



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
ENGENHARIA DE MATERIAIS



---

ENG 02298 – TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**ADSORÇÃO DO CORANTE SINTÉTICO  
VERMELHO REATIVO 194 DE EFLUENTE  
AQUOSO POR NANOTUBOS DE CARBONO DE  
PAREDES MÚLTIPLAS E POR CARVÃO ATIVO**

Fernando Machado Machado

00153794

**Professor Orientador:**

Dr. Carlos Pérez Bergmann

Dezembro/2011

## **AGRADECIMENTOS**

A todas as pessoas que estiveram envolvidas no meu crescimento ao longo deste trabalho, em especial:

a minha namorada e companheira Carolina Mota de Freitas e a minha filha Maria Fernanda Freitas Machado, não só pelo amor, carinho, cumplicidade e ajuda cotidiana, mas também por entender os momentos de ausência;

aos meus pais, irmãos e minha avó por toda uma vida de dedicação, pelo amor, confiança, afinal, por ser a minha base;

ao professor e orientador Dr. Carlos Pérez Bergmann pela orientação, dedicação e contribuição à minha formação no curso de Engenharia: Habilitação Engenharia de Materiais, além de sua preciosa amizade e pelas suas sábias e sinceras palavras de incentivo;

ao professor Dr. Éder Cláudio Lima, não só pelo conhecimento compartilhado, mas também pela valiosa colaboração e dedicação;

a amiga Dra. Mônica Jung de Andrade, pelo conhecimento transmitido e principalmente pela amizade;

aos colegas do Laboratório de Materiais Cerâmicos - LACER, pelo companheirismo ao longo dessa caminhada rumo ao conhecimento e pelas boas risadas;

a empresa SULFRAX, em especial ao supervisor Engenheiro Julio César Cestari Pureza, pelos conhecimentos transmitidos e apoio constante no período de estágio;

a equipe do Laboratório de Tecnologia Ambiental e Analítica - LATAMA, em especial a Betina e a Natali, pela colaboração no trabalho, pelo auxílio na organização e execução dos procedimentos, pela dedicação e companhia;

ao professor Dr. Altair Soria Pereira, pela valiosa ajuda na minha formação acadêmica;

aos demais professores e funcionários do curso de Graduação em Engenharia de Materiais;

a Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, pela infraestrutura proporcionada;

a todos vocês, o meu muito obrigado pela ajuda que foi indispensável durante todo este trabalho.

## RESUMO

Nanotubos de carbono de paredes múltiplas e carvão ativado em pó foram utilizados como adsorventes para a remoção bem sucedida do corante têxtil Vermelho Reativo 194 a partir de soluções aquosas. Os adsorventes foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho, isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> e microscopia eletrônica de varredura. Os efeitos do pH, tempo de agitação e da temperatura na capacidade de adsorção foram estudados. Na região de pH ácido (pH 2,0), a adsorção do corante foi favorável usando ambos adsorventes. O tempo de contato para obter equilíbrio a 298 K foi fixado em uma hora para ambos os adsorventes. A energia de ativação do processo de adsorção foi avaliada em 298-323 K para ambos os adsorventes. O modelo cinético de ordem fracionária de Avrami foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais em comparação com os modelos cinéticos de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Para o corante Vermelho Reativo 194, os dados de equilíbrio foram melhores adaptados para o modelo de isoterma de Liu.

**Palavras chave:** Nanotubos de carbono de paredes múltiplas, carvão ativado, adsorção, ajuste isotérmico não linear, corante Vermelho Reativo 194.

## **ABSTRACT**

Multi-walled carbon nanotubes and powdered activated carbon were used as adsorbents for the successful removal of Reactive Red 194 textile dye from aqueous solutions. The adsorbents were characterized by infrared spectroscopy, N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms and scanning electron microscopy. The effects of pH, shaking time and temperature on adsorption capacity were studied. In the acidic pH region (pH 2.0), the adsorption of the dye was favorable using both adsorbents. The contact time to obtain equilibrium at 298 K was fixed at 1 hour for both adsorbents. The activation energy of the adsorption process was evaluated from 298 to 323 K for both adsorbents. The Avrami fractional-order kinetic model provided the best fit to the experimental data compared with pseudofirst- order or pseudo-second-order kinetic adsorption models. For Reactive Red 194 dye, the equilibrium data were best fitted to the Liu isotherm model.

**Keywords:** multi-walled carbon nanotube; activated carbon; adsorption; nonlinear isotherm fitting; Reactive Red 194 dye.

## CONTEÚDO

1	Introdução.....	1
2	Objetivos.....	2
3	Revisão Bibliográfica .....	3
3.1	Carvão Ativado .....	3
3.2	Nanotubos de Carbono.....	4
3.2.1	Propriedades dos Nanotubos de Carbono.....	5
3.3	Adsorção de Corantes Sintéticos em Nanotubos de Carbono.....	8
4	Procedimento Experimental .....	11
4.1	Soluções .....	11
4.2	Adsorventes .....	12
4.3	Estudos de adsorção.....	14
4.4	Modelos cinéticos e de equilíbrio e sua avaliação estatística .....	15
4.4.1	Modelos cinéticos de adsorção .....	15
4.4.2	Modelos de isotermas de adsorção .....	17
4.4.3	Avaliação Estatística do Modelos Cinéticos e Isotérmicos.....	19
5	Resultados e Discussão dos resultados.....	21
5.1	Caracterização dos adsorventes .....	21
5.2	Efeitos do pH na adsorção .....	25
5.3	Estudo Cinético de Adsorção.....	27
5.4	Estudo de Equilíbrio de Adsorção .....	32
5.4.1	Estudos Termodinâmicos .....	36
6	Conclusões.....	40
7	Sugestões para Futuros Trabalhos .....	42
	Referências Bibliográficas.....	43

