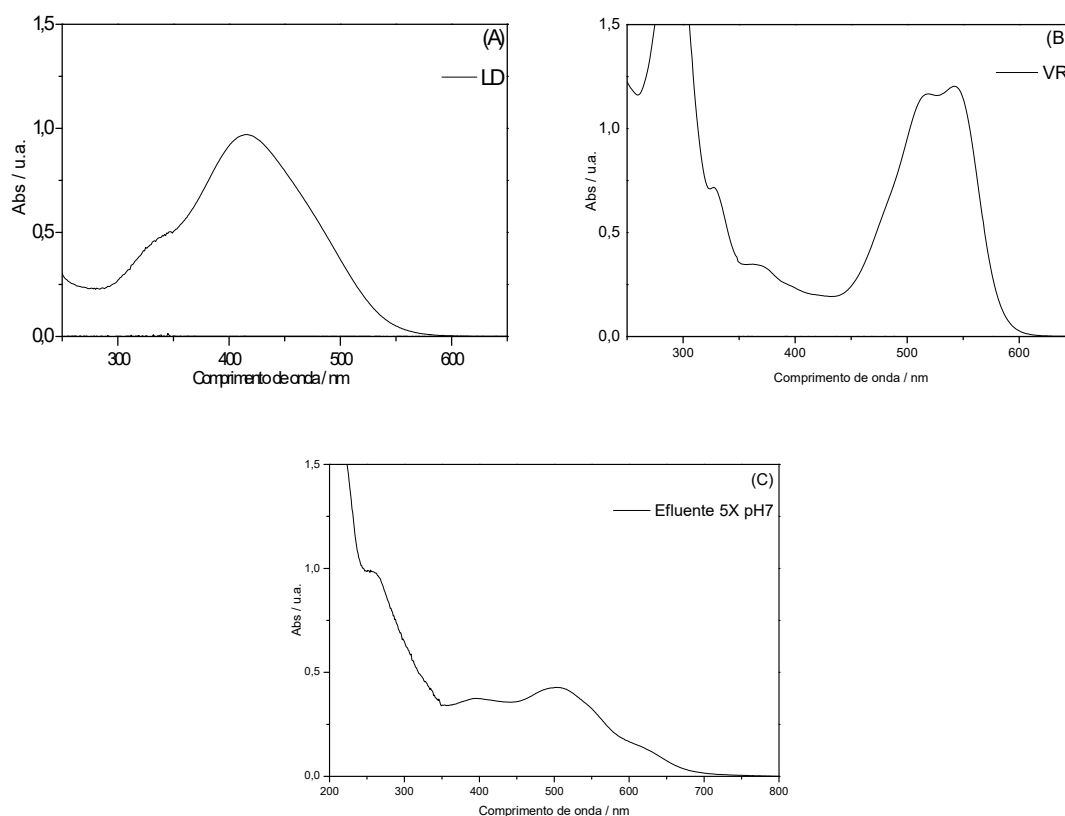


Figura 30. Espectros de absorção molecular UV-Vis dos corantes LD (A), VR (B) e efluente têxtil (C).

A partir destes espectros iniciais foi possível obter os comprimentos de onda de máxima absorção dos corantes e as concentrações que fornecem a absorbância aproximada de 1. A obtenção do sinal analítico de cada corante foi importante para desenvolvimento do método para estabelecer as curvas de calibração, determinar as concentrações a serem utilizadas nos estudos de adsorção.

Para o corante LD foi observada absorbância máxima em torno de 400 nm em uma banda única. A estrutura molecular deste corante mostra que ocorre ressonância com deslocamento de um par de elétrons inicialmente não ligantes do grupo amino. Como a molécula relativamente pequena ocorre uma menor dispersão dos elétrons, aumento da reatividade do anel benzênico, e conseqüentemente este deslocamento de elétrons aumenta a absorvidade molar. Assim, uma menor quantidade de matéria é necessária para atingir uma absorbância requerida quando comparado ao VR.

O corante VR apresentou duas bandas na região de comprimento de onda de 500-550 nm, sendo escolhida a banda de maior absorbância na região de 542 nm. Apesar deste corante apresentar cinco grupos sulfônicos e ter uma massa molecular maior, também ocorre ressonância com deslocamento de elétrons, mas estes são melhor dispersados pela molécula, o que torna a absorvidade molar menor quando comparado ao LD.

A amostra real de efluente têxtil é uma mistura de compostos, porém apresentou uma banda evidente na região 500 nm quando diluído cinco vezes. A partir desta banda foi feita a quantificação da descoloração da amostra de efluente têxtil. Vale destacar que algumas pequenas variações no comprimento de onda máximo foram notadas com a variação do pH.

4.2.1 Avaliação da influência dos parâmetros experimentais sobre a adsorção dos corantes LD e VR

4.2.1.1 O efeito do pH

O estudo de pH foi o primeiro parâmetro importante a ser otimizado para definir a viabilidade do processo de adsorção de corantes pelos MWCNT. Este estudo consistiu na distinção da melhor condição de acidez/basicidade do meio, para reconhecer onde se tem a maior quantidade de corante adsorvida para ser referência nos estudos posteriores.

Para ambos os corantes e, para os estudos do efeito do pH dos três tipos de MWCNT como adsorventes, foi limitada a faixa de pH de 1,00 a 12,00. A partir de cada valor de pH testado foram feitas curvas de calibração nas concentrações descritas na seção experimental deste trabalho, buscando uma linearidade satisfatória para cada tipo de corante. A curva obtida para o corante VR construída para o estudo de adsorção em MWCNT SKU em pH 1,00 é apresentada na Figura 31, sendo que esta apresenta o $r=0,99417$, indicando boa linearidade. Todos os dados obtidos nas curvas analíticas do efeito do pH estão apresentados nas tabelas do Anexo I.

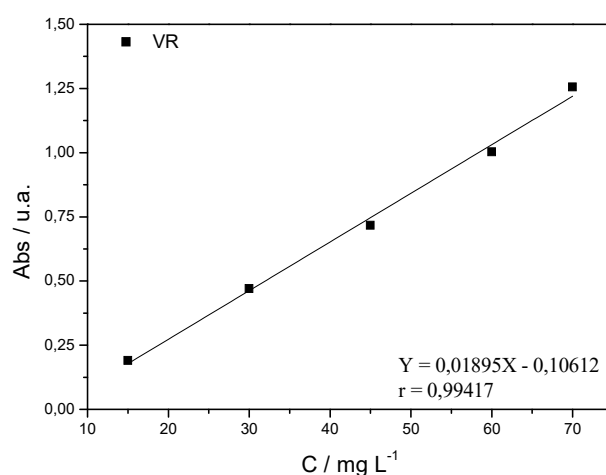


Figura 31. Curva analítica para determinação do corante VR em pH1 na adsorção em SKU.

As Figuras 32 e 33 apresentam o efeito do pH na adsorção dos corantes VR e LD, respectivamente, nos três tipos de MWCNT estudados como adsorvente.

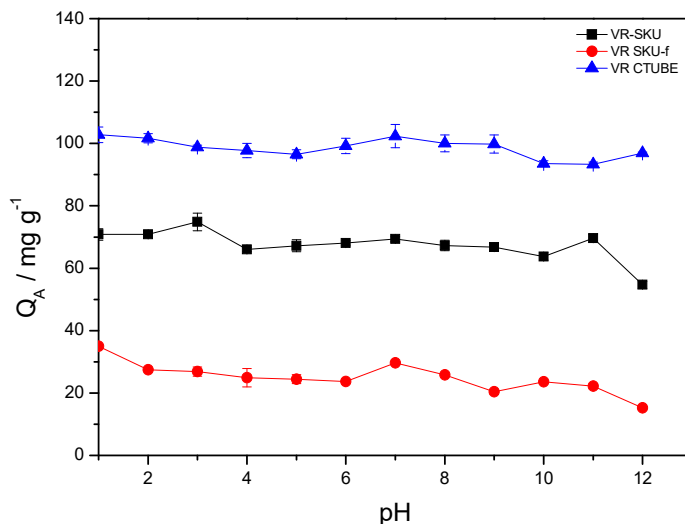


Figura 32. Efeito do pH na adsorção do corante VR pelos MWCNT SKU, SKU-f e CTUBE.

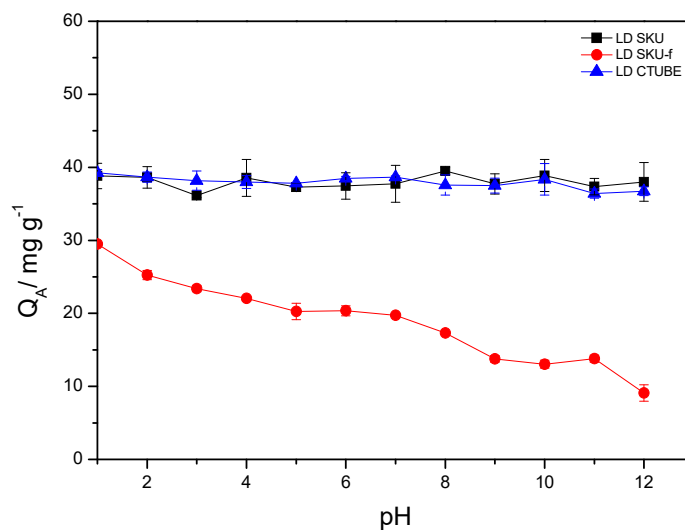


Figura 33. Efeito do pH na adsorção do corante LD pelos MWCNT SKU, SKU-f e CTUBE.

Foi observado o comportamento comum na adsorção dos corantes VR e LD em SKU-f, no qual o aumento do pH ocasionou uma diminuição na adsorção. Isto indica que a interação do SKU-f com os corantes em meio básico é menos efetiva, ocasionando uma

menor percentagem de remoção dos corantes em relação às soluções iniciais do que em meio ácido.

Para cada tipo de MWCNT e corante analisado foi verificado o pH que resultou na maior quantidade adsorvida do corante, sendo este valor otimizado utilizado para os estudos subsequentes. As maiores quantidades adsorvidas foram encontradas a partir de uma solução de 70,0 mg L⁻¹ de VR e 30,0 mg L⁻¹ do LD, em pH 1,00 utilizando, como adsorvente o CTUBE. Sob estas condições, os estudos apresentaram quantidades adsorvidas de VR e LD de 102,77 mg g⁻¹ e 39,25 mg g⁻¹, respectivamente. Os demais valores ótimos de Q_A obtidos no estudo de pH são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Quantidades adsorvidas otimizadas pelo estudo de efeito do pH em 18 horas a 25°C.

| Corante | MWCNT | pH | Quantidade adsorvida (mg g ⁻¹) |
|---------|-------|------|--|
| VR | SKU | 3,00 | 74,85 |
| | SKU-f | 1,00 | 34,96 |
| | CTUBE | 1,00 | 102,77 |
| LD | SKU | 1,00 | 38,82 |
| | SKU | 3,00 | 36,12 |
| | SKU-f | 1,00 | 29,48 |
| | CTUBE | 1,00 | 39,25 |

Apesar do melhor ajuste de pH para uma maior obtenção da quantidade adsorvida do corante LD, foi escolhido trabalhar em pH 3 quando utilizado o SKU como adsorvente, para manter uma compatibilidade entre os estudos realizados entre os dois corantes e os nanotubos comerciais. Vale ressaltar que o pH 3 escolhido, apresenta-se muito próximo do máximo encontrado, sendo possível realizar os ensaios de adsorção de cinética e isoterma.

Dentre os nanotubos analisados, foi perceptível que a maior quantidade adsorvida para o corante VR foi obtida utilizando o CTUBE como adsorvente. Enquanto, para o

corante LD não foi possível distinguir pelo estudo de pH se a adsorção foi mais acentuada em SKU ou CTUBE para a concentração inicial do corante de 30,0 mg L⁻¹. Neste contexto, é válido realçar que o CTUBE devido a sua maior superfície específica e maior distribuição dos poros apresenta uma maior potencialidade na remoção de corantes de soluções aquosas.

O adsorvente comercial SKU apresentou uma maior eficiência de adsorção dos corantes do que o SKU-f (comercial após modificação química). Pelos dados de BET, percebe-se que a funcionalização do SKU fez variar pouco a área superficial específica, de 133 para 137 m² g⁻¹, mesmo ocorrendo um aumento da distribuição dos poros BJH. No entanto, este último fator parece não ter efeito predominante na adsorção dos corantes estudados.

Na literatura é relatada a existência de uma dependência da quantidade adsorvida de corantes em MWCNT, de acordo com o pH do meio. Esse fenômeno é geralmente associado ao pH de potencial de carga zero (pH_{PZC}) do adsorvente^{23; 62}.

Em meio aquoso com pH na região ácida os MWCNT não funcionalizados tendem a ficar com uma carga parcial positiva na presença dos cátions hidrônio, pois nesta região o pH tende a ser menor pH_{PZC}. Enquanto que em meio básico ocorre o inverso, a hidroxila presente se dispõe na superfície do MWCNT aumentando os sítios carregados negativamente, com decréscimo dos sítios carregados positivamente. Nestas condições, existe uma competição para ocupação dos poros e interstícios presentes no MWCNT pelo corante aniônico e a hidroxila presente na solução^{5; 108}.

A mesma comparação pode ser aplicada para a interação que ocorre na superfície do SKU-f, que se apresenta mais oxidado em relação aos MWCNT comerciais não funcionalizados. Dados da literatura indicam que a funcionalização da superfície de nanotubos de carbono proporciona ao adsorvente um caráter mais hidrofílico devido à

presença de grupos funcionais contendo oxigênio na superfície, como o grupo carboxila (COOH) que favorecem a dispersão dos nanotubos em meio aquoso⁵.

Além disso, foi constatado que corantes que possuem em suas estruturas químicas os cromóforos antraquinona ou ligação azo presentes em corantes aniônicos, sofrem grande influência do pH da solução, pois a presença de hidroxila e hidrônio se correlaciona com a dissociação da molécula.

O corante VR em meio ácido se torna negativamente carregado devido à presença dos grupos sulfônicos presentes na sua estrutura química. O corante LD em pH ácido apresenta um grupo sulfônico de caráter negativo, quando em pH básico o grupo amino de caráter positivo. A estrutura molecular do LD favorece uma boa adsorção tanto em meio ácido quanto em meio básico. Em meio ácido, o MWCNT fica com carga superficial positiva interage preferencialmente com o grupo sulfônico do corante. Em meio básico, a adsorção será preferencialmente devido a maior interação com o grupo amino.

Assim, além da competição entre corante e íons hidroxila pela interação com os sítios do adsorvente, a diminuição da capacidade de adsorção também pode estar associada às interações eletrostáticas entre os corantes aniônicos e uma carga parcial negativa (em meio alcalino) devido à presença de grupos oxigenados^{67; 108}.

4.2.1.2 Cinética de adsorção

A indústria têxtil requer adsorventes que removam rapidamente a carga do efluente, sendo que este parâmetro é fornecido pela cinética de adsorção. O estudo de cinética de adsorção teve como objetivo determinar o tempo de equilíbrio no qual o adsorvato foi retido no adsorvente e estimar, sob um ponto de vista de aplicação, o tempo necessário para uma remoção satisfatória de corantes utilizando MWCNT.

A seguir serão apresentados os estudos de cinética para o corante obtidos a partir de espectros de absorção, entre 200 e 800 nm, no qual foram selecionados os comprimentos de onda que produzem as maiores absorbâncias para as bandas escolhidas para análise. Os espectros obtidos a partir das soluções aquosas iniciais de VR (70,0 mg L⁻¹) e LD (30 mg L⁻¹) no tempo inicial (t = 0) e após ter ocorrido o processo de adsorção nos tempos pré-determinados até o tempo final (t= 120) em minutos.

A quantidade adsorvida de cada corante foi alcançada utilizando as curvas analíticas preparadas dos corantes nos melhores ajustes de pH em cada MWCNT. A curva analítica obtida para o estudo de cinética do corante VR em MWCNT SKU em pH3 (Figura 34). Todas as demais curvas analíticas do estudo de cinética estão apresentadas no Anexo II.