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura</b>	<b>Pág.</b>
FIGURA 3.1: REDE DE TÚNEIS DO CARVÃO ATIVADO. (ADAPTADO DE [27]).	3
FIGURA 3.2: MICROGRAFIAS OBTIDAS POR HRTEM DOS PRIMEIROS NANOTUBOS DE CARBONO DE CAMADAS MÚLTIPLAS OBSERVADO POR IJIMA EM 1991.	4
FIGURA 3.3: MICROGRAFIA OBTIDA POR TEM DE UM FEIXE DE NTCPSS (ESQUERDA) E MODELO ESTRUTURAL ESQUEMÁTICA DE SÍTIOS DE ADSORÇÃO EM UM FEIXE DE NTCPSS (DIREITA).	7
FIGURA 3.4: MICROGRAFIA OBTIDA POR TEM DE NTCPMS (ESQUERDA) E MODELO ESTRUTURAL ESQUEMÁTICO PARA UM AGREGADO DE POROS (DIREITA).	8
FIGURA 4.1.: FLUXOGRAMA DA METODOLOGIA APLICADA NESTE TRABALHO.	11
FIGURA 4.2: CORANTE AZO-REATIVO VERMELHO REATIVO 194 (RUBI REATIVO XLR-3).	12
FIGURA 5.1: ESPECTROS VIBRACIONAIS FT-IR DO ADSORVENTES: (A) NTCPM, (B) NTCPM + VR-194, (C) CA E (D) CA+ VR-194.	22
FIGURA 5.2: FÓRMULA ESTRUTURAL TRIDIMENSIONAL DO VR-194. AS DIMENSÕES DA MOLÉCULA FORAM CALCULADAS UTILIZANDO O <i>SOFTWARE</i> ACD/LABS VERSÃO 10.0.	24
FIGURA 5.3: MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV DOS (A) NTCPMS COM MAGNIFICAÇÃO DE 15.000X E (B) CA COM MAGNIFICAÇÃO DE 5.000X.	25
FIGURA 5.4: EFEITO DO PH NA ADSORÇÃO DO CORANTE VR-194 POR NTCPM E CA. CONDIÇÕES: $C_0$ 350,0 MG L <sup>-1</sup> DA SOLUÇÃO CORANTE, MASSA DE ADSORVENTE DE 30,0 MG, A TEMPERATURA FOI FIXADA EM 298 K.	26
FIGURA 5.5: CURVAS DE CINÉTICAS DE ADSORÇÃO DO CORANTE VR-194 A 298 K EM NTCPM (A, B) E CA (C,D): (A) E (C) $C_0$ 300 MG L <sup>-1</sup> ; (B) E (D) $C_0$ 600 MG L <sup>-1</sup> . CONDIÇÕES: PH 2,0 E MASSA DE ADSORVENTE 30,0 MG.	28
FIGURA 5.6: ISOTERMAS DE ADSORÇÃO PARA REMOÇÃO DE VR-194 EMPREGANDO NTCPM. (A) T 298 K; (B) T 303 K; (C) T 308 K; (D) T 313 K; (E) T 318 K; (F) T 323 K. CONDIÇÕES: PH 2,0, MASSA DE ADSORVENTE 30,0 MG E 1H DE TEMPO DE CONTATO.	33
FIGURA 5.7: ISOTERMAS DE ADSORÇÃO PARA REMOÇÃO DE VR-194 EMPREGANDO CA. (A) T 298 K; (B) T 303 K; (C) T 308 K; (D) T 313 K; (E) T 318 K; (F) T 323 K. CONDIÇÕES: PH 2,0, MASSA DE ADSORVENTE 30,0 MG E 1H DE TEMPO DE CONTATO.	34

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela</b>	<b>Pág.</b>
TABELA 5.1: PROPRIEDADES DE TEXTURA DOS ADSORVENTES NTCPM E CA.....	23
TABELA 5.2: PARÂMETROS CINÉTICOS PARA REMOÇÃO DO CORANTE VR-194 EMPREGANDO NTCPM COMO ADSORVENTE. CONDIÇÕES: PH 2,0 E MASSA DE ADSORVENTE 30,0 MG. ....	29
TABELA 5.3: PARÂMETROS CINÉTICOS PARA REMOÇÃO DO CORANTE VR-194 EMPREGANDO CA COMO ADSORVENTE. CONDIÇÕES: PH 2,0 E MASSA DE ADSORVENTE 30,0 MG. ....	30
TABELA 5.4: PARÂMETROS DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DO VR-194 EMPREGANDO NTCPM. CONDIÇÕES: PH 2,0, MASSA DE ADSORVENTE 30,0 MG E 1H DE TEMPO DE CONTATO. ....	35
TABELA 5.5: PARÂMETROS DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DO VR-194 EMPREGANDO CA. CONDIÇÕES: PH 2,0, MASSA DE ADSORVENTE 30,0 MG E 1H DE TEMPO DE CONTATO. .....	36
TABELA 5.6: PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DA ADSORÇÃO DO CORANTE VR-194 COM OS ADSORVENTES NTCPM E CA. ....	38



## LISTA DE SÍMBOLOS

$A$ : Constante de Arrhenius

$C_e$ : Concentração do adsorvato no equilíbrio [mg.L<sup>-1</sup>]

$C_f$ : Concentração do corante após o processo de adsorção [mg.L<sup>-1</sup>]

$C_0$ : Concentração inicial da solução de corante em contato com o adsorvente [mg.L<sup>-1</sup>]

$E_a$ : Energia de ativação de Arrhenius [kJ.mol<sup>-1</sup>]

$F_{\text{error}}$ : Função objetiva

$k_{AV}$ : Constante cinética de Avrami [h<sup>-1</sup>]

$k_f$ : Constante da taxa de pseudo-primeira ordem [h<sup>-1</sup>]

$k_s$ : Constante da taxa de pseudo-segunda ordem [g.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>]

$K$ : Constante de equilíbrio de adsorção da isoterma ajustada

$K_F$ : Constante de Freundlich [mg.g<sup>-1</sup>(mg.L<sup>-1</sup>)<sup>-1/n</sup>]

$K_L$ : Constante de equilíbrio de Langmuir [L.mg<sup>-1</sup>]

$K_g$ : Constante de equilíbrio de Liu [mg.L<sup>-1</sup>]

$m$ : Massa de adsorvente [g]

$n$ : Número de pontos experimentais

$n_{AV}$ : Ordem fracionária de reação relacionada ao mecanismo de adsorção

$n_F$ : Expoente de Freundlich

$n_g$ : Expoente de Liu

$p$ : Número de parâmetros do modelo

pH<sub>f</sub>: pH final da solução

pH<sub>i</sub>: pH inicial da solução

pH<sub>ZPC</sub>: valor do pH no ponto de carga zero

$q$ : Quantidade de corante adsorvido pelos adsorventes [ $\text{mg.g}^{-1}$ ]

$q_e$ : Quantidade de adsorvato removido no equilíbrio [ $\text{mg.g}^{-1}$ ]

$q_{\text{modelo}}$ : Capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente fornecida pelo modelo

$q_{i, \text{experimental}}$ : Capacidade de adsorção experimental

$q_t$ : Quantidade de adsorvato adsorvido no tempo  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$\bar{q}_{i, \text{experimental}}$ : Media de todos os valores de  $q_{i, \text{experimental}}$

$Q_{\text{max}}$ : Capacidade máxima de adsorção do adsorvente [ $\text{mg.g}^{-1}$ ]

$R$ : Constante universal dos gases [ $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ]

$R^2_{\text{ajust}}$ : Coeficiente de determinação ajustado

$t$ : Tempo de contato [min]

$T$ : Temperatura absoluta [K]

$V$ : Volume de solução de corante [L]

## LETRAS GREGAS

$\Delta G^\circ$  : Variação da energia livre de Gibbs [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]

$\Delta H^\circ$  : Variação da entalpia [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]

$\Delta S^\circ$  : Variação na entropia [ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ]

## ABREVIATURAS

BET – Brunauer, Emmett e Teller

BJH - Barrett, Joyner e Halenda

CA – Carvão ativado

FT-IR - *Fourier transform infrared spectroscopy*

MEV - Microscópio eletrônico de varredura

MET - Microscópio eletrônico de transmissão

NTC – Nanotubos de carbono

NTCPM – Nanotubos de carbono de paredes múltiplas

NTCPS – Nanotubos de carbono de parede simples

VR-194 – Vermelho Reativo 194 (Rubi Reativo XLR-3)

# 1 Introdução

A indústria têxtil é caracterizada pelo seu elevado consumo de água em suas etapas de fabricação e também, pela elevada produção de efluentes industriais. Os processos de tingimento e acabamento são as principais fontes de poluição de efluentes têxteis. Efluentes contendo corantes representam um sério problema ambiental devido sua alta toxicidade e possível acúmulo no meio ambiente. A presença de corantes na água reduz a penetração da luz, o que impede a fotossíntese da flora aquosa [1,2]. Esses também são esteticamente repreensíveis para beber e para outros fins [3]. Além disso, os corantes podem causar alergia, dermatite, irritação a pele [4] e também provocam câncer [5] e até mesmo mutações nos seres humanos [6].