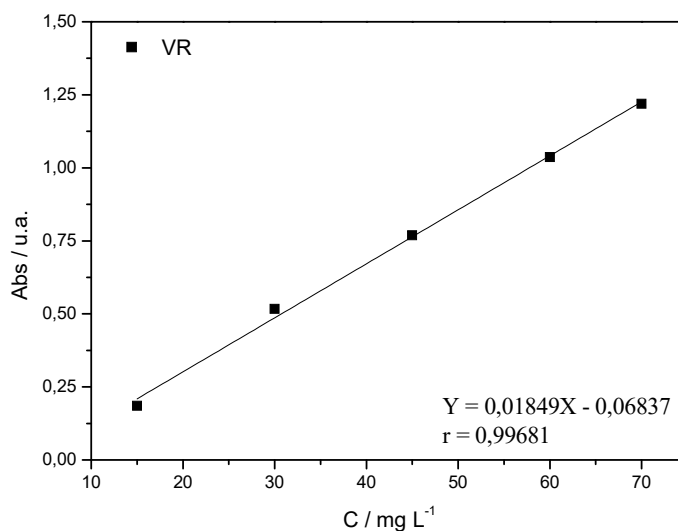


Figura 34. Curva analítica do estudo de cinética para determinação do corante VR na adsorção em SKU.

Foi verificado no estudo de cinética para o corante VR (Figura 35) e LD (Figura 36) comportamentos semelhantes, pois ambos alcançaram um equilíbrio após a agitação manual de 10 minutos, com pouca variação na quantidade adsorvida com o decorrer do tempo para todos os três tipos de MWCNT testados.

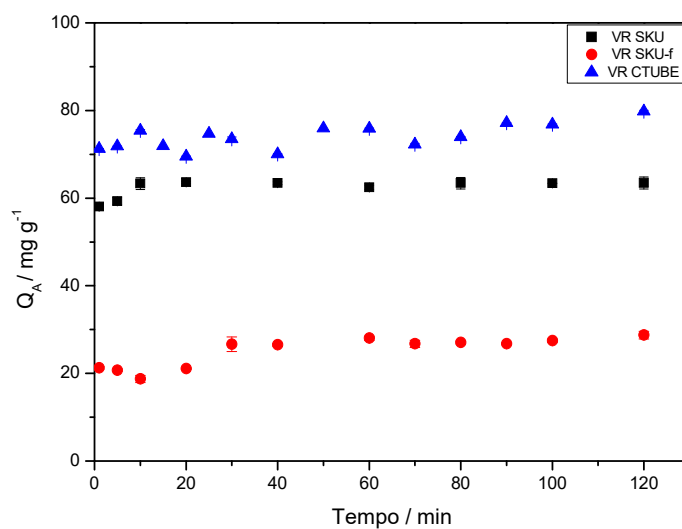


Figura 35. Cinética de adsorção do corante VR em MWCNT SKU, SKU-f e CTUBE.

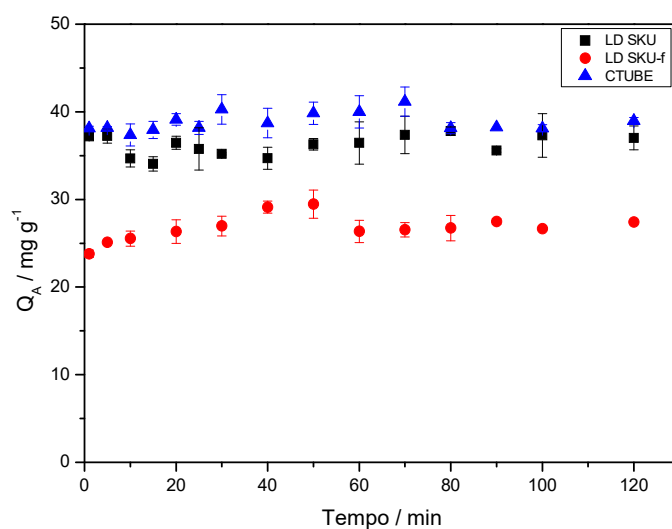


Figura 36. Cinética de adsorção do corante LD pelos MWCNT SKU, SKU-f e CTUBE.

Os estudos mostraram que os valores de pH otimizados e nas concentrações testadas dos corantes, a cinética de adsorção ocorreu de forma rápida. Este aspecto é positivo do ponto de vista de aplicação do método para a remoção de corantes a partir de matrizes aquosas. O equilíbrio foi atingido somente com a agitação manual, indicando a agilidade que ocorre o processo de transferência do corante da solução para a superfície do MWCNT.

Este efeito na cinética de adsorção dos corantes VR e LD pode ser atribuído as propriedades de textura dos MWCNT. Isto se deve ao fato de os agregados de poros poderem se expandir, aumentando o seu volume, quando imersos em solução aquosa de corantes^{23; 62}.

Praticamente não foi possível distinguir o momento onde ocorreu a desaceleração da adsorção, pois esta ocorreu rapidamente. Desta forma, se presume que o número de sítios na superfície dos MWCNT disponíveis foi relativamente alto¹⁰⁸. Além disso, o aspecto simples e contínuo da cinética de adsorção se direcionando a saturação, induz que ocorreu uma cobertura em monocamada nas superfícies dos MWCNT pelas moléculas dos corantes VR e LD¹⁰⁸.

Vale ressaltar que, devido à rápida cinética de adsorção destes corantes em MWCNT, não foi possível realizar nenhum tipo de ajuste matemático para estimar parâmetros cinéticos, como a ordem do processo de adsorção. Para isso é necessário que se descreva o momento do processo de adsorção, no qual ainda não foi atingido o equilíbrio, o que parece inviável do ponto de vista prático por se tratar de pequenos intervalos de tempo.

As quantidades adsorvidas encontradas no equilíbrio do estudo de cinética a partir de uma solução de 70,0 mg L⁻¹ de VR e 30,0 mg L⁻¹ do LD no melhor pH ajustado e no tempo de 120 minutos são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Quantidades adsorvidas após 120 min de contato entre corantes e MWCNT a 25°C.

| Corante | MWCNT | Tempo (min) | Quantidade adsorvida (mg g ⁻¹) |
|---------|-------|-------------|--|
| VR | SKU | 120 | 63,46 |
| | SKU-f | 120 | 27,41 |
| | CTUBE | 120 | 79,80 |
| LD | SKU | 120 | 37,01 |
| | SKU-f | 120 | 28,71 |
| | CTUBE | 120 | 38,96 |

4.2.1.3 Isotermas de adsorção

Sob as condições experimentais otimizadas, as isotermas de adsorção foram determinadas. Assim, na construção das isotermas foram utilizados os valores de pH adequado para cada par de corante e MWCNT. Além disso, foi mantida a massa de MWCNT de 15,00 mg, temperatura de 25°C e o tempo de equilíbrio de 18 horas, o qual foi escolhido de acordo com a rotina de trabalho no laboratório.

O formato das curvas de isotermas de adsorção obtidas para os corantes VR (Figura 37) e LD (Figura 38), côncava para baixo, é típico de processos favoráveis, ocorrendo em isoterma do tipo I, indicando que houve saturação da superfície do MWCNT com formação de monocamada de adsorvato.

De um modo geral é perceptível nas isotermas a existência da tendência de formação de um platô, que indica que os sítios de adsorção foram ocupados e saturados energeticamente.

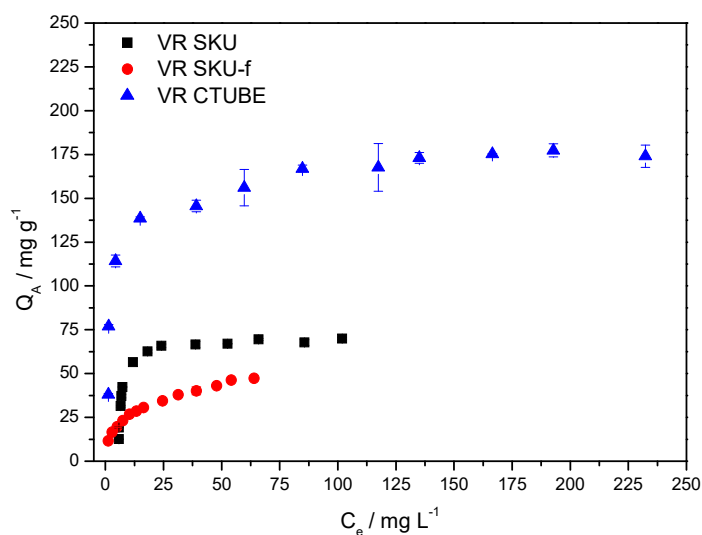


Figura 37. Isotermas de adsorção do corante VR nos MWCNT CTUBE, SKU e SKU-f.

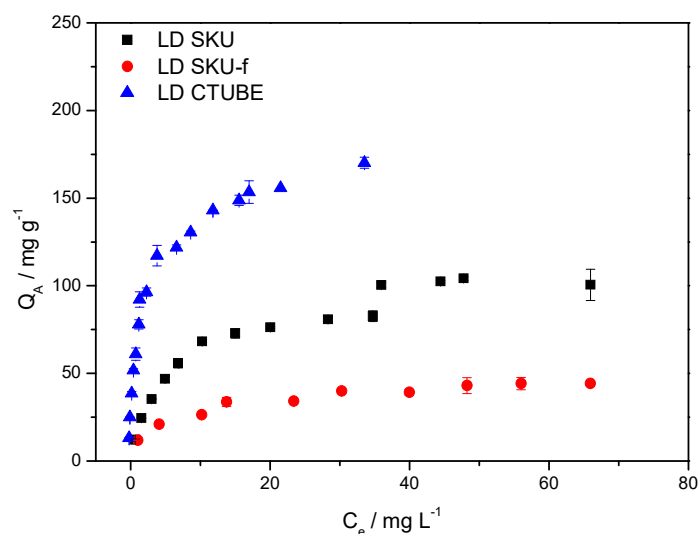


Figura 38. Isotermas de adsorção do corante LD nos MWCNT CTUBE, SKU e SKU-f.

Na Tabela 11 estão descritas as quantidades máximas adsorvidas, após 18 horas, a 25°C, na maior concentração utilizada (último ponto da isoterma) de cada corante. Assim como a tendência já observada nos estudos de efeito de pH e cinética, nota-se que o adsorvente CTUBE apresenta maior capacidade de adsorção para ambos os corantes.

Tabela 11. Quantidades adsorvidas da maior concentração inicial (C_o) dos corantes da isoterma de adsorção a 25°C.

| Corante | MWCNT | $C_{inicial}$ (mg L ⁻¹) | Quantidade adsorvida (mg g ⁻¹) |
|---------|-------|-------------------------------------|--|
| VR | SKU | 150,00 | 69,92 |
| | SKU-f | 100,00 | 35,50 |
| | CTUBE | 600,00 | 204,58 |
| LD | SKU | 152,00 | 100,50 |
| | SKU-f | 100,00 | 44,18 |
| | CTUBE | 160,00 | 170,17 |

Nos seis estudos realizados para obtenção das isotermas de adsorção foram construídas curvas de calibração na faixa de 0-70 mg L⁻¹ para o VR e 0-30 mg L⁻¹ para o LD. A Figura 39 apresenta a curva de calibração obtida no estudo de isoterma de adsorção do corante LD em MWCNT CTUBE, com $r = 0,99831$.

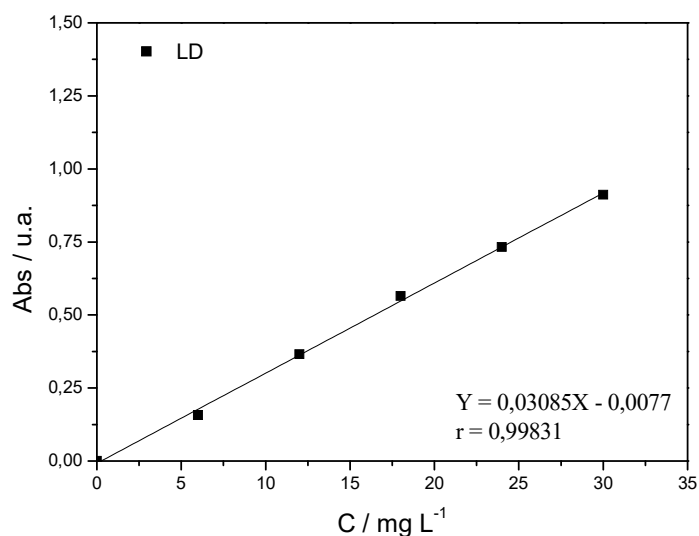


Figura 39. Curva analítica do estudo da isoterma de adsorção para a determinação do corante LD em CTUBE

A partir das isotermas de adsorção obtidas experimentalmente foram testados os modelos de Langmuir e Freundlich. Nas figuras das isotermas estão representada a quantidade adsorvida (Q_A) em (mg g^{-1}) versus concentração do corante em equilíbrio (C_e) em (mg L^{-1}). Estes gráficos também representam o modelo de Langmuir linearizado, no qual se tem C_e/Q_A (g L^{-1}) versus C_e (mg L^{-1}), mostrando a faixa escolhida na qual foi realizado o ajuste em cada isoterma para os dois corantes e os três MWCNT.

A Figura 40 apresenta a isoterma obtida experimentalmente através da adsorção do corante LD em CTUBE, ajustando o modelo de Langmuir. O coeficiente de correlação linear (r) obtido a partir deste ajuste foi igual a 0,99455, o que mostra que o processo de adsorção estudado pode ser descrito pelo modelo de Langmuir, obedecendo as premissas de: (i) adsorção em monocamada; (ii) energia envolvida da interação corante/MWCNT homogênea em todos os sítios; e (iii) inexistência de interação entre os sítios de adsorção.

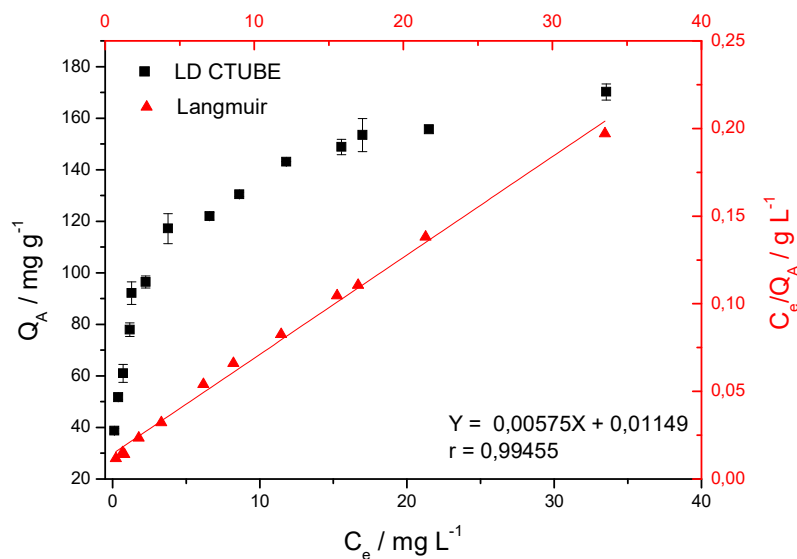


Figura 40. Isoterma experimental resultante para a adsorção do corante LD em CTUBE e o ajuste de Langmuir realizado.

Além do ajuste da isoterma pelo modelo de Langmuir, foi realizado o ajuste de Freundlich. Para tanto, foi mantida a mesma faixa de C_e selecionada e, posteriormente foi calculado o $\ln C_e$ (mg L^{-1}) e o $\ln Q_A$ (mg g^{-1}) correspondente, conforme mostrado na Figura 41, para o corante LD. É possível observar um coeficiente de correlação de $r = 0,94617$, o que corrobora com o fato de o modelo de Langmuir explicar melhor o processo de adsorção, quando comparado ao Freundlich. Todos os demais ajustes das isotermas de adsorção são apresentadas no Anexo III deste trabalho.

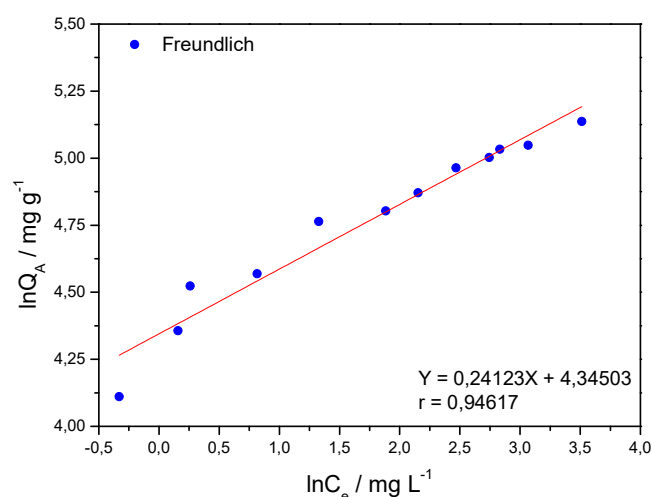


Figura 41. Ajuste de Freundlich obtido a partir da adsorção do corante LD em CTUBE.

Para fins de exemplificação, a Figura 42 apresenta um ensaio de adsorção do corante LD em CTUBE. Visualmente é possível notar a alta eficiência deste adsorvente no processo de descoloração de soluções aquosas, o que evidencia sua potencialidade para a aplicação na remoção de corantes a partir de efluentes têxteis.

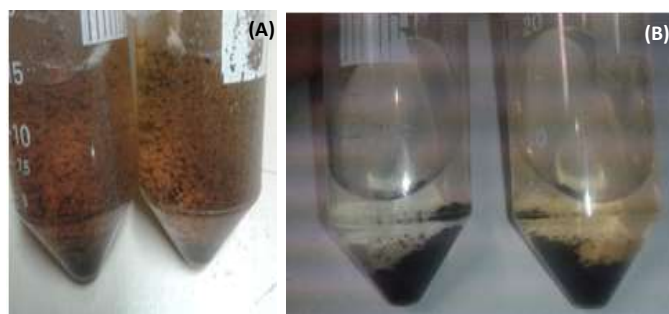


Figura 42. Ensaio de adsorção do corante LD em CTUBE: (A) duplicata do último ponto da isoterma antes da adsorção; (B) primeiro e último ponto da isoterma após ocorrer adsorção.

A partir de todas as isotermas obtidas e de seus respectivos ajustes, foi possível a determinação de parâmetros termodinâmicos importantes. O modelo de Langmuir fornece os parâmetros de constante de Langmuir (K_L) e a quantidade máxima adsorvida no equilíbrio (Q_{\max}), a partir dos quais é possível calcular a constante de afinidade (b).

Com a maior concentração inicial dos corantes C_0 (Tabela 11) foi calculado o fator de separação ou parâmetro de equilíbrio (R_L).

Na tabela 12 estão descritos os parâmetros calculados pelos modelos de Langmuir e Freundlich das isothermas de adsorção do corante VR empregando diferentes tipos de MWCNT.

Tabela 12. Parâmetros da isoterma de adsorção do corante VR em diferentes MWCNT.

| CORANTE | MWCNT | | |
|---|----------|---------|----------|
| | VR | SKU | SKU-f |
| Isoterma experimental | | | |
| Q_{max} (mg g ⁻¹) | 69,92 | 35,50 | 204,58 |
| Langmuir | | | |
| Q_{max} (mg g ⁻¹) | 71,0732 | 48,0769 | 199,2032 |
| K_L (L mg ⁻¹) | 0,3843 | 0,0387 | 0,0669 |
| R^2 | 0,9981 | 0,9598 | 0,9851 |
| b | 0,0054 | 0,0021 | 0,0003 |
| R_L | 0,0359 | 0,2085 | 0,0681 |
| F_{error} | 0,3486 | 1,2341 | 3,7926 |
| Freundlich | | | |
| K_F (mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/n_F}) | 48,5794 | 4,2186 | 64,5719 |
| n_F | 12,2865 | 1,9062 | 5,1756 |
| R^2 | 0,5932 | 0,9898 | 0,6568 |
| Q_{max} (mg g ⁻¹) | 70,77463 | 93,8482 | 88,713 |
| F_{error} | 0,25856 | 17,5931 | 26,5823 |

A tabela 13 apresenta os parâmetros calculados pelos modelos de Langmuir e Freundlich das isothermas de adsorção do corante LD empregando diferentes MWCNT.

Tabela 13. Parâmetros da isoterma de adsorção do corante LD em diferentes MWCNT.

| CORANTE | MWCNT | | |
|---|----------|---------|----------|
| | LD | SKU | SKU-f |
| Isoterma experimental | | | |
| Q_{\max} (mg g ⁻¹) | 100,50 | 44,17 | 170,17 |
| Langmuir | | | |
| Q_{\max} (mg g ⁻¹) | 111,9821 | 47,8240 | 173,9130 |
| K_L (L mg ⁻¹) | 0,1429 | 0,1607 | 0,5004 |
| R^2 | 0,9671 | 0,9828 | 0,9891 |
| b | 0,00128 | 0,0034 | 0,0029 |
| R_L | 0,0651 | 0,1235 | 0,0116 |
| F_{error} | 3,1845 | 1,2897 | 0,9999 |
| Freundlich | | | |
| K_F (mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/n_F}) | 20,2536 | 12,7645 | 77,0944 |
| n_F | 2,3074 | 3,1732 | 4,1454 |
| R^2 | 0,8827 | 0,9392 | 0,8952 |
| Q_A | 124,4164 | 47,7776 | 179,8904 |
| F_{error} | 6,6331 | 1,2733 | 2,5975 |

A equação linearizada de Langmuir, é representada graficamente por C_e/Q_A em função de C_e , onde $1/(K_L Q_{\max})$ corresponde ao coeficiente linear e inclinação $1/Q_{\max}$ corresponde ao coeficiente angular.

Na isoterma experimental para o corante VR foram obtidos as quantidades máximas adsorvidas de 69,92 mg g⁻¹ em SKU, 35,50 mg g⁻¹ em SKU-f e 204,58 mg g⁻¹ em CTUBE. Estas quantidades máximas adsorvidas (Q_{\max}) experimentalmente são próximas aos valores máximos idealizados pelo modelo de Langmuir, sendo de 71,0732 mg g⁻¹ em SKU e 199,20 mg g⁻¹ em CTUBE. Semelhantemente para o corante LD a adsorção experimental nos três tipos de MWCNT forneceu Q_{\max} próximos aos valores idealizados pelos modelos teóricos de Langmuir e Freundlich linearizados.

Os maiores valores de Q_{\max} foram 199,2032 e 173,9130 mg g⁻¹, respectivamente para os corantes VR e LD em CTUBE. Estes valores indicam que os MWCNT comerciais

são bons adsorventes para a remoção de corantes aniônicos. Contudo, como em SKU-f, a QA é relativamente menor, o nanotubo funcionalizado foi considerado o pior adsorvente testado para a adsorção de corantes aniônicos reativos e diretos.

A comparação entre os coeficientes de correlação (R^2) dos dois modelos ajustados foi feita para uma análise rápida das isothermas levantadas. Por este parâmetro, o processo de adsorção foi melhor descrito pelo modelo de Langmuir, pois as isothermas testadas nos corantes aniônicos (VR e LD) nas amostras de MWCNT comerciais e funcionalizado foram melhor ajustadas. Este modelo indica que a adsorção ocorreu de forma localizada, homogênea e em monocamada por adsorção química.

No modelo de Langmuir b é a constante relativa a energia livre de adsorção que correlaciona o recobrimento da superfície do adsorvente pelas moléculas do adsorvato de acordo com a afinidade entre eles, sendo conhecida também como constante de afinidade. Os valores encontrados de b para o ajuste das isothermas de adsorção dos corantes VR e LD nos diferentes MWCNT de acordo com Langmuir é bem inferior a 1. Este parâmetro indica que a superfície dos nanotubos não foi altamente recoberta por moléculas do adsorvato⁴⁴, o que possivelmente favoreceu a adsorção química em monocamada.

A partir da constante de equilíbrio de Langmuir (K_L) foi calculado o fator de separação (R_L), pelo qual a natureza favorável da adsorção dos corantes VR e LD em MWCNT foi comprovada, pois todos os valores de R_L encontrados nas isothermas ajustadas ao modelo de Langmuir estão entre $0 < R_L < 1$.

O ajuste de Freundlich apresentou uma correlação (R^2) não satisfatória praticamente para todas as isothermas, porém os resultados corroboram com o esperado, visto que o modelo de Freundlich considera possível a formação de mais de uma camada de adsorção. Como este modelo pressupõe que o adsorvente seja heterogêneo e que uma

distribuição exponencial caracteriza os sítios de adsorção, a isoterma teórica é oposta ao pressuposto pelo modelo de Langmuir.

Outro aspecto relevante ao modelo de Freundlich não ser tão facilmente ajustado, está relacionado a faixa restrita de concentração no qual se tem um bom ajuste⁴¹. Este modelo teórico de isoterma, somente é executável abaixo da concentração de saturação, porém o modelo não prevê a saturação do adsorvente, permitindo a existência de uma cobertura superficial infinita¹⁰⁹. Tendo em vista, a solubilidade das moléculas em solução, acima da concentração na qual se tem a saturação, o fenômeno de adsorção pode concorrer com a condensação ou cristalização por não ser significativo nesta condição⁴¹;

Neste contexto, é válido salientar que estes coeficientes de isotermas foram produzido a partir de uma grande quantidade de pontos²⁹, e que estes pontos foram dispostos em concentrações iniciais dos corantes praticamente espaçadas uniformemente e que o mesmo universo de concentração de equilíbrio (C_e) foram analisados para os dois modelos. Assim, temos que os piores ajustes encontrados para o modelo de Freundlich não podem ser atribuídos ao modo da construção da isoterma, número de pontos analisados ou ainda saturação das soluções.

De acordo com os valores calculados do parâmetro (n_F) do modelo de Freundlich, foi possível comprovar que as isotermas testadas apresentaram n_F no intervalo de 1 a 10, mostrando-se favoráveis. Os valores encontrados para a capacidade de adsorção (K_F) corroboram a superioridade do CTUBE frente aos outros MWCNT.

Também foi avaliada a função objetiva (F_{error}) (Equação 15) que fornece a diferença entre a quantidade de corante adsorvida pelos modelos de Freundlich e Langmuir, e as quantidades medidas experimentalmente. A equação de F_{error} é obtida por:

$$F_{\text{error}} = \sqrt{\sum_i^n (Q_{A\text{exp}} - Q_{A\text{mod}})^2 \left(\frac{1}{n_p - p} \right)} \quad (\text{Eq.15})$$

Onde na equação, $Q_{A\text{mod}}$ representa a capacidade de adsorção do adsorvato pelo modelo, $Q_{A\text{exp}}$ é a capacidade de adsorção experimental, p é o número de parâmetros do modelo e n_p é o número de pontos experimentais realizados.

A função F_{error} confirma novamente que o modelo de Langmuir se ajustou melhor aos dados experimentais, visto que este modelo apresentou os menores valores de F_{error} , mostrando que o $Q_{A\text{mod}}$ é próximo do $Q_{A\text{exp}}$ nas isotermas de VR em SKU-f e CTUBE e LD em SKU e CTUBE. Os valores encontrados nas isotermas de VR em SKU e LD em SKU-f para os dois modelos são próximos, pois o $Q_{A\text{mod}}$ de ambos são próximos ao $Q_{A\text{exp}}$, porém pelo ajuste R^2 sabe que o modelo de Freundlich não se adaptou bem ao ajuste.

Assim, a partir dos resultados obtidos dos estudos de adsorção com os corantes VR e LD, os nanotubos comerciais SKU e CTUBE apresentaram maior potencial adsorvente e, portanto, foram selecionados para avaliação da amostra real de efluente têxtil.

4.2.2 Avaliação dos parâmetros da adsorção do efluente têxtil

Para avaliar a eficiência das amostras de MWCNT na remoção de corantes, a metodologia foi aplicada a uma amostra real de efluente têxtil, com uma alta carga de corantes. Nos estudos que se seguem, o parâmetro experimental utilizado para avaliar esta eficiência foi a taxa de descoloração (TD), a qual é comumente determinada para este propósito.

Os espectros de absorção molecular UV-Vis do efluente, ajustado às condições do estudo a ser realizado, foram registrados na faixa de 200-800 nm, com a banda de absorção máxima em torno de 500 nm.

4.2.2.1 Efeito do pH

O estudo do efeito do pH no efluente têxtil é similar aos realizados com os corantes estudados separadamente. Foi verificado que o pH inicial foi de 5,6 no efluente têxtil analisado, mas é válido evidenciar que os efluentes têxteis podem possuir pH básico.

A partir da Figura 43, nota-se que a partir da análise de descoloração do efluente feita em duplicata, foi observado a tendência de uma maior descoloração em pH ácido, com decréscimo da remoção de cor com o aumento do pH.

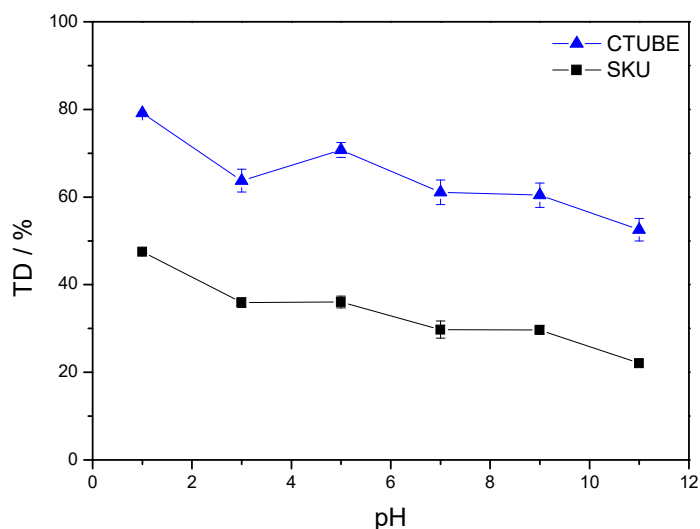


Figura 43. O efeito do pH na descoloração do efluente têxtil em MWCNT comerciais.

Visualmente, a eficiência do MWCNT na remoção de cor, em diferentes valores de pH, foi evidente, conforme pode ser observado na Figura 44, que apresenta os ensaios de descoloração para o CTUBE. Além disso, a melhor condição encontrada foi em pH 1,00 para ambos os tipos de MWCNT, no qual o CTUBE e SKU obtiveram uma taxa de

descoloração de 79,14% e 47,49%, respectivamente. Desta forma, o pH 1 foi selecionado para ser utilizados nos estudos de cinética, simulação da isoterma de descoloração e estudo da influência da massa.

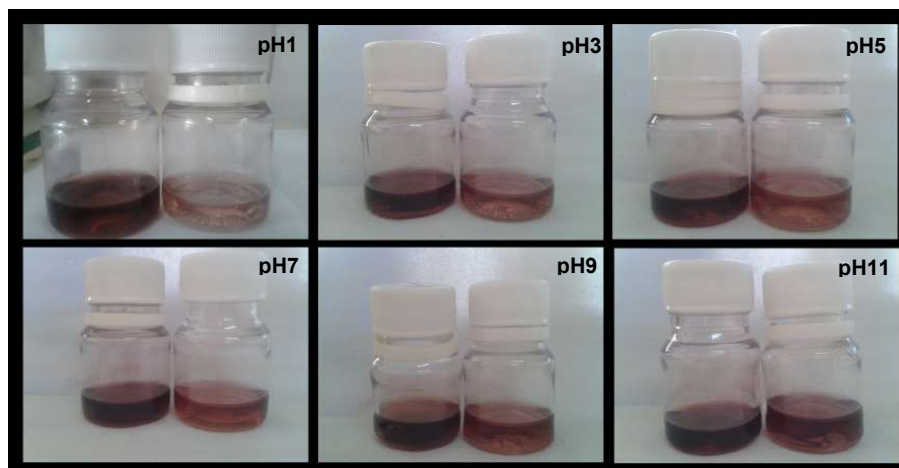


Figura 44. A influência do pH na descoloração do efluente têxtil em CTUBE.

4.2.1.2 Cinética de adsorção

Assim, como nos resultados encontrados nos estudos de adsorção dos corantes, a amostra real de efluente têxtil demonstrou também ter uma cinética rápida de adsorção (Figura 45). Este fato possivelmente está associado às propriedades de texturas dos adsorventes (grande área superficial e distribuição de poros), como comentado neste trabalho nos estudos de cinética dos corantes VR e LD.