O método mais eficiente para a remoção de corantes sintéticos em efluentes aquosos é a técnica físico-química de adsorção [7,8,9]. Essa técnica consiste na transferência do corante presente no efluente (fase líquida) para uma fase sólida [10,11,12]. Posteriormente, o adsorvente pode ser regenerado ou armazenado em local seco, sem contato direto com o ambiente [13].

Diferentes adsorventes têm sido propostos para a remoção de corantes de soluções aquosas [14,15,16,17,18,19,20]. Entre estes, os nanotubos de carbono (NTC) têm sido utilizados para a remoção bem sucedida de corantes de efluentes aquosos [21,22,23,24,25,26]. Esses são uma alternativa atraente para a remoção de corante de efluentes aquosos, pois possui grande área superficial específica, diminuto tamanho, elevada razão de aspecto, bem como estruturas ocas e em camadas.

No presente trabalho, nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) e carvão ativado em pó (CA) foram utilizados como adsorventes para a remoção bem sucedida do corante azo-reativo Vermelho Reativo 194 (Rubi Reativo XLR-3) (VR-194) de soluções aquosas. Este corante é intensamente utilizado no tingimento tecidos nas indústrias brasileiras.

## 2 Objetivos

Este estudo foi conduzido no sentido de verificar a eficiência da remoção de um corante sintético de interesse ambiental através do processo de adsorção em batelada utilizando NTCPM e CA como meio adsorvente.

Os objetivos específicos são:

- Caracterização dos adsorventes NTCPM e CA;
- Realizar estudos comparativos da eficiência de adsorção do corante VR-194 entre NTCPM e CA;
- Determinar as curvas cinéticas dos corantes contrapondo os modelos teóricos aos resultados experimentais;
- Determinar as isotermas de equilíbrio para a adsorção de corantes têxteis.

## 3 Revisão Bibliográfica

### 3.1 Carvão Ativado

O carvão ativado é um composto de origem natural formado basicamente por carbono (cerca de 87 - 97 %), mas também possui outros elementos como, por exemplo, oxigênio, hidrogênio, enxofre e nitrogênio [27]. Esse também pode apresentar substâncias e/ou compostos inorgânicos em quantidades que podem variar de 1 a 20%. Esse material carbonáceo se caracteriza por apresentar estrutura porosa, elevada área superficial e forma microcristalina amorfa [27]. O CA pode ser preparado (ativado) através do tratamento com gases oxidantes de precursores carbonizados e carbonização de materiais carbonosos, misturados com produtos químicos desidratantes [27].

Uma vez ativado, o CA apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores, como mostra a Figura 3.1.

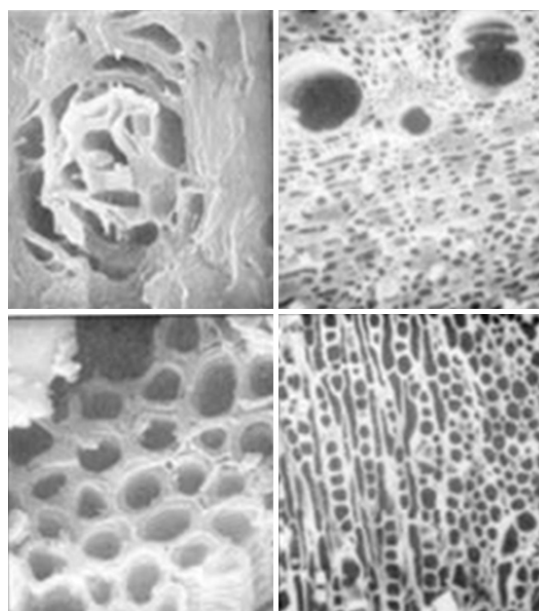


Figura 3.1: Rede de túneis do carvão ativado. (Adaptado de [27]).

A estrutura e a composição do carvão ativado derivam tanto de suas propriedades adsorventes, como de suas propriedades químicas. As propriedades

adsorventes se devem principalmente a sua alta superfície interna que podem atingir  $1.200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  [27]. De fato, o CA é o adsorvente mais utilizado para eliminar odores, mau gosto e substâncias orgânicas dissolvidas como, por exemplo, a remoção de corantes a partir da solução aquosa [1-3,16].

### 3.2 *Nanotubos de Carbono*

Em meados de 1991, o físico Sumio Iijima, do laboratório da NEC - Japão, realizando experimentos de descarga por arco elétrico, observou a formação de fibras carbônicas moleculares na forma cilíndrica, fechada nas extremidades por seis anéis pentagonais [28]. Iijima, utilizando a técnica de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (do inglês *high resolution transmission electron microscopy* - HRTEM), verificou que tais fibras possuíam estruturas tubulares concêntricas, isto é, compostas por multicamadas, com diferentes helicidades, comprimentos da ordem de micrômetros e diâmetros da ordem de poucos nanômetros (ver Figura 3.2). Era a descoberta de uma nova família de alótropos de carbono, denominadas mais tarde de nanotubos de carbono, devido a sua morfologia tubular com dimensões nanométricas.

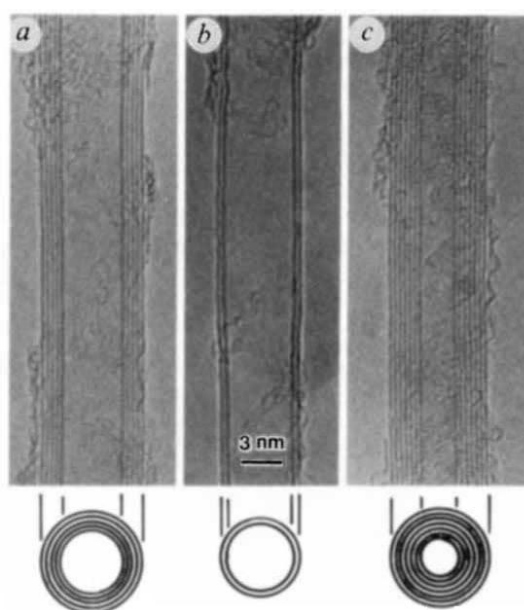


Figura 3.2: Micrografias obtidas por HRTEM dos primeiros nanotubos de carbono de camadas múltiplas observado por Iijima em 1991.

Em 1993, Sumio Iijima e Toshinari Ichihashi da NEC-Japão e Donald Bethune e colaboradores da IBM, Almaden Research Center-USA, trabalhando de forma independente, descobriram os nanotubos de carbono de parede simples – NTCPS (do inglês *single-walled carbon nanotube* - SWNT) [29,30]. A técnica utilizada por esses pesquisadores era baseada em experimentos de descarga por arco elétrico, no qual usaram ânodos de carbono contendo pequenas quantidades de metais de transição, com exemplo ferro, cobalto, ítrio e níquel.

Os NTCs são compostos por carbonos com ligações hibridizadas  $sp^2$ , distorcidas devido à curvatura da estrutura. A razão física para a existência destas nanoestruturas curvadas de carbono  $sp^2$ , é que uma única camada de grafite de tamanho finito possui muitos átomos nas bordas com ligações incompletas, e estas ligações correspondem a elevados estados de energia. Conseqüentemente, a energia total para um pequeno número de átomos (30-100) é reduzida eliminando tais ligações incompletas através da formação de estruturas fechadas como fulerenos e nanotubos de carbono [31].

Os NTCs são produzidos principalmente pelas técnicas de arco elétrico, ablação a laser e deposição química por vapor catalisada (DQVC) [32].