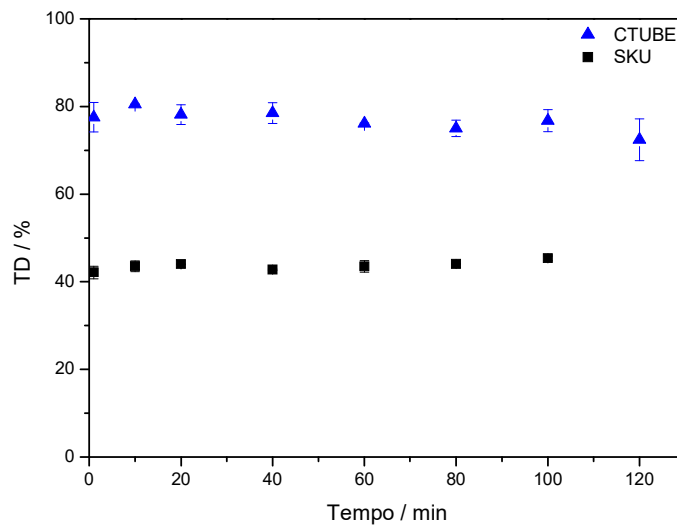


Figura 45. Cinética de descoloração da amostra real de efluente têxtil em MWCNT comerciais.

Com o estudo de cinética de adsorção em pH 1,00, foi possível obter taxas de descoloração de 76,88% e 43,61%, para o CTUBE e SKU, respectivamente. Estes resultados são coerentes com aqueles obtidos no estudo da influência de pH na descoloração do efluente (Figura 44). Esta rápida cinética observada na Figura 45, indica uma vantagem estratégica em termos de aplicação do MWCNT no tratamento de efluentes, pois viabiliza uma economia de tempo no processo de remoção de cor.

4.2.1.3 Simulação de isotermas de adsorção

No estudo de descoloração do efluente, isotermas de adsorção também foram determinadas. Todavia, como não se tem conhecido da composição do efluente, a variação na quantidade do adsorvato foi realizada através de diferentes diluições da amostra, sendo estas a coloração inicial (C_i) do efluente têxtil. Dessa forma, não foi possível determinar a quantidade máxima adsorvida, mas sim, a taxa de descoloração. Os resultados estão apresentados na Figura 46.

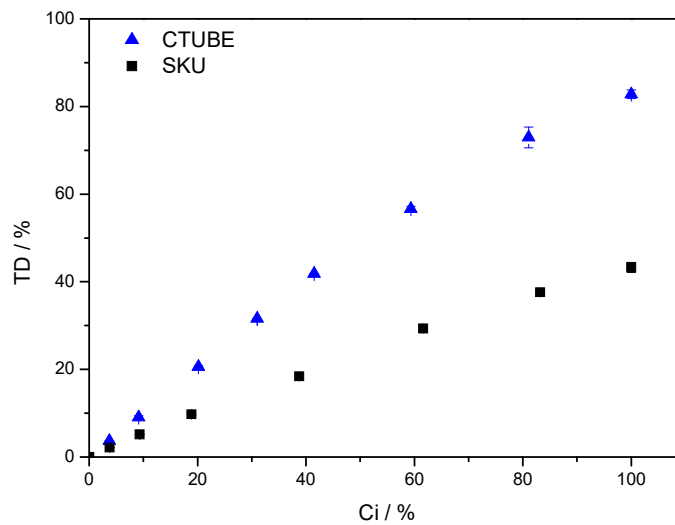


Figura 46. Simulação de isotermas de adsorção para o efluente têxtil em MWCNT CTUBE e SKU.

É possível verificar para os parâmetros analisados que a adsorção é fortemente dependente da coloração inicial (concentração) do efluente têxtil e das propriedades de texturas dos MWCNT. Após todos os pontos atingirem o equilíbrio, as taxas de descoloração na quais ocorrem a saturação dos MWCNT foram distintas. O perfil da curva formado indica possivelmente que o aumento da concentração inicial do efluente aumentou a taxa de descoloração, pois possivelmente não havia ocorrido a saturação dos poros. Contudo, uma taxa de descoloração de 82,80 % foi atribuída ao CTUBE e 43,27% ao SKU nas amostras sem diluição, semelhante ao valor máximo encontrado nos outros estudos.

A maior taxa de descoloração do adsorvente CTUBE pode ser constatada visualmente, através da Figura 47. Os ensaios de efluente centrifugado (B) após o tratamento com o MWCNT CTUBE (C) apresentaram um decréscimo de cor significativamente maior que àqueles tratados com o adsorvente SKU.

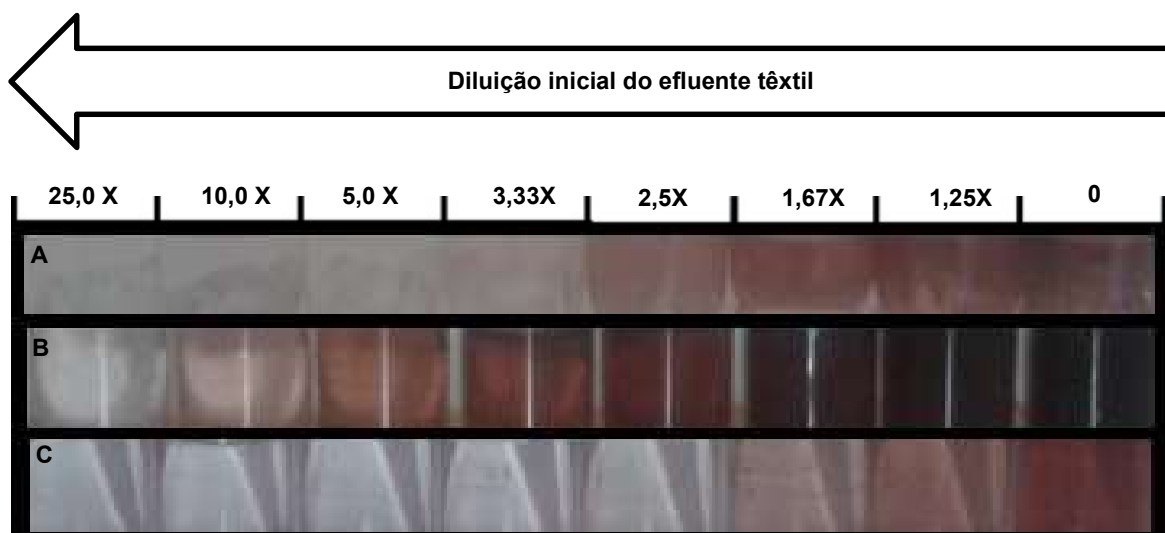


Figura 47. Ensaios das isotermas de adsorção para o efluente têxtil em diferentes diluições: (A) SKU-Efluente; (B) Efluente inicial; (C) CTUBE-Efluente.

4.2.1.4 O efeito de variação de massa do adsorvente

A influência da massa de adsorvente sobre a descoloração do efluente também foi avaliada, com o objetivo de determinar a quantidade mínima de adsorvente para que se obtenha uma taxa de descoloração máxima. Foram investigadas diferentes proporções do MWCNT na faixa de 7,5 a 19,5 mg para o volume de 10,0 mL de efluente têxtil, conforme apresentado na Figura 48.

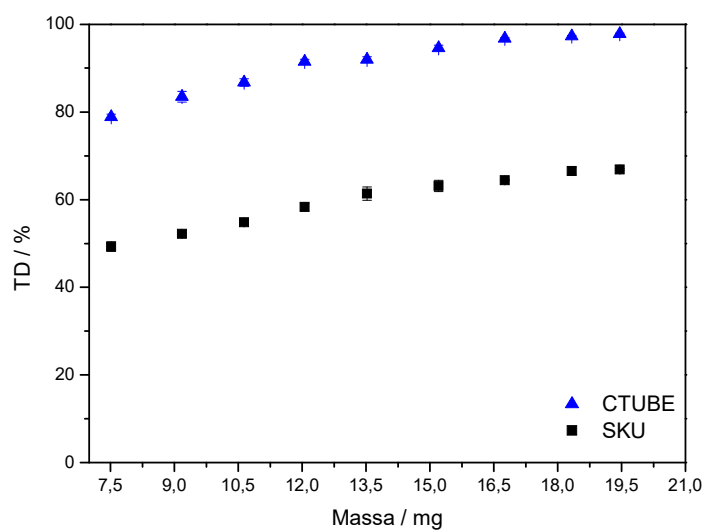


Figura 48. Influência da massa de adsorvente sobre a descoloração do efluente.

A taxa de descoloração aumentou com o acréscimo na massa para ambos MWCNT. O valor obtido de TD referente à massa de 7,5 mg de MWCNT é condizente com os estudos anteriores, obtendo 78,90% com o CTUBE e 49,30% com o SKU. Os melhores resultados foram obtidos para 19,5 mg dos MWCNT, onde o CTUBE e SKU apresentaram 97,81% e 66,91% de descoloração, respectivamente.

O efeito avaliado neste estudo também pode ser identificado visualmente, através da Figura 49, que apresenta os ensaios realizados com o aumento de massa dos adsorventes SKU (A) e CTUBE (B).

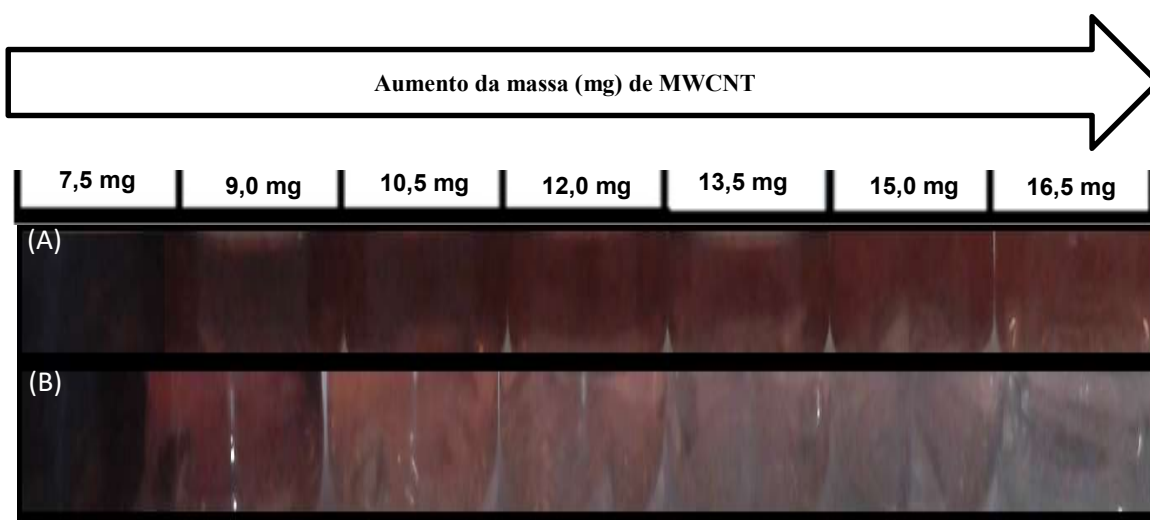


Figura 49. Descoloração do efluente pelo aumento de massa de MWCNT: (A) SKU e (B) CTUBE.

4.2.3 Comparação dos resultados com a literatura

Na literatura estão descritos poucos estudos que utilizaram corantes reativos e diretos como adsorvatos e MWCNT como adsorventes para comparação da capacidade de adsorção. Assim, é viável também comparar o processo de adsorção de diferentes adsorventes ou mesmo diferentes técnicas de remoção ou degradação de corantes têxteis. A Tabela 14 apresenta a comparação entre as quantidades adsorvida (Q_A) dos corantes deste trabalho com outros propostos na literatura, empregando diferentes adsorventes. A

Tabela 15 apresenta a comparação entre as taxas de descoloração obtidas neste trabalho com outros propostos na literatura.

Tabela 14. Comparação entre os resultados de capacidade de adsorção deste trabalho com adsorventes descritos na literatura.

| Adsorvente | Corante | Q_A (mg g⁻¹) | Ref. |
|------------------------------------|---|--|---------------|
| MWCNT | VR e LD | 204,58 e 170,17 | Este trabalho |
| MWCNT | Azul de Metileno | 132,6 | 5 |
| CNF ^a e MWCNT | Laranja aniônico II | 66,12 e 77,83 | 5 |
| MWCNT | Azul Reativo 4 e Vermelho Ácido 183 | 69 e 45 | 58 |
| MWCNT e PAC ^b | Vermelho Reativo M-2BE | 335,7 e 260,7 | 59 |
| MWCNT | Vermelho do Congo | 140,1 | 67 |
| MWCNT | Verde Reativo HE4BD | 151,9 | 67 |
| MWCNT | Amarelo Reativo MR | 141,6 | 67 |
| MWCNT e PAC ^b | Azul Direto 53 | 409,4 e 135,2 | 96 |
| MWCNT | Amarelo Direto 86 e Vermelho Direto 224 | 56,2 e 61,3 | 97 |
| Escama de Peixe | Azul Reativo 5G | 241,20 | 28 |
| CA ^c de casca de Pinhão | Vermelho Reativo 120 | 275,0 | 110 |
| Casca de Cupuaçu | Vermelho Reativo 194 | 64,1 | 111 |
| Casca de Cupuaçu | Azul Direto 53 | 37,5 | 111 |
| SA ^d | Preto Reativo 5 | 322,58 | 112 |
| Bagaço de cana | Vermelho do Congo | 38,2 | 113 |

^a CNF: nanofibras de carbono; ^b PAC: Carvão ativado em pó; ^c CA: Carvão ativado; ^d SA: sílica ativada

Tabela 15. Resultados de taxa de descoloração do trabalho proposto e métodos descritos na literatura.

| Método | Corante | TD (%) | Ref. |
|---|---|---------------|---------------|
| Adsorção em MWCNT | Efluente Têxtil | 97,81 e 66,91 | Este Trabalho |
| Adsorção em Argila cerâmica | Efluente Têxtil Sintético | 97 | 114 |
| Adsorção em MWCNT | Efluente Têxtil Sintético | 99,8 | 23 |
| Adsorção em CA | Efluente Têxtil Sintético | 90,8 | 23 |
| SAB ^a | Efluente têxtil | 96,5 a 97,95 | 11 |
| Adsorção em magnetita tratada com acetona | Vermelho do Congo | 92 | 115 |
| Adsorção em CA ^b e em CA em meio ácido | Vermelho Reativo 194 | 88 e 98 | 116 |
| Adsorção em PAAm-FAC ^c | Vermelho direto 80 | 95 | 117 |
| Eletrocoagulação | Preto Ácido 1, Azul Reativo 4 e Amarelo de Eosina | 23 a 35 | 118 |
| Eletrocoagulação | Laranja reativo 84 | 91,2 | 119 |
| Radiação Gama | Vermelho Reativo 120 | 78 | 120 |

^a SAB: Sistema Aquoso Bifásico; ^b CA: Carvão ativado; ^c PAAm-FAC: poliacrilamida / hidrogel de carbono ativado

Por uma análise global dos resultados apresentados neste trabalho, e comparando a literatura com a capacidade de adsorção dos corantes VR e LD e a descoloração do efluente têxtil empregando a adsorção em MWCNT, é possível afirmar que a metodologia deste trabalho é bastante eficiente, especialmente frente aos resultados obtidos em outros trabalhos já descritos. Vale ressaltar que neste trabalho não foram utilizados agentes químicos auxiliares para melhorar a adsorção dos adsorvatos frente aos MWCNT. Além disso, vale destacar que além da alta taxa de descoloração dos efluentes têxteis, outra vantagem da metodologia proposta é a facilidade de se adequar o MWCNT como adsorvente em processos industriais em grande escala, visto que a adsorção já é uma técnica amplamente utilizada.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram avaliadas diferentes amostras de MWCNT comerciais e funcionalizada em laboratório. A partir da análise termogravimétrica foi observado que houve funcionalização, no qual a perda de massa obtida para o SKU-f foi de 7,0% na faixa de temperatura de 120 a 400 °C. Os nanotubos comerciais CTUBE e SKU não apresentam oxidados, sendo obtidas as perdas de massa em torno de 0,5% e 0,4%, respectivamente, para a mesma faixa de temperatura.

A espectroscopia de espalhamento Raman indicou que os nanotubos comerciais SKU e CTUBE apresentaram a mesma proporção das bandas D e G. No SKU-f foi evidente que a banda D, devido a oxidação causada pelo ataque ácido, foi mais intensa quando comparada a banda G, associada à ordenação dos átomos de carbono, confirmando a funcionalização.

Os MWCNT demonstraram propriedades de textura interessantes para o emprego em adsorção. Com o modelo BET foi possível obter os valores de área superficial específica de 309, 133 e 137 m² g⁻¹ para os MWCNT CTUBE, SKU e SKU-f, respectivamente. A distribuição de poros revelou que os MWCNT apresentaram uma larga distribuição de mesoporos. A funcionalização confereu ao SKU-f uma maior distribuição de poros, interstícios e cavidades, aumentando a capacidade de retenção de partículas gasosas por adsorção em relação ao SKU.

Através das micrografias obtidas por MET foi possível observar os agregados de poros e a possível presença de catalisadores metálicos remanescentes do processo de síntese. A funcionalização foi verificada pelo surgimento da oxidação do material.

Foi desenvolvido um método a partir da adsorção dos corantes têxteis aniônicos, Vermelho Reativo 195 (VR) e Laranja Direto 39 (LD), utilizando como adsorvente os

MWCNT a fim de se obter uma abordagem mais eficiente, rápida e ambientalmente segura.

As melhores condições de adsorção para os corantes VR e LD foram estabelecidas pelo estudo do pH e tempo de contato (cinética) com os diferentes MWCNT analisados. Pelo efeito do pH, percebeu-se que os corantes aniônicos VR e LD interagiram mais efetivamente com todos os tipos de MWCNT utilizados em pH ácido. Os estudos de cinética revelaram que os processos adsorptivos ocorreram de forma rápida, simples, contínua e eficiente. Além disso, as interações eletrostáticas entre os corantes aniônicos e os nanotubos afetam a quantidade adsorvida dos corantes aniônicos.

A amostra de MWCNT funcionalizada (SKU-f) apresentou uma menor interação com os corantes aniônicos quando comparado aos MWCNT comerciais, o que proporcionou uma menor quantidade do corante adsorvida neste adsorvente. Desta forma, foi constatado que a modificação química dos MWCNT por ataque ácido de HNO₃ e H₂SO₄, nas condições descritas neste trabalho, não foi favorável a adsorção dos corantes aniônicos VR e LD.

Os melhores ajustes das isotermas experimentais foram conseguidos pelo modelo de Langmuir. As capacidades máximas de adsorção foram de 199,20 mg g⁻¹ do VR e 173,91 mg g⁻¹ do LD, ambas em CTUBE. Desta forma, o bom ajuste ao modelo de Langmuir induz que a adsorção ocorreu de forma homogênea e em monocamada.

No emprego do método à amostra real de efluente têxtil, as propriedades avaliadas de pH, cinética e isoterma foram compatíveis aos resultados encontrados nos estudos isolados dos corantes VR e LD. Foi possível alcançar uma taxa de descoloração de 97,81% da amostra real de efluente têxtil utilizando somente MWCNT.

De uma maneira geral, o método apresentado para a remoção dos corantes VR e LD a partir de soluções aquosas se mostrou uma alternativa promissora para o tratamento

de efluentes têxteis empregando MWCNT. Além disso, os resultados apontam para uma perspectiva de emprego de MWCNT na descoloração de efluentes em larga escala. Estudos posteriores de construção/escalonamento deste sistema ainda serão realizados.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ Passos, P. N. C. D., A Conferência de Estocolmo como ponto de partida para a proteção internacional do meio ambiente. *Revista Direitos Fundamentais & Democracia*, v.6, 2009, p. 1- 25.
- ² Fujita, R. M. L.; Jorente, M. J., A indústria têxtil no Brasil: uma perspectiva histórica e cultural. *ModaPalavra e-periódico*, v.8 (15), 2015, p. 153-174.
- ³ Khandegar, V.; Saroha, A. K., Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent - A review. *Journal of Environmental Management*, v. 128, 2013, p. 949-963.
- ⁴ Robinson, T.; McMullan, G.; Marchant, R.; Nigam, P., Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, v. 77 (3), 2001, p. 247-255.
- ⁵ Gupta, V. K.; Kumar, R.; Nayak, A.; Saleh, T. A.; Barakat, M. A., Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 193, 2013, p. 24-34.
- ⁶ Souza, A. F.; Rosado, F. R., Microrganismos a serviço da descontaminação ambiental. *Química Têxtil*, n. 100, 2010, p. 50-58.
- ⁷ Kunz, A.; Peralta-Zamora, P., Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, v. 25 (1), 2002, p. 78-82.
- ⁸ Guaratini, C. C. I.; Zanoni, M.V.B., Corantes Têxteis. *Química Nova*, v. 23, 2000, p. 71-78.
- ⁹ Pavan, F. A.; Dias, S. L. P.; Lima, E. C.; Benvenutti, E. V., Removal of Congo red from aqueous solution by anilinepropylsilica xerogel. *Dyes and Pigments*, v. 76 (1), 2008, p. 64-69.
- ¹⁰ KUMAR, K. V.; RAMAMURTHI, V.; SIVANESAN, S. Short communication: Biosorption of malachite green, a cationic dye onto *Pithophora* sp., a fresh water algae. *Dyes and Pigments*, 69, 102-107, 2006.
- ¹¹ Borges, G. A. Desenvolvimento de um método de extração ambientalmente seguro para a remoção de corantes têxteis empregando sistemas aquosos bifásicos. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014, p. 93.
- ¹² Baird, C.; Cann, M. Química Ambiental, Bookman, 4ª edição, Porto Alegre, 2011, p. 844.

- 13 Santos, K. A.; Ulson De Souza, A. A.; Guelli, U. D. S. Em busca de tratamentos efetivos e mais econômicos. *Química Têxtil*, n. 100, 2010, p.22-32.
- 14 Ahmed, N. S. E.; Shishtawy, R. M. E., As novas tecnologias no tingimento de fibras têxteis. *Química têxtil*, n. 104, 2011, p. 24-49.
- 15 Pacheco, A. S., A biotecnologia aplicada na depuração. *Química Têxtil*, n.102, 2011, p. 3-10.
- 16 Alcântara, M. R.; Daltin, D., A química do processamento têxtil. *Química Nova*, v. 19 (3), 1996, p. 320-330.
- 17 Peres, C. S.;Abrahão, A. J., Características e sistemas de águas residuais das indústrias têxteis. Uma primeira abordagem. *Química Têxtil*, 1998, p.22-39.
- 18 Oliveira, A. R. M. D.; Szczerbowski, D. Quinina: 470 anos de história, controvérsias e desenvolvimento. *Química Nova*, v. 32 (7), 2009, p. 1971-1974.
- 19 Shreve, R. N.; Brink Jr., J. A., Indústria de Processos Químicos. Guanabara Koogan S.A, 4ª edição, Rio de Janeiro, 1997, p. 638-675.
- 20 Peixoto, F.; Marinho, G.; Rodrigues, K. Corantes têxteis: uma revisão. *Holos*, ano 29, v.5, 2013, p. 98-106.
- 21 Gupta, V. K.; Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. *Journal of Environmental Management*, v. 90 (8) 2009, p. 2313-2342.
- 22 Vijayalakshmi, S. R.; Muthukumar, K., Biodegradation of malachite green by *Ochrobactrum* sp. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, v. 30 (2), 2014, p. 429-437.
- 23 Machado, F. M. Nanotubos de carbono como nanoadsorventes na remoção de corantes sintéticos de soluções aquosas: um estudo experimental e teórico. Tese de Doutorado. Pós graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012, p. 154.
- 24 Yagub, M. T.; Sen, T. K.; Afroze, S.; Ang, H. M., Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 209, 2014, p. 172-184
- 25 Khaled, A.; El Nemr, A.; Ei-Sikaily, A.; Abdelwahab, O., Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 165 (1-3), 2009, p. 100-110.
- 26 <http://www.worlddyevariety.com/mordant-dyes/mordant-brown-69.html>, acessado em 10/11/2015.

- 27 Barcellos, I. O.; Popenga, M. T. d. O.; Vieira, G. A.; Budag, N., Como driblar os efeitos do óleo lubrificante na malha de algodão. *Química Têxtil*, n. 100, 2010, p. 35.
- 28 Ribeiro, C.; Scheufele, F. B.; Espinoza-Quinones, F. R.; Modenes, A. N.; da Silva, M. G. C.; Vieira, M. G. A.; Borba, C. E., Characterization of *Oreochromis niloticus* fish scales and assessment of their potential on the adsorption of reactive blue 5G dye. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 482, 2015, p. 693-701.
- 29 Souza, N. K., Adsorção de corantes catiônicos e aniônicos em solução aquosa usando nanomateriais Bi-funcionalizados a partir do bagaço de cana-de-açúcar. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Ouro Preto, 2013, p. 135.
- 30 Roseira, A. N., O Índigo, uma molécula bastante interessante. *Química Têxtil*, n. 106, 2012, p. 32.
- 31 Nguyen, T. A.; Juang, R. S., Treatment of waters and wastewaters containing sulfur dyes: A review. *Chemical Engineering Journal*, v. 219, 2013, p. 109-117.
- 32 Carneiro, P. A.; Umbuzeiro, G. A.; Oliveira, D. P.; Zanoni, M. V. B., Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse effluent bearing disperse dyes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 174 (1-3), 2010, p. 694-699.
- 33 Rodrigues, J.; Araújo, M. D. C., Corantes naturais amazônicos: um estudo para aplicação em produtos têxteis. *Diálogos & Ciência*, 2013, p. 65-71.
- 34 <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>, acessado em 24/12/2015.
- 35 Gul, S.; Ozcan-Yildirim, O., Degradation of Reactive Red 194 and Reactive Yellow 145 azo dyes by O₃ and H₂O₂/UV-C processes. *Chemical Engineering Journal*, v. 155, n. 3, 2009, p. 684-690.
- 36 Ribeiro, V. A. D. S.; Tavares, C. R. G.; Volpe, A. L. S. Fotodegradação de efluentes têxteis catalisada por ZnO aplicada em escala semipiloto. *Química Têxtil*, n. 105, 2011.
- 37 Leão, M. M. O. Os efeitos do reagente de fenton na biodegradabilidade de efluentes têxteis, *Química Têxtil*, n. 100, 2010, p. 60-66.
- 38 Ferrero, F. Oxidative degradation of dyes and surfactant in the Fenton and photo-Fenton treatment of dyehouse effluents. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, v. 116 (5-6), 2000, p. 148-153.
- 39 Nogueira, R. F. P.; Jardim, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental, *Química Nova*, v 21(1), 1998, p. 69-72.
- 40 Foust, S. A.; Wenzela, Clump W. C.; Maus L., Andersem B. L., Princípios das Operações Unitárias, 2ª edição, LTC – Livros Técnicos e Científicos, Editora AS, Rio de Janeiro, 1982.

- 41 Nunes, D. L., Preparação de carvão ativado a partir de torta prensada de *Raphanus Sativus* L. e utilização para clarificação de soluções. Mestrado em Ciências de Alimentos. Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais Belo Horizonte, 2009.
- 42 Moreno-Castilla, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, v. 42 (1), 2004, p. 83-94.
- 43 Dubinin, M. M.; Adsorption equations for active carbons with inhomogeneous microporous structures. *Carbon*, v. 17, 1979, p. 505-506.
- 44 Tonucci, M. C., Adsorção de diclofenaco, estradiol e sulfametoxazol em carvões ativados e nanotubos de carbono: estudos cinéticos e termodinâmicos. Mestrado em Engenharia Ambiental. Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2014.
- 45 Do, D. D.; Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Series on Chemical Engineering: Australia, v.2, 1998, p. 913.
- 46 Rodrigues, L. A.; Mulinari, D. R.; Silva, M. L. C. P., Adsorção de íons sulfato em $ZrO_2.nH_2O$ preparado pelo método da precipitação convencional e da precipitação em solução homogênea. *Cerâmica*, v. 55, n. 333, 2009, p. 40-45.
- 47 Cussler, E. L. Diffusion: mass transfer in fluid systems. 2ª edição, Cambridge University, 1997, p. 580.
- 48 Castellan, G., Fundamentos de Físico Química. Editora Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 1986, p. 439-476.
- 49 Royer, B. Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de Araucária angustifolia como bissorvente. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008, p. 68
- 50 Wang, S. B.; Zhu, Z. H., Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption. *Dyes and Pigments*, v. 75 (2), 2007, p. 306-314.
- 51 Nuithitikul, K.; Srikhun, S.; Hirunpraditkoon, S., Kinetics and equilibrium adsorption of Basic Green 4 dye on activated carbon derived from durian peel: Effects of pyrolysis and post-treatment conditions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 41 (5), 2010, p. 591-598.
- 52 Lima, E. C.; Royer, B.; Vaghetti, J. C. P.; Simon, N. M.; da Cunha, B. M.; Pavan, F. A.; Benvenuti, E. V.; Cataluna-Veses, R.; Airolidi, C., Application of Brazilian pine-fruit shell as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution Kinetics and equilibrium study. *Journal of Hazardous Materials*, v. 155 (3), 2008, p. 536-550.
- 53 Errais, E.; Duplay, J.; Elhabiri, M.; Khodja, M.; Ocampo, R.; Baltenweck-Guyot, R.; Darragi, F., Anionic RR120 dye adsorption onto raw clay: Surface properties and

- adsorption mechanism. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 403, 2012, p. 69-78.
- 54 De Souza, K. C.; Antunes, M. L. P.; Couperthwaite, S. J.; Da Conceicao, F. T.; De Barros, T. R.; Frost, R., Adsorption of reactive dye on seawater-neutralised bauxite refinery residue. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 396, 2013, p. 210-214.
- 55 Pham, T. D.; Kobayashi, M.; Adachi, Y., Adsorption characteristics of anionic azo dye onto large alpha-alumina beads. *Colloid and Polymer Science*, v. 293 (7), 2015, p. 1877-1886.
- 56 Maciel, A. P.; Leite, E. R.; Longo, E.; Varela, J. A., Método sol-gel modificado para obtenção de alumina nanoencapsulada com terras raras. *Cerâmica*, v. 51, 2005, p. 52-57.
- 57 Harris, T. M.; Knobbe, E. T. Assessment of porosity in sol-gel silica thin films by dye adsorption. *Journal of Materials Science Letters*, v. 15 (2), 1996, p. 153-155.
- 58 Wang, S. B.; Ng, C. W.; Wang, W. T.; Li, Q.; Li, L. Q., A Comparative Study on the Adsorption of Acid and Reactive Dyes on Multiwall Carbon Nanotubes in Single and Binary Dye Systems. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 57 (5), 2012, p. 1563-1569.
- 59 Machado, F. M.; Bergmann, C. P.; Fernandes, T. H. M.; Lima, E. C.; Royer, B.; Calvete, T.; Fagan, S. B., Adsorption of Reactive Red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, v. 192 (3), 2011, p. 1122-1131.
- 60 Ma, J. Adsorption of cationic and anionic dyes from aqueous solutions on KOH-activated multiwalled carbon nanotubes. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, v. 244, 2012, p. 1.
- 61 Ho, Y. S. Comments on "Adsorption of direct dyes from aqueous solutions by carbon nanotubes: Determination of equilibrium, kinetics and thermodynamics parameters". *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 333 (1), 2009, p. 412-412.
- 62 Machado, F. M.; Bergmann, C. P.; Lima, E. C.; Adebayo, M. A.; Fagan, S. B., Adsorption of a Textile Dye from Aqueous Solutions by Carbon Nanotubes. *Materials Research-Ibero-American Journal of Materials*, v. 17, 2014, p. 153-160.
- 63 Shirmardi, M.; Mahvi, A. H.; Hashemzadeh, B.; Naeimabadi, A.; Hassani, G.; Niri, M. V., The adsorption of malachite green (MG) as a cationic dye onto functionalized multi walled carbon nanotubes. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 30 (8), 2013, p. 1603-1608.
- 64 Li, Y. H.; Du, Q. J.; Liu, T. H.; Peng, X. J.; Wang, J. J.; Sun, J. K.; Wang, Y. H.; Wu, S. L.; Wang, Z. H.; Xia, Y. Z.; Xia, L. H., Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes. *Chemical Engineering Research & Design*, v. 91 (2), 2013, p. 361-368.