### 3.2.1 Propriedades dos Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono são nanoestruturas únicas com propriedades eletrônicas e mecânicas notáveis, alguns decorrentes de sua estreita relação com o grafite, outras de seu aspecto unidimensional (pequeno diâmetro e grande razão comprimento/diâmetro  $>10^3-10^6$ ) e também, ao fato de se apresentarem na forma de parede simples ou de múltiplas camadas.

Inicialmente, os NTCs despertam grande interesse na comunidade científica devido à sua exótica estrutura eletrônica. Como outras propriedades intrigantes foram descobertas, tais como a sua notável propriedade de transporte eletrônico, NTCs metálicos podem transportar densidades de corrente de até  $10^9$  A  $cm^{-2}$  [33]; propriedades mecânicas, módulo de Young dos NTCs é de aproximadamente de 1 TPa [34] e o módulo de elasticidade varia entre 0,91 TPa e 1,26 TPa [35,36]; e espectros Raman únicos, o interesse tem crescido em seu potencial de utilização em eletrônica em nano escala, nano cabos ultra resistentes e em uma variedade de outras aplicações.



Particularmente interessante é a possibilidade de utilizar NTCs como nanoadsorventes. No que diz respeito às propriedades de adsorção dos NTCs, deve-se considerar as suas superfícies interna e externa. Diversos estudos destacam a natureza porosa dos NTCs [37,38,39,40]. Nos NTCPMs, os poros podem ser divididos em cavidades internas de pequenos diâmetros (na faixa de 3 a 6 nm, em uma distribuição estreita de tamanhos) e em agregados de poros (na faixa de 20 a 40 nm, em uma distribuição larga de tamanhos), formados pela interação entre NTCPMs [39]. Os agregados de poros são formados pelo emaranhamento de dezenas e centenas de NTCPMs individuais que são aderidas entre si como resultado de forças de atração do tipo van der Waals [39].

Os diversos métodos de caracterização têm mostrado a natureza microporosa dos NTCPs e a natureza mesoporosa daqueles de paredes múltiplas [41]. Dessa forma, os primeiros exibem frequentemente área superficial específica maior que os outros. Experimentalmente, é relatado que a área superficial dos NTCPs como crescidos varia entre 400 e 900 [41]  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  (volume de microporos de 0,15 até 0,3  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ) e os NTCPMs com crescidos apresentam área superficial entre 65 e 400  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  (volume de mesoporos de 0,5 até 2,0  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ) [38,41]. Devido às fortes interações van der Waals, os NTCPs se aderem uns aos outros e formam feixes (*bundles*) com mostra a Figura 3.3. Assim, para os NTCPs, tanto o diâmetro dos tubos quanto o número de tubos no feixe pode variar os valores da área superficial [41].

Em feixes de NTCPs existem sítios de adsorção distintos àqueles esperados em um nanotubo individual que contribuem significativamente para a adsorção total. Conforme demonstrado na Figura 3.3, a adsorção em um feixe de NTCPs pode ocorrer em quatro sítios distintos, sendo esses: nos sulcos formados pelo contato entre tubos adjacentes na parte externa dos feixes, nos canais intersticiais formados nos feixes de nanotubos, na superfície externa e na região interna dos nanotubos ou poros com extremidades abertas [42,43].

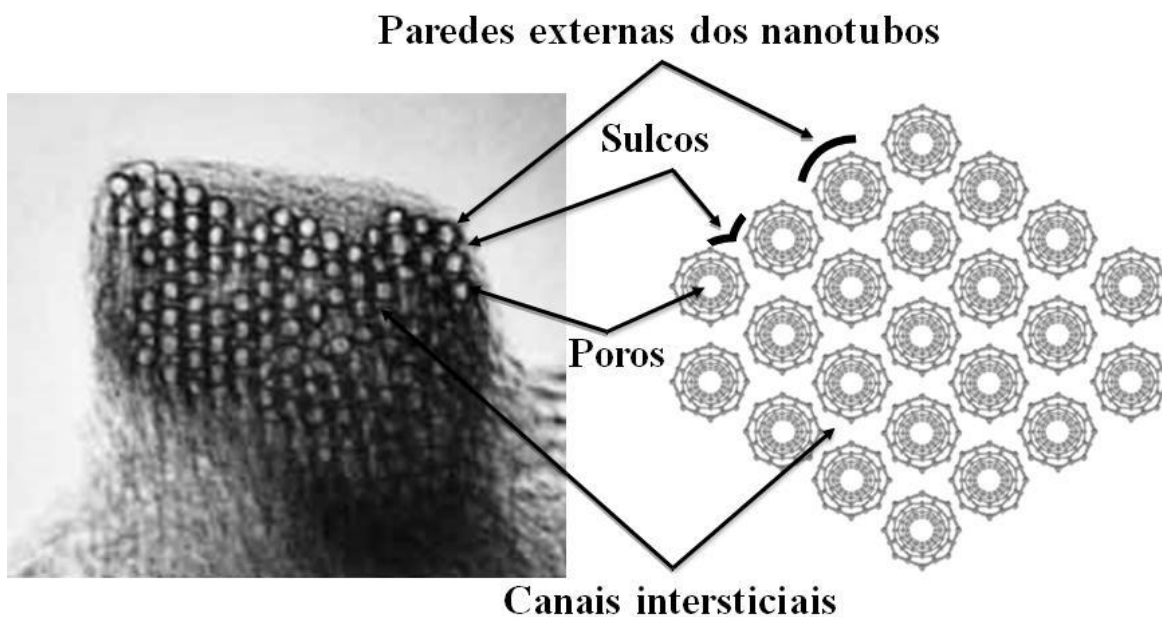


Figura 3.3: Micrografia obtida por TEM de um feixe de NTCPSs (esquerda) e modelo estrutural esquemática de sítios de adsorção em um feixe de NTCPSs (direita).

O espaçamento intersticial formado entre os nanotubos em um feixe é uma boa possibilidade de adsorção de pequenas adsorvatos como, por exemplo, moléculas de compostos gasosos [43].

Ao contrário dos NTCPSs, os NTCPMs não se encontram na forma de feixes e seus sítios de adsorção são constituídos por agregados de poros (ver Figura 3.4), na região interna em NTCPMs com extremidades abertas ou ainda e nas paredes externas [40]. Esse último caso, a presença de defeitos, tal como uma camada de grafeno incompleta, deve ser considerada.

Além dos sítios de adsorção formados por agregados de poros, em NTCPM, e em um feixe de NTCPSs, a superfície externa de um NTC individual, prevê a distribuição uniformemente de sítios hidrofóbicos para produtos químicos orgânicos [24].

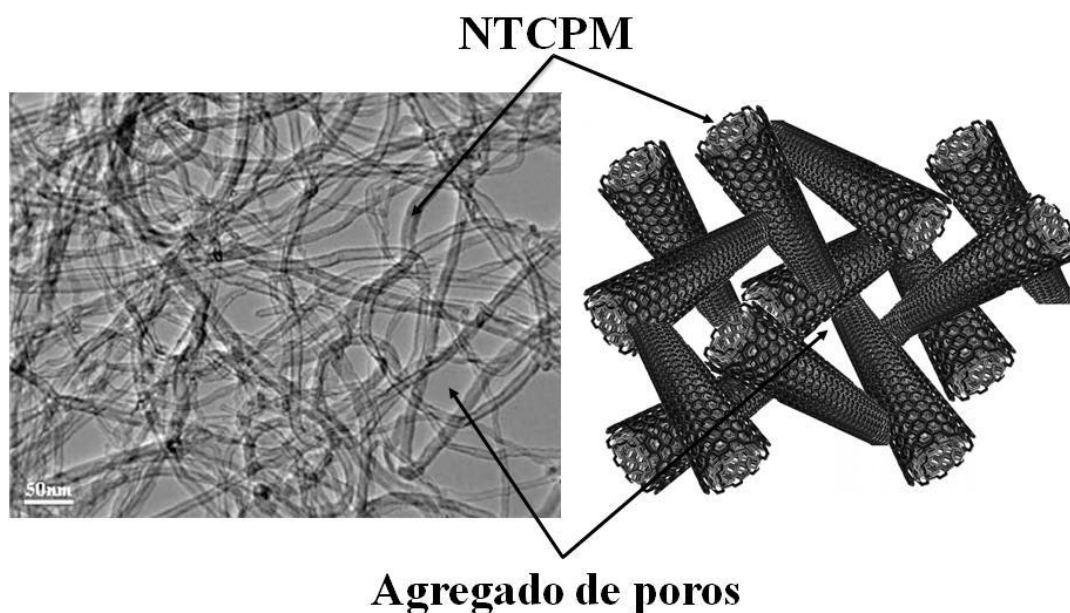


Figura 3.4: Micrografia obtida por TEM de NTCPMs (esquerda) e modelo estrutural esquemático para um agregado de poros (direita).

### 3.3 Adsorção de Corantes Sintéticos em Nanotubos de Carbono

A utilização de NTC como adsorventes em nano escala tem sido objeto de estudo de diversos pesquisadores [14-20]. Esses são uma alternativa atraente para a remoção de contaminantes de efluentes aquosos devido ao diminuto tamanho, alta razão de aspecto, estrutura tubular e em camadas (no caso de NTCPMs) e elevada área superficial, que pode ser alterada, buscando maior seletividade para um determinado adsorvato. Aliado a isso, NTCs podem se aderir uns aos outros formando feixes, no caso de NTCPSs ou agregados de poros formados pelo emaranhamento de NTCPMs, o que altera significativamente o processo de adsorção. No entanto, o uso de NTC para a descontaminação de corantes de efluentes aquosos ainda não tem sido amplamente estudado, o que justifica o presente trabalho.

NTCPMs se mostraram eficientes em adsorver o corante *Procion Red MX-5B* em diferentes pHs e temperaturas [21]. A capacidade de adsorção inicialmente desses aumenta com a massa até  $0,25 \text{ g L}^{-1}$  e depois diminuiu para quantidades superiores a  $0,25 \text{ g L}^{-1}$ . Nesse estudo, os coeficientes de correlação linear e desvios padrão das isotermas de Langmuir e Freundlich foram determinados e os resultados revelaram que

essa última foi a que melhor se ajustou aos resultados experimentais. No estudo cinético, foram utilizados os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula. Os resultados de regressão mostraram que as cinéticas de adsorção foram mais precisamente representadas pelo modelo de pseudo-segunda ordem. Mudanças na energia livre de adsorção, entalpia e entropia, bem como a energia de ativação também foram determinadas. A entalpia e a entropia foram  $31,55 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $216,99 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , respectivamente, em  $\text{pH} = 6,5$  e  $41,47 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $244,64 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  em  $\text{pH} = 10,0$ . A energia de ativação foi de  $33,35 \text{ kJ mol}^{-1}$  em  $\text{pH} = 6,5$ . Os valores de entalpia, energia livre de adsorção e energia de ativação sugeriram que a adsorção do corante *Procion Red MX-5B* em NTCPMs ocorreu pelo processo de fisissorção e de forma espontânea.

A viabilidade de remoção dos corantes diretos *Direct Yellow 86* e *Direct Red 224* de soluções aquosas usando NTCPMs como nanoadsorventes também foi avaliada [22]. Os efeitos da concentração do corante, da dosagem de NTC, bem como os efeitos da força iônica e da temperatura na adsorção foram analisados. Os modelos de pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula e Bangham foram adotados para avaliar os dados experimentais e, assim, elucidar o processo de cinética de adsorção. Além disso, utilizaram os modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich e Temkin para descrever o equilíbrio de adsorção. O percentual de adsorção desses corantes diretos aumentou com o aumento da massa de NTCs, com a adição de NaCl e com a elevação da temperatura. Por outro lado, o percentual de adsorção diminuiu com o aumento da concentração de corante. O modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor representou as cinéticas de adsorção. A isoterma de Freundlich foi a que melhor se ajustou ao corante *Direct Yellow 86* e a isoterma de Dubinin-Radushkevich ao corante *Direct Red 224*. A capacidade de adsorção dos NTCs para adsorver o *Direct Yellow 86* e o *Direct Red 224* foram de  $56,2$  e  $61,3 \text{ mg g}^{-1}$ , respectivamente. Para *Direct Yellow 86*, a entalpia e a entropia foram  $13,69 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $139,51 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , respectivamente, e os para *Direct Red 224* foram de  $24,29 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $172,06 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , respectivamente. Os valores de entalpia, entropia e energia livre de adsorção indicam que a adsorção desses corantes diretos por NTCs se dá de forma espontânea e através do processo de fisissorção.

NTCPMs funcionalizados foram utilizados com adsorventes para adsorver os corantes azos-aniônicos *Direct Congo Red*, *Reactive Green HE4BD* e *Golden Yellow*

MR [24]. A influência do pH inicial da solução e a concentração inicial do corante no processo de adsorção. Diferentes técnicas de caracterização como microscopia eletrônica e espectroscopias Raman e infravermelho foram utilizadas nesse estudo para analisar a adsorção de azocorantes sobre a superfície dos NTCPMs funcionalizados. Os dados de equilíbrio de adsorção foram analisados usando as isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin, sendo essa última a que melhor se ajustou aos dados experimentais. O estudo cinético de adsorção foi realizado empregando os modelos pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, sendo o primeiro o que melhor representou a cinética de adsorção. A remoção dos corantes azos-aniônicos foi atribuída à interação eletrostática entre as superfícies dos NTCPMs funcionalizados e dos corantes, juntamente com interações do tipo van der Waals. Além disso, a adsorção desses corantes azos não foi significativamente alterada pela variação do pH inicial da solução, sugerindo a sua eventual utilização no tratamento de efluentes industriais.

O efeito da temperatura sobre o equilíbrio de adsorção do corante Azul de Metileno utilizando NTCs como adsorvente também foi estudada [26]. Os dados de equilíbrio de adsorção foram analisados usando duas isotermas amplamente aplicadas: Langmuir e Freundlich. Os resultados revelaram que a isoterma de Langmuir se ajusta muito bem aos resultados experimentais. O estudo cinético foi conduzido utilizando os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula. Os resultados de regressão mostraram que as cinéticas de adsorção foram precisamente representadas pelo modelo de pseudo-segunda ordem. A energia de ativação do sistema obtida foi de  $18,54 \text{ kJ mol}^{-1}$ . A variação da energia livre, variação da entalpia e variação da entropia foram calculadas usando as constantes de adsorção de equilíbrio obtidas a partir da isoterma de Langmuir em diferentes temperaturas. Todos os valores da variação da energia livre foram negativos e os valores das variações da entalpia e entropia foram  $7,29 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $64,6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , respectivamente. Os resultados indicaram que a adsorção do corante Azul de Metileno em NTCs foi espontânea e endotérmica.