- 65 Saleh, T. A.; Gupta, V. K., Photo-catalyzed degradation of hazardous dye methyl orange by use of a composite catalyst consisting of multi-walled carbon nanotubes and titanium dioxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 371, 2012, p. 101-106.
- 66 Alexandre, S. A., Dispersão de nanotubos de carbono e nanocristais de celulose em diferentes quitosanas: estudo das suspensões e propriedades de nanocompósitos poliméricos. Mestrado em Química. Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015, p. 99.
- 67 Mishra, A. K.; Arockiadoss, T.; Ramaprabhu, S., Study of removal of azo dye by functionalized multi walled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, v. 162 (3), 2010, p. 1026-1034.
- 68 Yao, Y. J.; Xu, F. F.; Chen, M.; Xu, Z. X.; Zhu, Z. W., Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes. *Bioresource Technology*, v. 101 (9), 2010, p. 3040-3046.
- 69 Pillay, K.; Cukrowska, E. M.; Coville, N. J., Multi-walled carbon nanotubes as adsorbents for the removal of parts per billion levels of hexavalent chromium from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, v. 166 (2-3), 2009, p. 1067-1075.
- 70 Hu, J.; Chen, C. L.; Zhu, X. X.; Wang, X. K., Removal of chromium from aqueous solution by using oxidized multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162 (2-3), 2009, p. 1542-1550.
- 71 Gupta, V. K.; Agarwal, S.; Saleh, T. A. Chromium removal by combining the magnetic properties of iron oxide with adsorption properties of carbon nanotubes. *Water Research*, v. 45 (6), 2011, p. 2207-2212.
- 72 Kanmani, M.; Lavanya, R.; Silambarasan, D.; Iyakutti, K.; Vasu, V.; Kawazoe, Y., First principles studies on hydrogen storage in single-walled carbon nanotube functionalized with TiO₂. *Solid State Communications*, v. 183, 2014, p. 1-7.
- 73 Sheng, G. D.; Shao, D. D.; Ren, X. M.; Wang, X. Q.; Li, J. X.; Chen, Y. X.; Wang, X. K., Kinetics and thermodynamics of adsorption of ionizable aromatic compounds from aqueous solutions by as-prepared and oxidized multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 178 (1-3), 2010, p. 505-516.
- 74 Zarbin, A. J. G.; Oliveira, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): QUO VADIS?, *Química Nova*, v.36 (10), 2013, p. 1533-1539.
- 75 Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A., Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, v. 306 (5696), 2004, p. 666-669.
- 76 Ribeiro, H. Síntese e caracterização de compósitos nanoestruturados a base de nanofolhas de grafeno quimicamente modificadas. Preparação, estudo da estrutura e propriedades físico-químicas. Tese de Doutorado. Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 2015, p. 88.

- 77 Bacon, R. Growth, structures and properties of graphite whisker. *Journal of Applied Physics*, v. 31, 1960, p. 283-290.
- 78 Wiles, P. G.; Abrahamson, J., Carbon-Fiber Layers On Arc Electrodes .1. Their Properties And Cool-Down Behavior. *Carbon*, v. 16 (5), 1978, p. 341-349.
- 79 Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354, 1991, p. 56-58.
- 80 Ren, X.; Chen, C.; Nagatsu, M.; Wang, X., Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review. *Chemical Engineering Journal*, v. 170 (2-3), 2011, p. 395-410.
- 81 Terrones, M. Carbon nanotubes: synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications. *International Materials Reviews*, v. 49 (6), 2004, p. 325-377.
- 82 Thostenson, E. T.; Ren, Z. F.; Chou, T. W., Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites Science and Technology*, v. 61(13), 2001, p. 1899-1912.
- 83 Thess, A.; Lee, R.; Nikolaev, P.; Dai, H. J.; Petit, P.; Robert, J.; Xu, C. H.; Lee, Y. H.; Kim, S. G.; Rinzler, A. G.; Colbert, D. T.; Scuseria, G. E.; Tomanek, D.; Fischer, J. E.; Smalley, R. E., Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science*, v. 273 (5274), 1996, p. 483-487.
- 84 Teixeira, A. P. D. C.; Síntese de nanotubos de carbono por CVD utilizando catalisadores à base de ferro e molibdênio suportados em matrizes cerâmicas. Dissertação de Mestrado. Mestrado em Ciências e tecnologias das radiações. Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte, 2010, p.140.
- 85 Peigney, A.; Laurent, C.; Flahaut, E.; Bacsá, R. R.; Rousset, A., Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. *Carbon*, v. 39 (4), 2001, p. 507-514.
- 86 Journet, C.; Bernier, P. Production of carbon nanotubes. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, v. 67 (1), 1998, p. 1-9.
- 87 Lima, M. D. Síntese de nanotubos de carbono por deposição química na fase vapor catalisada: correlação entre parâmetros de processo e características estruturais. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007, p.121.
- 88 Zhao, D. L.; Zhang, W. M.; Chen, C. L.; Wang, X. K., Adsorption of methyl orange dye onto multiwalled carbon nanotubes. *International Symposium on Environmental Science and Technology*, v. 18, 2013, p. 890-895.
- 89 Serp, P.; Corrias, M.; Kalck, P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. *Applied Catalysis a-General*, v. 253 (2), 2003, p. 337-358.

- 90 Niu, J. J.; Wang, J. N.; Jiang, Y.; Su, L. F.; Ma, J., An approach to carbon nanotubes with high surface area and large pore volume. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 100 (1-3), 2007, p. 1-5.
- 91 Babaa, M. R.; Dupont-Pavlovsky, N.; McRae, E.; Masenelli-Varlot, K., Physical adsorption of carbon tetrachloride on as-produced and on mechanically opened single walled carbon nanotubes. *Carbon*, v. 42 (8-9), 2004, p. 1549-1554.
- 92 Agnihotri, S.; Mota, J. P. B.; Rostam-Abadi, M.; Rood, M. J., Adsorption site analysis of impurity embedded single-walled carbon nanotube bundles. *Carbon*, v. 44 (12), 2006, p. 2376-2383.
- 93 Qu, X. L.; Alvarez, P. J. J.; Li, Q. L., Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water Research*, v. 47 (12), 2013, p. 3931-3946.
- 94 Baghapour, M. A.; Pourfadakari, S.; Mahvi, A. H., Investigation of Reactive Red Dye 198 removal using multiwall carbon nanotubes in aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 20, n. 5, 2014, p. 2921-2926.
- 95 Zare, K.; Sadegh, H.; Ghoshekandi, R. S.; Maazinejad, B.; Ali, V.; Tyagi, I.; Agarwal, S.; Gupta, V. k., Enhanced removal of toxic Congo red dye using multi walled carbon nanotubes: Kinetic, equilibrium studies and comparison with other adsorbents. *Journal of Molecular Liquids*, v. 212, 2015, p. 266-271.
- 96 Prola, L. D. T.; Machado, F. M.; Bergmann, C. P.; de Souza, F. E.; Gally, C. R.; Lima, E. C.; Adebayo, M. A.; Dias, S. L. P.; Calvete, T., Adsorption of Direct Blue 53 dye from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. *Journal of Environmental Management*, v. 130, 2013, p. 166-175.
- 97 Kuo, C. Y.; Wu, C. H.; Wu, J. Y. Adsorption of direct dyes from aqueous solutions by carbon nanotubes: Determination of equilibrium, kinetics and thermodynamics parameters. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 327 (2), 2008, p. 308-315.
- 98 Silva, W. M.; Ribeiro, H.; Seara, L. M.; Calado, H. D. R.; Ferlauto, A. S.; Paniago, R. M.; Leite, C. F.; Silva, G. G., Surface Properties of Oxidized and Aminated Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 23 (6), 2012, p. 1078-1086.
- 99 Aviles, F.; Cauich-Rodriguez, J. V.; Moo-Tah, L.; May-Pat, A.; Vargas-Coronado, R., Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization. *Carbon*, v. 47 (13), 2009, p. 2970-2975.
- 100 Lin, Y.; Kim, J.-W.; Connell, J. W.; Lebron-Colon, M.; Siochi, E. J., Purification of Carbon Nanotube Sheets. *Advanced Engineering Materials*, v. 17 (5), 2015, p. 674-688.
- 101 Datsyuk, V.; Kalyva, M.; Papagelis, K.; Parthenios, J.; Tasis, D.; Siokou, A.; Kallitsis, I.; Galiotis, C., Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon*, v. 46 (6), 2008, p. 833-840.

- 102 Wang, Z. W.; Shirley, M. D.; Meikle, S. T.; Whitby, R. L. D.; Mikhailovsky, S. V., The surface acidity of acid oxidised multi-walled carbon nanotubes and the influence of in-situ generated fulvic acids on their stability in aqueous dispersions. *Carbon*, v. 47 (1), 2009, p. 73-79.
- 103 Belin, T.; Epron, F. Characterization methods of carbon nanotubes: a review. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, v. 119 (2), 2005, p. 105-118.
- 104 Tripisciano, C.; Costa, S.; Kalenczuk, R. J.; Borowiak-Palen, E., Cisplatin filled multiwalled carbon nanotubes - a novel molecular hybrid of anticancer drug container. *European Physical Journal B*, v. 75 (2), 2010, p. 141-146.
- 105 Bozzi, A. S.; Lavall, R. L.; Souza, T. E.; Pereira, M. C.; de Souza, P. P.; De Abreu, H. A.; De Oliveira, A.; Ortega, P. F. R.; Paniago, R.; Oliveira, L. C. A., An effective approach for modifying carbonaceous materials with niobium single sites to improve their catalytic properties. *Dalton Transaction*, 44,2015, p. 19956-19965.
- 106 Hou, P. X.; Liu, C.; Cheng, H. M. Purification of carbon nanotubes. *Carbon*, v. 46 (15), 2008, p. 2003-2025.
- 107 Ncibi, M. C.; Sillanpaa, M., Mesoporous carbonaceous materials for single and simultaneous removal of organic pollutants: Activated carbons vs. carbon nanotubes. *Journal of Molecular Liquids*, v. 207, 2015, p. 237-247.
- 108 Yao, Y. J.; He, B.; Xu, F. F.; Chen, X. F., Equilibrium and kinetic studies of methyl orange adsorption on multiwalled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, v. 170 (1), 2011, p. 82-89.
- 109 Clark, H. L. M. Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café. Mestrado em Ciências de Alimentos. Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.
- 110 Calvete, T.; Lima, E. C.; Cardoso, N. F.; Vaghetti, J. C. P.; Dias, S. L. P.; Pavan, F. A., Application of carbon adsorbents prepared from Brazilian-pine fruit shell for the removal of reactive orange 16 from aqueous solution: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Management*, v. 91 (8), 2010, p. 1695-1706.
- 111 Cardoso, N. F.; Lima, E. C.; Pinto, I. S.; Amavisca, C. V.; Royer, B.; Pinto, R. B.; Alencar, W. S.; Pereira, S. F. P., Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution. *Journal of Environmental Management*, v. 92 (4), 2011, p. 1237-1247.
- 112 Kalkan, E.; Nadaroglu, H.; Celebi, N.; Tozsın, G., Removal of textile dye Reactive Black 5 from aqueous solution by adsorption on laccase-modified silica fume. *Desalination and Water Treatment*, v. 52 (31-33), 2014, p. 6122-6134.

- 113 Zhang, Z. Y.; Moghaddam, L.; O'Hara, I. M.; Doherty, W. O. S., Congo Red adsorption by ball-milled sugarcane bagasse. *Chemical Engineering Journal*, v. 178, 2011, p. 122-128.
- 114 Conceicao, V.; Freire, F. B.; De Carvalho, K. Q. Treatment of textile effluent containing indigo blue dye by a UASB reactor coupled with pottery clay adsorption. *Acta Scientiarum-Technology*, v. 35 (1), 2013, p. 53-58.
- 115 Wang, L. X.; Li, J. C.; Wang, Y. Q.; Zhao, L. J., Preparation of nanocrystalline Fe_{3-x}LaxO₄ ferrite and their adsorption capability for Congo red. *Journal of Hazardous Materials*, v. 196, 2011, p. 342-349.
- 116 Royer, B.; Lima, E. C.; Cardoso, N. F.; Calvete, T.; Bruns, R. E., Statistical Design Of Experiments For Optimization Of Batch Adsorption Conditions For Removal Of Reactive Red 194 Textile Dye From Aqueous Effluents. *Chemical Engineering Communications*, v. 197(5), 2010, p. 775-790.
- 117 Oladipo, A. A.; Gazi, M. Microwaves initiated synthesis of activated carbon-based composite hydrogel for simultaneous removal of copper(II) ions and direct red 80 dye: A multi-component adsorption system. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 47, 2015, p. 125-136.
- 118 Wei, M. C.; Wang, K. S.; Huang, C. L.; Chiang, C. W.; Chang, T. J.; Lee, S. S.; Chang, S. H., Improvement of textile dye removal by electrocoagulation with low-cost steel wool cathode reactor. *Chemical Engineering Journal*, v. 192, 2012, p. 37-44.
- 119 Yuksel, E.; Eyvaz, M.; Gurbulak, E., Electrochemical treatment of colour index reactive orange 84 and textile wastewater by using stainless steel and iron electrodes. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, v. 32 (1), 2013, p. 60-68.
- 120 Guin, J. P.; Bhardwaj, Y. K.; Naik, D. B.; Varshney, L., Evaluation of efficiencies of radiolysis, photocatalysis and ozonolysis of modified simulated textile dye wastewater. *Rsc Advances*, v. 4, n. 96, 2014, p. 53921-53926.

ANEXO I

Tabela AI-1. Dados das curvas analíticas do estudo de pH para determinação do corante VR em MWCNT SKU.

| Corante | MWCNT | pH | Curva analítica (Y = AX + B) | r |
|---------|-------|----|------------------------------|---------|
| VR | SKU | 1 | $Y = 0,01895X - 0,10612$ | 0,99417 |
| | | 2 | $Y = 0,01724X - 0,01425$ | 0,99488 |
| | | 3 | $Y = 0,01595X - 0,00714$ | 0,99885 |
| | | 4 | $Y = 0,01796X - 0,01667$ | 0,99247 |
| | | 5 | $Y = 0,01804X - 0,03996$ | 0,98747 |
| | | 6 | $Y = 0,01723X - 0,00689$ | 0,9996 |
| | | 7 | $Y = 0,01655X - 0,00932$ | 0,99008 |
| | | 8 | $Y = 0,01683X + 0,0502$ | 0,99707 |
| | | 9 | $Y = 0,01772X - 0,02505$ | 0,99954 |
| | | 10 | $Y = 0,01795X - 0,00367$ | 0,99849 |
| | | 11 | $Y = 0,01573X + 0,00182$ | 0,99851 |
| | | 12 | $Y = 0,01111X + 0,01416$ | 0,99457 |

Tabela AI-2. Dados das curvas analíticas do estudo de pH para determinação do corante VR em MWCNT SKU-f.

| Corante | MWCNT | pH | Curva analítica (Y = AX + B) | r |
|---------|-------|----|--|---------|
| VR | SKU-f | 1 | $Y = 0,02039X - 0,01157$ | 0,99973 |
| | | 2 | $Y = 0,01869X - 0,01156$ | 0,9996 |
| | | 3 | $Y = 0,01741X - 0,01358$ | 0,99536 |
| | | 4 | $Y = 0,01887 + 0,0018$ | 0,99984 |
| | | 5 | $Y = 0,1917X - 0,01196$ | 0,99964 |
| | | 6 | $Y = 0,01773X - 0,00158$ | 0,99969 |
| | | 7 | $Y = 0,01716X + 1,31596 \cdot 10^{-4}$ | 0,99994 |
| | | 8 | $Y = 0,01909X - 0,00119$ | 0,99991 |
| | | 9 | $Y = 0,01741X - 0,01358$ | 0,99536 |
| | | 10 | $Y = 0,0183X - 3,38832 \cdot 10^{-4}$ | 0,99986 |
| | | 11 | $Y = 0,0192X + 0,00332$ | 0,99985 |
| | | 12 | $Y = 0,01532x + 0,00914$ | 0,99936 |

Tabela AI-3. Dados das curvas analíticas do estudo de pH para determinação do corante VR em MWCNT CTUBE.

| Corante | MWCNT | pH | Curva analítica (Y = AX + B) | r |
|---------|-------|----|------------------------------|---------|
| VR | CTUBE | 1 | $Y = 0,0167X + 0,00208$ | 0,99616 |
| | | 2 | $Y = 0,01646X - 0,02272$ | 0,99535 |
| | | 3 | $Y = 0,01806X - 0,03378$ | 0,99585 |
| | | 4 | $Y = 0,01897X - 0,01627$ | 0,99731 |
| | | 5 | $Y = 0,01911X - 0,0028$ | 0,99925 |
| | | 6 | $Y = 0,01883X - 0,0016$ | 0,99987 |
| | | 7 | $Y = 0,01645X - 0,00207$ | 0,99975 |
| | | 8 | $Y = 0,017X + 0,00697$ | 0,99968 |
| | | 9 | $Y = 0,01761X - 0,00948$ | 0,99749 |
| | | 10 | $Y = 0,01945X - 0,00329$ | 0,99984 |
| | | 11 | $Y = 0,0166X - 0,00328$ | 0,9855 |
| | | 12 | $Y = 0,0113X - 0,017$ | 0,99644 |

Tabela AI-4. Dados das curvas analíticas do estudo de pH para determinação do corante LD em MWCNT SKU.

| Corante | MWCNT | pH | Curva analítica (Y = AX + B) | r |
|---------|-------|----|--|---------|
| LD | SKU | 1 | $Y = 0,03519X - 0,04751$ | 0,98858 |
| | | 2 | $Y = 0,0338X - 0,01401$ | 0,99859 |
| | | 3 | $Y = 0,03148X - 0,00681$ | 0,99962 |
| | | 4 | $Y = 0,02998X - 0,0048$ | 0,99959 |
| | | 5 | $Y = 0,02963X - 0,00374$ | 0,99993 |
| | | 6 | $Y = 0,0294X - 2,39939 \cdot 10^{-4}$ | 0,99998 |
| | | 7 | $Y = 0,03034X - 0,00267$ | 0,99969 |
| | | 8 | $Y = 0,02785X + 0,00159$ | 0,99976 |
| | | 9 | $Y = 0,0289X + 0,01221$ | 0,99699 |
| | | 10 | $Y = 0,02899X + 2,74441 \cdot 10^{-4}$ | 0,99986 |
| | | 11 | $Y = 0,03071 + 8,22617 \cdot 10^{-4}$ | 0,99971 |
| | | 12 | $Y = 0,03016 - 0,0084$ | 0,99886 |

Tabela AI-5. Dados das curvas analíticas do estudo de pH para determinação do corante LD em MWCNT SKU-f.

| Corante | MWCNT | pH | Curva analítica (Y = AX + B) | r |
|---------|-------|----|--|---------|
| LD | SKU-f | 1 | $Y = 0,02039X - 0,0115$ | 0,99973 |
| | | 2 | $Y = 0,01869X - 0,01156$ | 0,99960 |
| | | 3 | $Y = 0,2036X - 0,00403$ | 0,99995 |
| | | 4 | $Y = 0,01887X - 0,0018$ | 0,99984 |
| | | 5 | $Y = 0,01917X - 0,01196$ | 0,99964 |
| | | 6 | $Y = 0,01773X - 0,00158$ | 0,99969 |
| | | 7 | $Y = 0,01716X + 1,31596 \cdot 10^{-4}$ | 0,99994 |
| | | 8 | $Y = 0,01909X - 0,00119$ | 0,99991 |
| | | 9 | $Y = 0,01741X - 0,01358$ | 0,99536 |
| | | 10 | $Y = 0,0183X - 3,38832 \cdot 10^{-4}$ | 0,99986 |
| | | 11 | $Y = 0,0192X + 0,00332$ | 0,99985 |
| | | 12 | $Y = 0,01532X - 0,0914$ | 0,99936 |

Tabela AI-6. Dados das curvas analíticas do estudo de pH para determinação do corante LD em MWCNT CTUBE.

| Corante | MWCNT | pH | Curva analítica (Y = AX + B) | r |
|---------|-------|----|------------------------------|---------|
| LD | CTUBE | 1 | $Y = 0,0167X + 0,00208$ | 0,99616 |
| | | 2 | $Y = 0,0164 X - 0,0227$ | 0,99535 |
| | | 3 | $Y = 0,01806X - 0,03378$ | 0,99585 |
| | | 4 | $Y = 0,01897X - 0,01627$ | 0,99731 |
| | | 5 | $Y = 0,01911X - 0,0028$ | 0,99925 |
| | | 6 | $Y = 0,01883X - 0,0016$ | 0,99987 |
| | | 7 | $Y = 0,01645X - 0,00207$ | 0,99975 |
| | | 8 | $Y = 0,017X - 0,00697$ | 0,99968 |
| | | 9 | $Y = 0,01761X - 0,00948$ | 0,99749 |
| | | 10 | $Y = 0,01945X + 0,00329$ | 0,99984 |
| | | 11 | $Y = 0,0166X - 0,00328$ | 0,98550 |
| | | 12 | $Y = 0,0113X + 0,017$ | 0,99644 |

ANEXO II

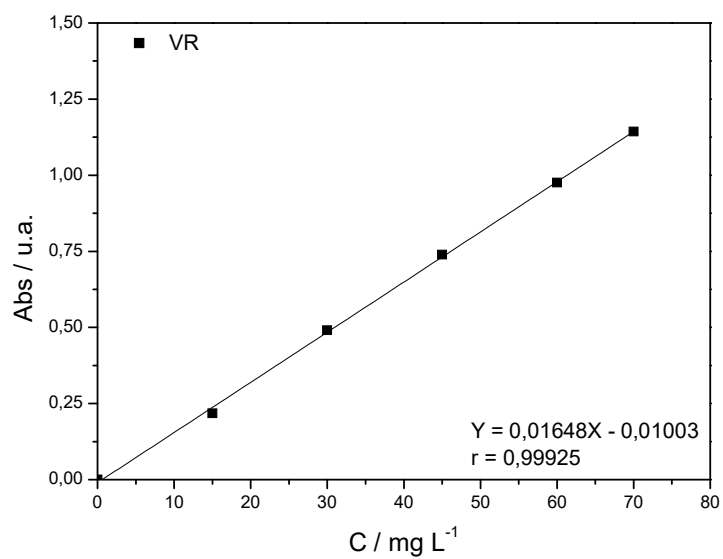


Figura AII-1. Curva analítica do estudo de cinética do corante VR em SKU-f.

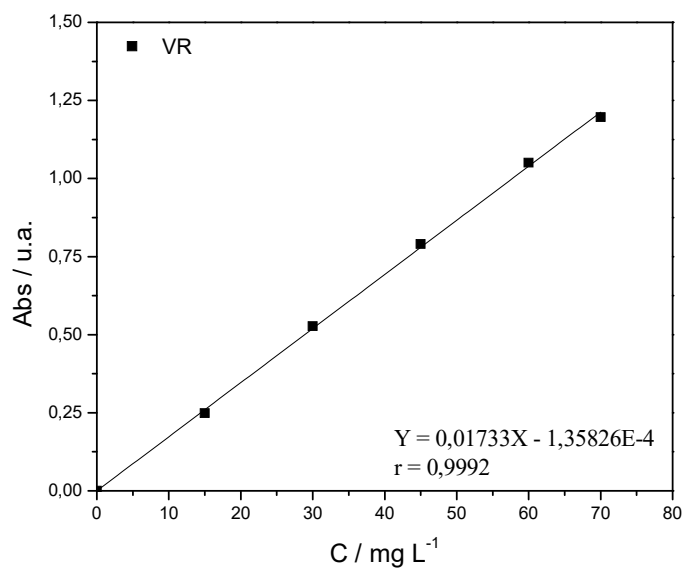


Figura AII-2. Curva analítica do estudo de cinética do corante VR em CTUBE.

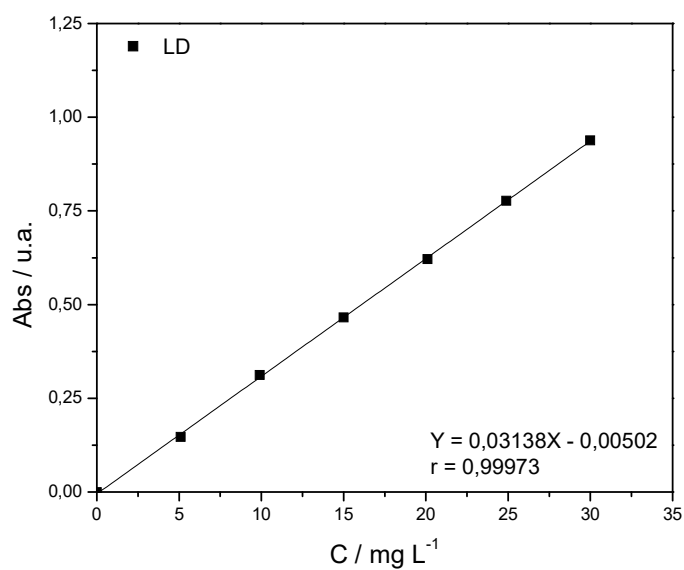


Figura AII-3. Curva analítica do estudo de cinética do corante LD em SKU.

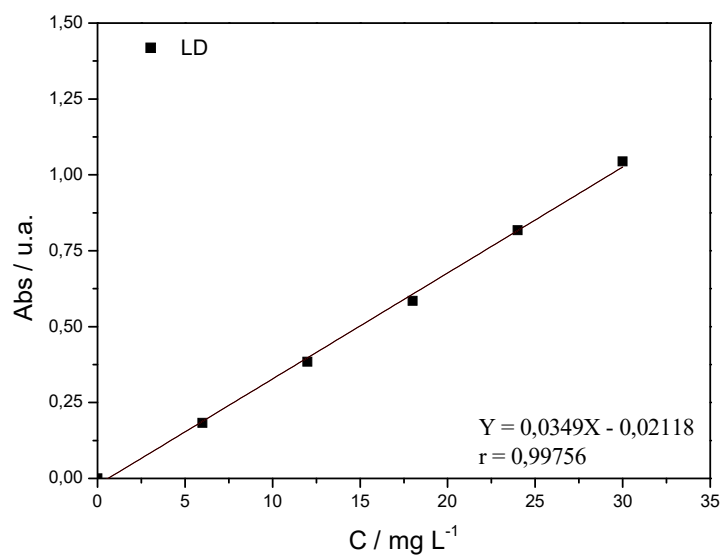


Figura AII-4. Curva analítica do estudo de cinética do corante LD em SKU-f.

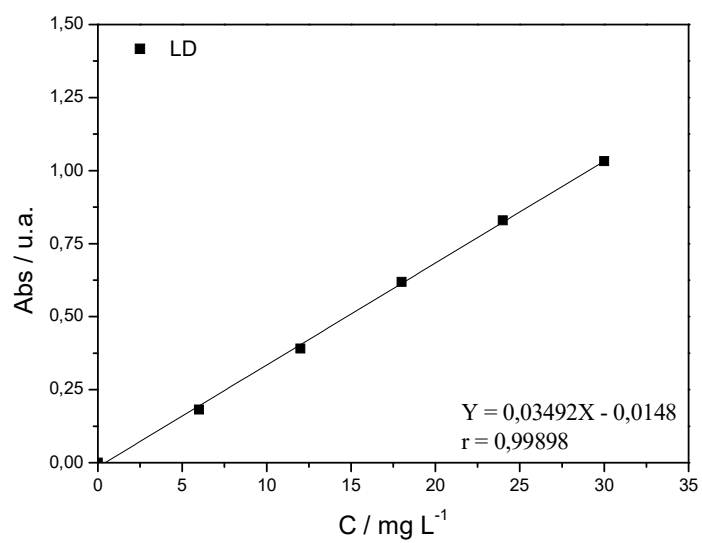


Figura AII-5. Curva analítica do estudo de cinética do corante LD em CTUBE.

ANEXO III

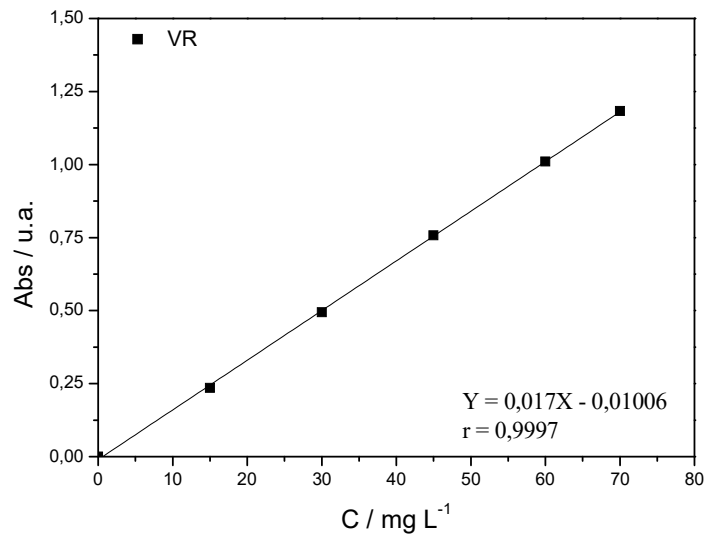


Figura AIII-1. Curva analítica para determinação do corante VR em SKU para obtenção da isoterma de adsorção.

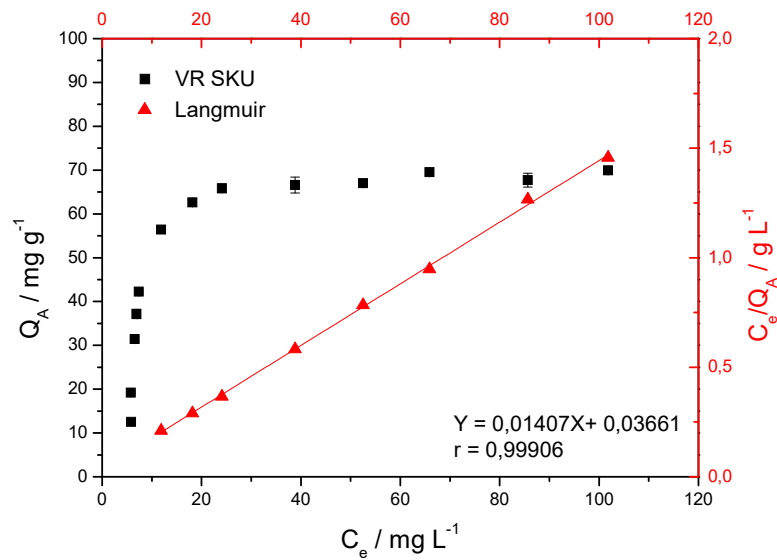


Figura AIII-2. Isotherma experimental resultante para a adsorção do corante VR em SKU e o ajuste de Langmuir realizado.

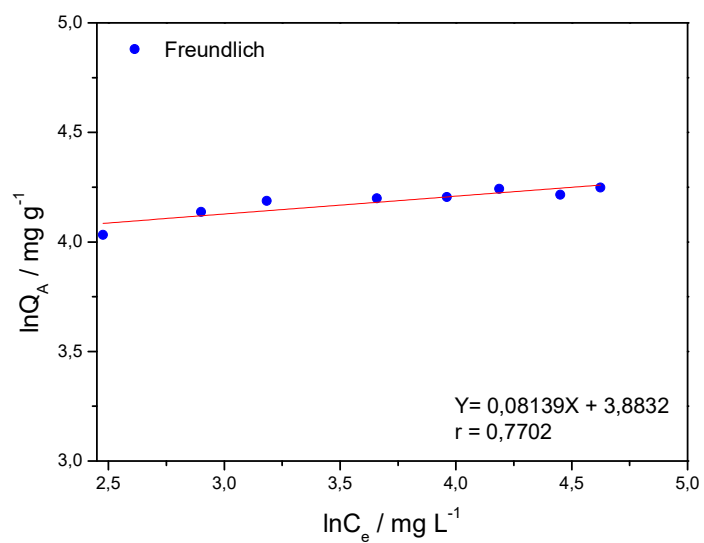


Figura AIII-3. Ajuste de Freundlich obtido a partir da adsorção do corante VR em SKU.

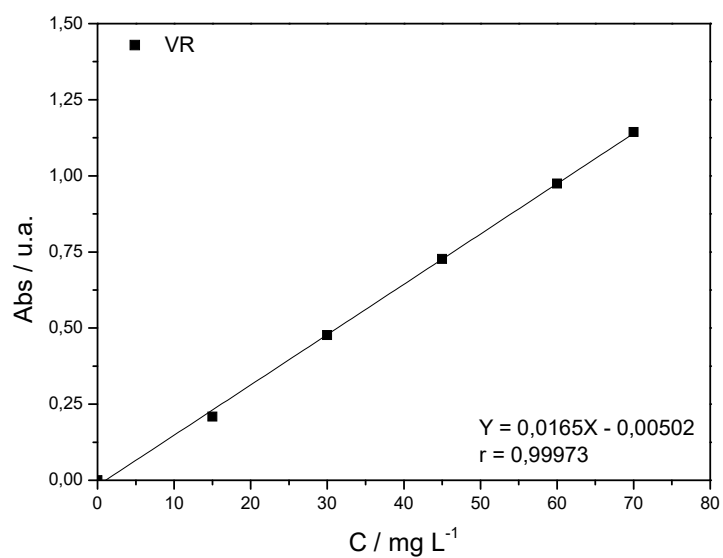


Figura AIII-4. Curva analítica para determinação do corante VR em SKU-f para obtenção da isoterma de adsorção.