## 4 Procedimento Experimental

O Fluxograma demonstrado na Figura 4.1 mostra de uma forma sucinta a metodologia empregada no presente trabalho.

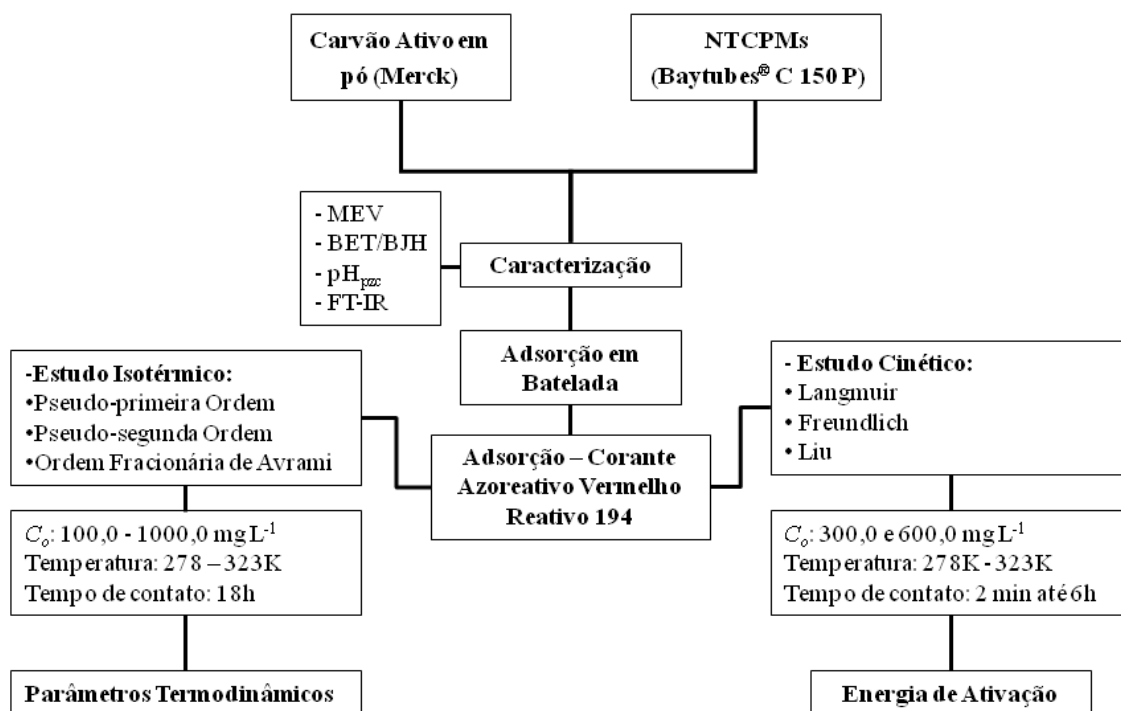


Figura 4.1.: Fluxograma da metodologia aplicada neste trabalho.

### 4.1 Soluções

Água deionizada foi utilizada durante todo o experimento para o preparo das soluções. O corante têxtil azo-reativo Vermelho Reativo 194 (Rubi Reativo XLR-3) (C.I. 18214,  $C_{27}H_{18}N_7O_{16}S_5ClNa_4$ , MM 984,21 g mol<sup>-1</sup>) foi obtido através da *Dynasty Colourants*. O corante foi usado sem purificação adicional.

Tal corante apresenta três grupos sulfônicos e um grupo sulfato-etil-sulfônico, que o torna solúvel em soluções aquosas (ver Figura 4.2). Estes grupos apresentam cargas negativas em soluções altamente ácidas devido aos seus valores pKa inferiores a zero [44].

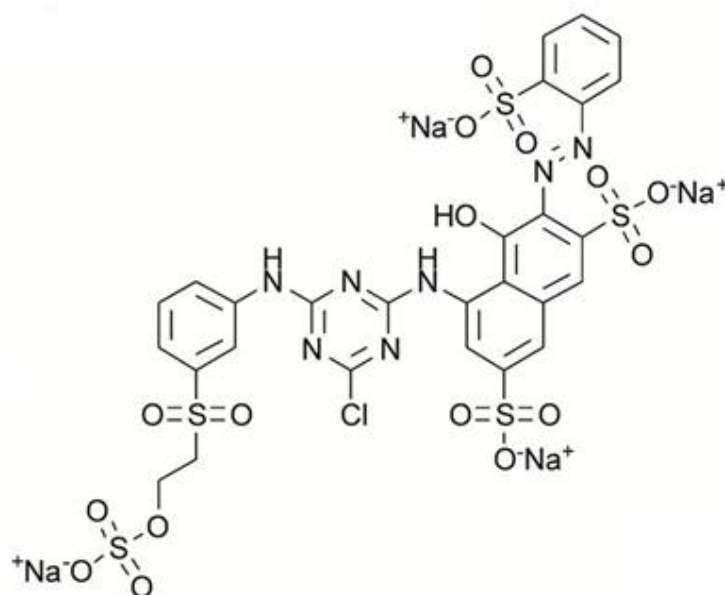


Figura 4.2: Corante azo-reativo Vermelho Reativo 194 (Rubi Reativo XLR-3).

A solução estoque foram preparadas pela dissolução do corante precisamente pesado em água destilada numa concentração de  $5.000 \text{ mg L}^{-1}$ . A partir da solução estoque do corante em água, foram preparados os padrões das curvas de calibração utilizando balões volumétricos e também foram realizadas todas as diluições necessárias para os experimentos.

As soluções de trabalho do VR-194 forma obtidas por diluição serial das soluções estoque. Os ajustes de pH das soluções foram feitos com alíquotas de soluções de HCl e NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , utilizando um pHmetro de Schott Lab 850.

## 4.2 Adsorventes

Os NTCPMs com pureza de 95% (Baytubes<sup>®</sup> C 150 P), preparados através do método DQVC [45], foram adquiridos junto a Bayer. O CA em pó foi fornecido pela Merck. Ambos adsorventes foram utilizados sem purificação adicional.

A fim de obter uma granulometria padrão, os adsorventes foram moídos, com o auxílio de um pistilo e um almofariz, e peneirados com uma peneira *mesh* 150.

Os adsorventes NTCPM e CA foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (do inglês *Fourier transform infrared spectroscopy* – FT-IR) usando um espectrômetro *Varian*, modelo 640-IR. Os espectros foram obtidos com uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  com 100 leituras cumulativas.

As análises de área superficial e porosidade foram realizadas com um analisador de adsorção volumétrica, Nova 1000, fabricado pela *Quantachrome Instruments*, a temperatura de 77 K (ponto de ebulição do nitrogênio). As amostras foram pré-tratadas a 473 K por 24 h sob atmosfera de nitrogênio a fim de eliminar a umidade adsorvida na superfície da amostra sólida. As amostras foram então submetidas a 298 K no vácuo, chegando a pressão residual de  $10^{-4}$  Pa. As áreas superficiais específicas foram determinadas pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) [46] e os volumes e diâmetros médios de poros foram obtidos usando o método de Barrett, Joyner e Halenda (BJH) [47].

A microestrutura dos adsorventes foi avaliada usando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Jeol, modelo JSM 6060. A voltagem de aceleração de 15 a 20 kV e aumentos que variaram de 100 a 30.000 vezes foram utilizados na análise dos adsorventes.