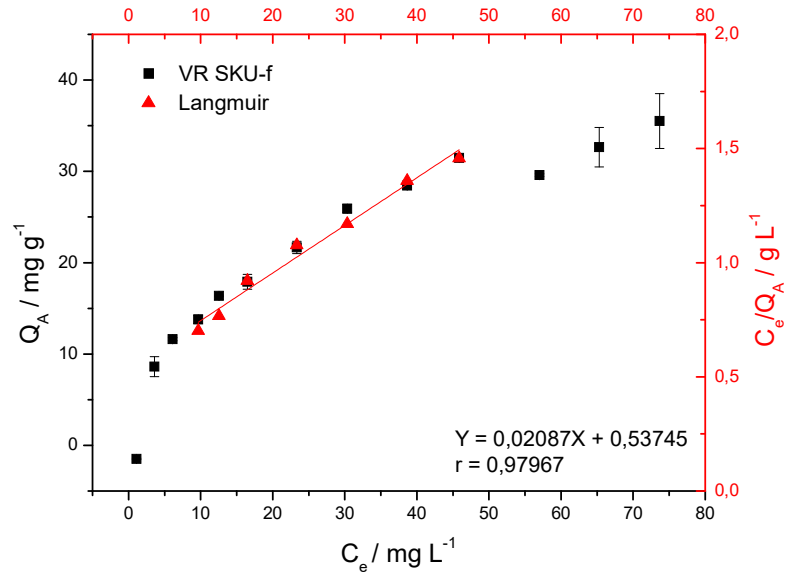


Figura AIII-5. Isoterma experimental resultante para a adsorção do corante VR em SKU-f e o ajuste de Langmuir realizado.

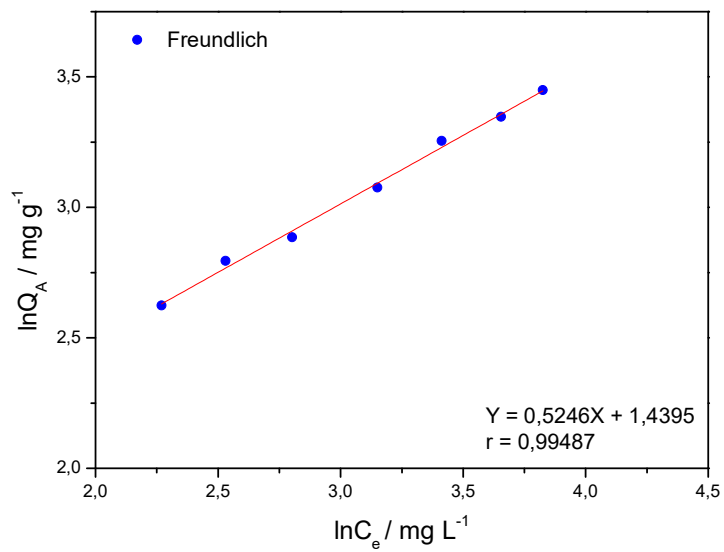


Figura AIII-6. Ajuste de Freundlich obtido a partir da adsorção do corante VR em SKU-f.

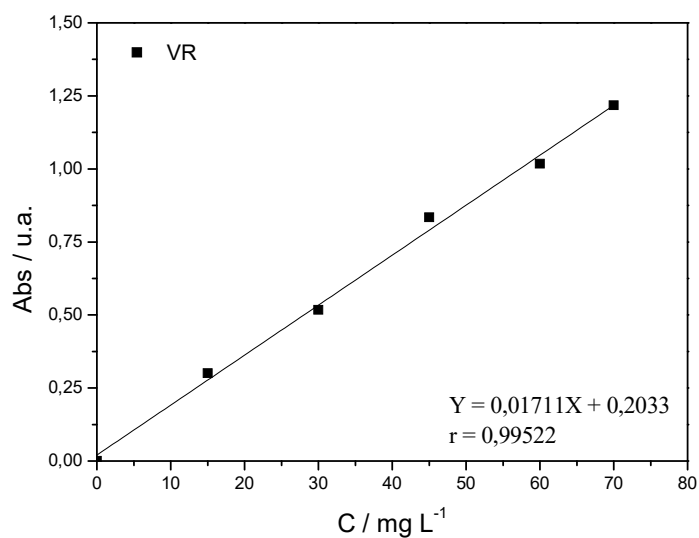


Figura AIII-7. Curva analítica para determinação do corante VR em CTUBE para obtenção da isoterma.

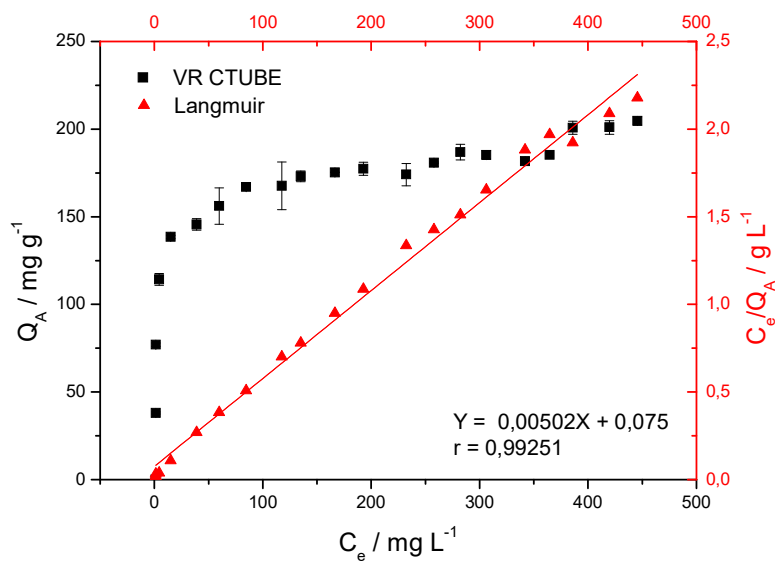


Figura AIII-8. Isoterma experimental resultante para a adsorção do corante VR em CTUBE e o ajuste de Langmuir realizado.

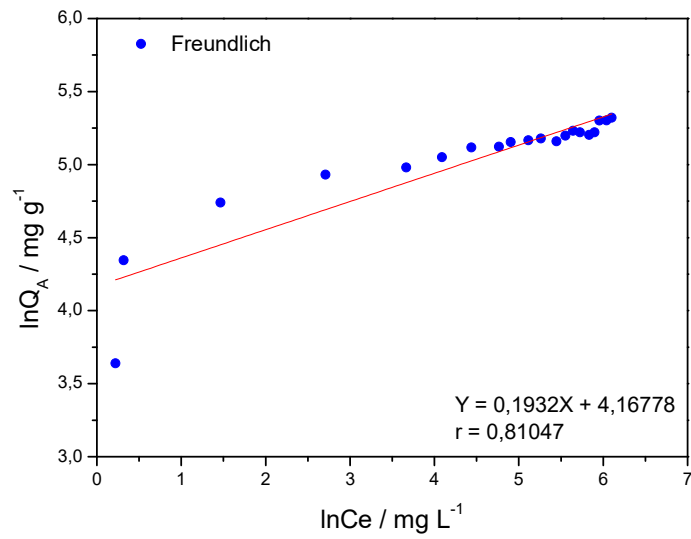


Figura AIII-9. Ajuste de Freundlich obtido a partir da adsorção do corante VR em CTUBE.

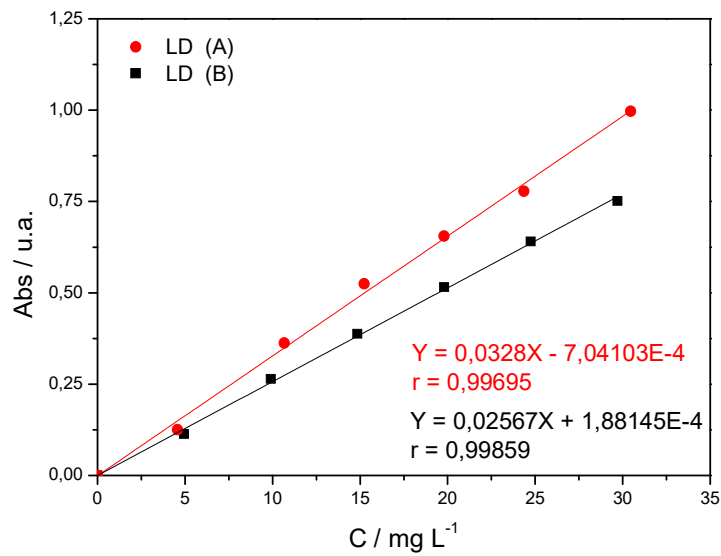


Figura AIII-10. Curvas analíticas (A) e (B) para determinação do corante LD em SKU para obtenção da isoterma de adsorção.

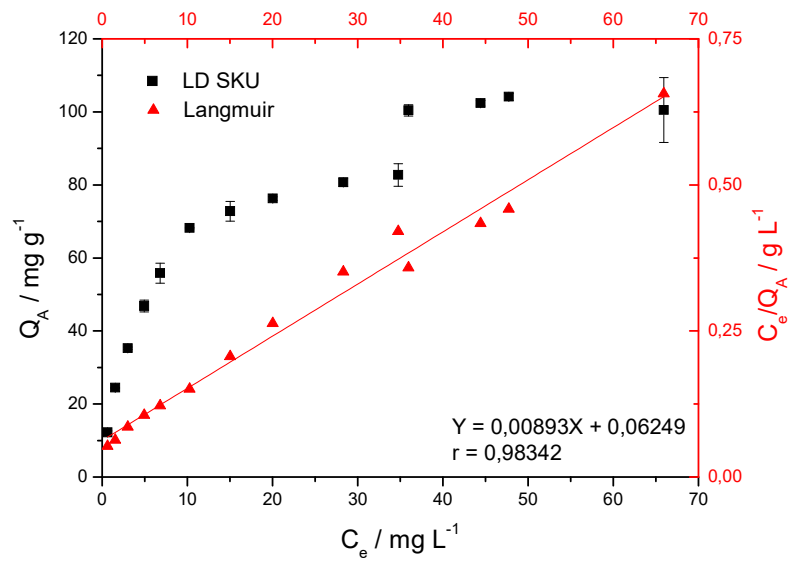


Figura AIII-11. Isotherma experimental resultante para a adsorção do corante LD em SKU e o ajuste de Langmuir realizado.

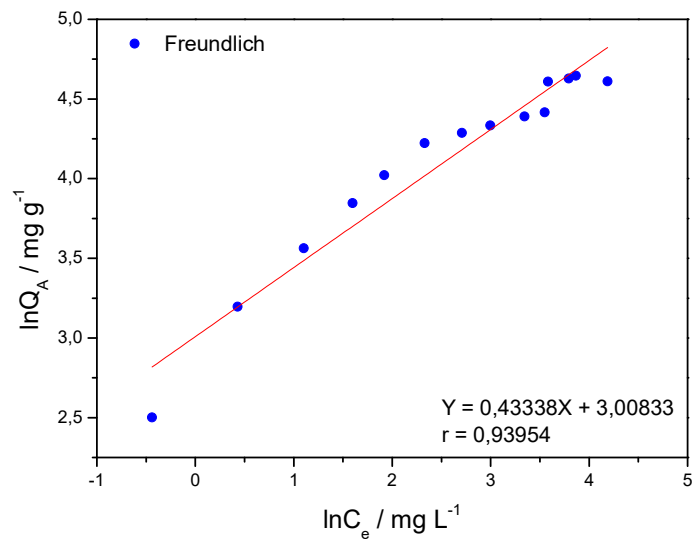


Figura AIII-12. Ajuste de Freundlich obtido a partir da adsorção do corante LD em SKU.

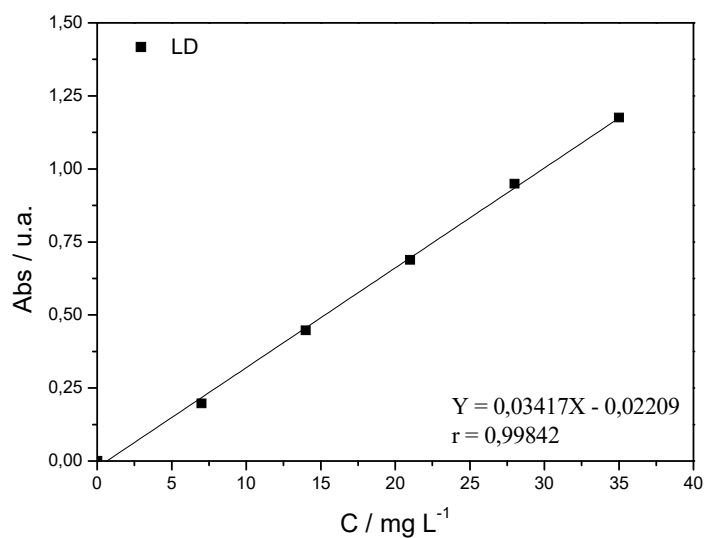


Figura AIII-13. Curva analítica para determinação do corante LD em SKU-f para obtenção da isoterma de adsorção.

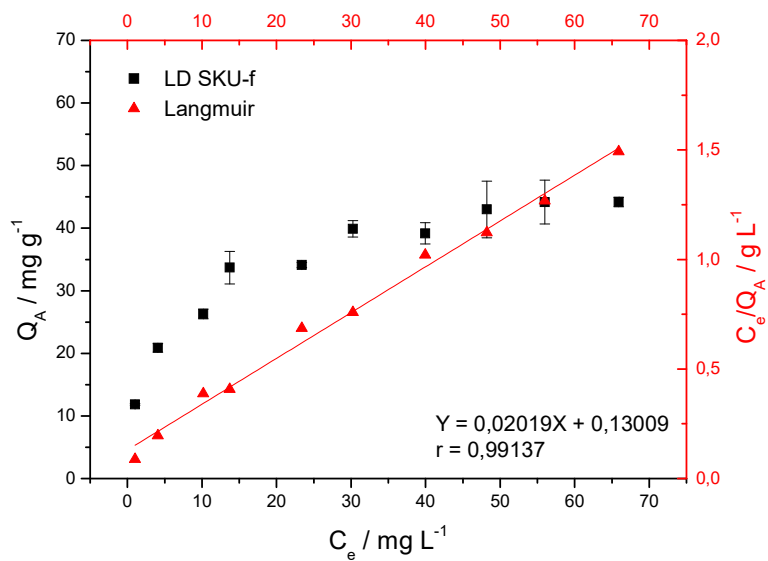


Figura AIII-14. Isotherma experimental resultante para a adsorção do corante LD em SKU-f e o ajuste de Langmuir realizado.

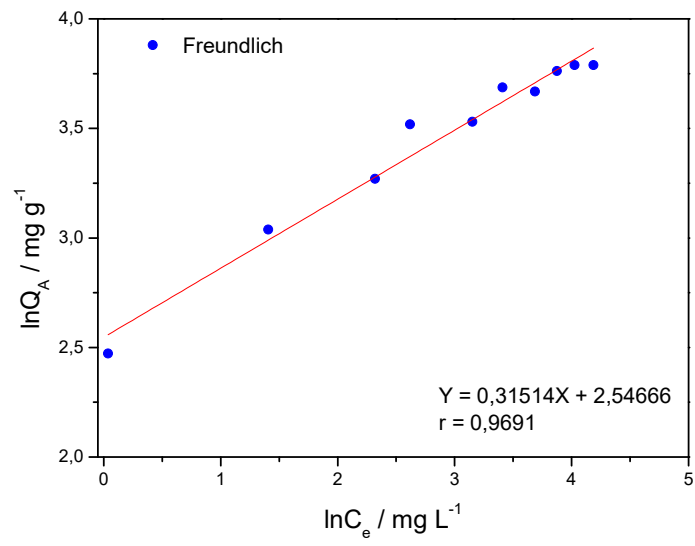


Figura AIII-15. Ajuste de Freundlich obtido a partir da adsorção do corante LD em SKU-f.