Para a determinação do potencial de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) dos adsorventes, foram adicionados 20,00 mL de solução de NaCl  $0,050\text{ mol.L}^{-1}$  com pH inicial ( $\text{pH}_i$ ) previamente ajustado (o  $\text{pH}_i$  foi ajustado de 2 a 10 pela adição de  $0,1\text{ mol.L}^{-1}$  de HCl e NaCl) a vários frascos cilíndricos, com volume de 50,0 mL, de poliestireno de alta densidade (altura de 117 milímetros de diâmetro e 30 mm). Os valores do  $\text{pH}_i$  das soluções foram medidos sem que a solução tivesse contato com o adsorvente. Em cada um dos frascos foram acrescentados 50,0 mg dos adsorventes e, imediatamente, os mesmos foram tampados. As suspensões foram deixadas sob agitação constante em um agitador Tecnal, modelo TE-240, a 150 rpm e 298 K, por 48 horas, para que atingissem o equilíbrio. As suspensões foram, então, centrifugadas a 16.000 rpm por 10 minutos, em uma centrífuga Herolab UNICEN M (Estugarda, Alemanha), e os valores de pH final das soluções ( $\text{pH}_f$ ) sobrenadantes foram registrados. O valor de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  é o ponto em que a curva de  $\Delta\text{pH}$  ( $\text{pH}_f - \text{pH}_i$ ) em função do  $\text{pH}_i$  cruza a linha de zero [10,48].



### 4.3 Estudos de adsorção

Para estabelecer precisão, confiabilidade e reprodutibilidade dos dados coletados, todas as medidas de adsorção, utilizando o método de adsorção em batelada, foram realizadas em triplicata. Para os testes, 30,0 mg de adsorvente foram colocados em um frascos cilíndricos, com volume de 50,0 mL, de polipropileno de alta densidade (altura de 117 mm e diâmetro de 30 mm) contendo 20,0 mL da solução com corante (100,0-1000,0 mg L<sup>-1</sup>) [49], que foram agitados por um tempo adequado (2 min a 6 h nos experimentos cinéticos e 18 h nas isotermas de equilíbrio) em diferentes temperaturas (298-323 K). O pH das soluções de corante variou de 2,0 a 10,0. Posteriormente, a fim de separar os adsorventes das soluções aquosas, os frascos foram centrifugados a 16.000 rpm por 5 min usando uma centrífuga Herolab UNICEN M (Estugarda, Alemanha), para o estudo de equilíbrio isotérmico ou filtradas com o auxílio de membranas de acetato de celulose, com porosidade de 0,2 µm, nos experimentos cinéticos, e alíquotas de 1 a 10 mL do sobrenadante foram propriamente retiradas para posteriores leituras.

A concentração final do corante que permaneceu na solução foram determinadas por espectrofotometria visível usando um espectrofotômetro T90 + UV-VIS fornecido por PG Instruments (Londres, Inglaterra), equipado com células de quartzo óptico. As medidas de absorvância foram feitas no comprimento de onda máximo do corante VR-194, ou seja, em 505 nm.

A quantidade de corante adsorvido e a porcentagem de remoção do corante pelo adsorvente foram calculadas através das Eqs. (4.1) e (4.2), respectivamente:

$$q = \frac{(C_o - C_f)}{m} \cdot V \quad (4.1)$$

e

$$\%Remoção = 100 \times \frac{(C_o - C_f)}{C_o} \quad (4.2)$$

onde  $q$  representa a quantidade de corante adsorvido pelos adsorventes ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $C_0$  a concentração inicial da solução de corante em contato com o adsorvente ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $C_f$  a concentração do corante após o processo de adsorção ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $V$  o volume de solução de corante (L) em contato com o adsorvente e  $m$  a massa do adsorvente (g).

#### ***4.4 Modelos cinéticos e de equilíbrio e sua avaliação estatística***

Vários modelos cinéticos e de equilíbrio são relatados na literatura e neste trabalho foram testados três modelos cinéticos, sendo esses: ordem fracionária de Avrami [50], pseudo-primeira ordem [51] e pseudo-segunda ordem [52]; e três modelos de isotermas de adsorção: Langmuir [53], Freundlich [54] e Liu [55].

##### **4.4.1 Modelos cinéticos de adsorção**

###### ***4.4.1.1 Modelo de Pseudo-Primeira Ordem***

A primeira equação de taxa estabelecida para um sistema de adsorção sólido/líquido foi a de Lagergren, também chamada de pseudo-primeira ordem. Tal equação é amplamente utilizada em processos de adsorção do soluto de uma solução líquida e baseia-se na capacidade de adsorção do sólido [56]. O modelo de Lagergren assume que a taxa de variação da captação do soluto com o tempo é diretamente proporcional a diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida em qualquer tempo [57]. Esse modelo assume ainda que a adsorção é um processo de “falsa” ordem de reação química e a taxa de adsorção pode ser determinada pela Eq.(4.3) [58];

$$\frac{dq}{dt} = k_f (q_e - q_t) \quad (4.3)$$

onde  $q_t$  representa a quantidade de adsorvato removido no tempo  $t$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $q_e$  a capacidade de adsorção no equilíbrio ( $\text{mg}\ \text{g}^{-1}$ ),  $k_f$  a constante da taxa de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ) e  $t$  o tempo de contato (min) entre o adsorvente e o adsorvato. A integração da Eq. (4.3) com as condições iniciais  $q_t = 0$  em  $t = 0$ , e  $q_t = q_t$  em  $t = t$ , leva a seguinte equação;

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_f \cdot t \quad (4.4)$$

rearranjando a Eq. (4.4) numa forma não linear de cinética de pseudo-primeira ordem, tem-se;

$$q_t = q_e \left[ 1 - \exp(-k_f \cdot t) \right] \quad (4.5)$$

#### 4.4.1.2 Modelo de Pseudo-Segunda Ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem, assim como o de pseudo-primeira ordem, baseia-se na capacidade de adsorção da fase sólida e relata o comportamento do processo em toda a faixa de tempo de contato [56]. A taxa de adsorção, segundo esse modelo, pode ser determinada pelas Eq. (4.6) [52];

$$\frac{dq}{dt} = k_s (q_e - q_t)^2 \quad (4.6)$$

onde,  $k_s$  é a constante da taxa de pseudo-segunda ordem ( $\text{g}\ \text{mg}^{-1}\ \text{min}^{-1}$ ). Integrando a Eq. (4.6) com as seguintes condições iniciais:  $q_t = 0$  em  $t = 0$ , e  $q_t = q_t$  em  $t = t$ , tem-se a seguinte expressão:

$$q_t = \frac{k_s \cdot q_e^2 \cdot t}{(1 + k_s \cdot q_e \cdot t)} \quad (4.7)$$

A taxa inicial da adsorção  $h_o$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) pode ser obtida em valores de  $t$  próximos a zero utilizando a seguinte equação;

$$h_o = k_s \cdot q_e^2 \quad (4.8)$$

#### 4.4.1.3 Modelo de Ordem Fracionária

Ainda que os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem sejam empregados na maioria dos estudos de adsorção, a determinação dos parâmetros cinéticos em sistemas contendo modificações nas taxas de adsorção em função da concentração inicial, tempo de adsorção e determinações de cinéticas contendo ordens de adsorção fracionárias precisam ainda ser mais explorados na literatura [50]. Nessa esteira, Lopes *et al.* [50], propuseram uma equação alternativa de ordem fracionária, na qual se fez uma adaptação à função exponencial de Avrami, utilizada para estudar cinética de decomposição térmica;

$$\alpha = 1 - \exp\left[-(k_{AV} \cdot t)^{n_{AV}}\right] \quad (4.9)$$

na qual,  $\alpha$  é a fração de adsorção ( $q_t/q_e$ ) no tempo  $t$ ,  $k_{AV}$  é a constante cinética de Avrami ( $\text{min}^{-1}$ ) e  $n_{AV}$  é a ordem fracionária de reação relacionada ao mecanismo de adsorção [50]. Substituindo o valor de  $\alpha$  na Eq. (4.9), a equação de cinética de Avrami pode ser expressa como,

$$q_t = q_e \cdot \left\{ 1 - \exp\left[-(k_{AV} \cdot t)^{n_{AV}}\right] \right\} \quad (4.10)$$

#### 4.4.2 Modelos de isotermas de adsorção

#### 4.4.2.1 *Modelo de Freundlich*

O modelo de Freundlich é bastante utilizado para descrever isotermas de adsorção devido a sua relativa capacidade de se ajustar aos dados experimentais, aliada à sua simplicidade, o que facilita a estimativa de seus parâmetros [54]. O modelo de Freundlich é matematicamente expresso como;

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n_F} \quad (4.11)$$

onde  $q_e$  é a quantidade de adsorção no equilíbrio [ $\text{mg g}^{-1}$ ],  $C_e$  é a concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $K_F$  é a constante de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção [ $\text{mg g}^{-1}(\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F}$ ] e  $n_F$  é o expoente de Freundlich (adimensional).

#### 4.4.2.2 *Modelo de Langmuir*

O modelo de Langmuir foi o primeiro a assumir a cobertura de uma monocamada na superfície do adsorvente [53]. Com base neste princípio, Langmuir estipulou as seguintes premissas: as moléculas são adsorvidas em um número fixo de sítios de localização bem definida, sendo que cada sítio pode adsorver apenas uma molécula; todos os sítios são energeticamente equivalentes (calor de adsorção idêntico para todos) e não há interação entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos [53].

No modelo de Langmuir, a relação entre as fases é matematicamente descrita como;

$$q_e = \frac{Q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{(1 + K_L \cdot C_e)} \quad (4.12)$$

onde  $K_L$  é a constante de equilíbrio de Langmuir ( $L\ mg^{-1}$ ) e está relacionada com a energia livre de adsorção que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o soluto;  $Q_{max}$  é a constante que representa a cobertura de adsorvato em uma monocamada ( $mg\ g^{-1}$ ), ou seja, a máxima adsorção possível.

#### 4.4.2.3 Modelo de Liu

Outra proposição para descrever o comportamento de isotermas foi proposto por Liu *et al* (2003). Esse modelo corresponde na combinação dos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Hill [55] e é expresso segundo a equação (4.13);

$$q_e = \frac{Q_{max} \cdot (K_g \cdot C_e)^{n_g}}{1 + (K_g \cdot C_e)^{n_g}} \quad (4.13)$$

onde  $K_g$  é a constante de equilíbrio de adsorção de Liu ( $L\ mg^{-1}$ ),  $n_g$  é o expoente de Liu (adimensional) e  $Q_{max}$  é a capacidade máxima de adsorção ( $mg\ g^{-1}$ ). O modelo de Liu não possui restrições quanto ao valor do expoente, o que não o torna limitado [55].

#### 4.4.3 Avaliação Estatística dos Modelos Cinéticos e Isotérmicos

Os modelos cinéticos e de equilíbrio serão ajustados empregando um método não linear, com interações sucessivas, calculadas pelo método de Levenberg-Marquardt. Também serão calculadas, a partir do software Microcal Origin 7.0 interações não lineares do método Simplex. Além disso, os modelos também serão avaliados pela função de determinação ajustada ( $R_{ajust}^2$ ), bem como por uma função de objetiva ( $F_{error}$ ) [59], que mede as diferenças entre a quantidade de corante adsorvida, previstas pelos modelos, e as quantidades medidas experimentalmente. As equações de  $F_{error}$  e  $R_{ajust}^2$  são apresentadas a seguir, respectivamente [59]:

$$F_{error} = \sqrt{\sum_i^n (q_{i,experimental} - q_{modelo})^2 \cdot \left(\frac{1}{n-p}\right)} \quad (4.14)$$

e

$$R_{ajust}^2 = \left\{ 1 - \left[ 1 - \left( \frac{\sum_i^n (q_{i,experimental} - \bar{q}_{i,experimental})^2 - \sum_i^n (q_{i,experimental} - q_{modelo})^2}{\sum_i^n (q_{i,experimental} - \bar{q}_{i,experimental})^2} \right) \cdot \left(\frac{n-1}{n-p}\right) \right] \right\} \quad (4.15)$$

Na Eq.(4.14),  $q_{modelo}$  representa a capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente fornecida pelo modelo pré-definido e ajustado,  $q_{i,experimental}$  é a capacidade de adsorção experimental,  $p$  é o número de parâmetros do modelo e  $n$  é o número de pontos experimentais realizados. Na Eq.(4.15),  $\bar{q}_{i,experimental}$  representa a media de todos os valores de  $q_{i,experimental}$ . Os modelos que possuírem menores valores de  $F_{error}$  e valores de  $R_{ajust}^2$  mais próximos de 1 são os mais adequados para descrever o comportamento experimental [59].

## 5 Resultados e Discussão dos resultados

### 5.1 Caracterização dos adsorventes

A técnica de FT-IR foi usada para observar os grupos presentes nas superfícies dos adsorventes (NTCPM e CA) e também, para identificar os grupos responsáveis pela adsorção do corante. Os espectros de infravermelho das amostras dos adsorventes puros e dos adsorventes carregados com corantes (antes e após o processo de adsorção) foram registrados no intervalo de  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  e são demonstrados na Figura 5.1.

Como anteriormente observado para o carvão ativado [60], após o procedimento de adsorção, os grupos funcionais que interagem com o corante sofrem uma mudança para números de onda mais baixo quando o adsorvato retira elétrons dos grupos do adsorvente. Por outro lado, quando o adsorvato fornece elétrons para o adsorvente, as bandas vibracionais do FT-IR são deslocadas para números de onda mais elevados [60].

As imagens (A) e (B) da Figura 5.1 mostram os espectros vibracionais FT-IR do NTCPM antes da adsorção e carregados com o corante VR-194 (NTCPM + VR-194) após a adsorção, respectivamente. As bandas do espectro vibracional com máximo em torno de  $3439$  e  $3433\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas às ligações O-H (estiramento), antes e depois da interação, respectivamente [60,61], que indica que esse grupo desempenha um papel importante na adsorção do corante VR-194. As duas bandas em  $2922$  e  $2855\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico de grupo  $\text{CH}_2$ , respectivamente [60,61], que apresentam os mesmos números de onda antes e após a adsorção do corante, indicando que esses grupos não participam do processo de adsorção. Pequenas bandas em  $1737$  e  $1731\text{ cm}^{-1}$ , antes e após a adsorção, respectivamente, são atribuídos aos grupos carbonila do ácido carboxílico [60,61]. Bandas agudas e intensas observadas em  $1638$  e  $1633\text{ cm}^{-1}$ , antes e após a adsorção, respectivamente, são atribuídas ao estiramento assimétrico de grupos carboxilato [61]. As bandas em  $1545$  e  $1446\text{ cm}^{-1}$  apresentadas sobre os NTCPMs foram atribuídas aos modos dos anéis aromáticos [61], deslocaram-se para números de onda maiores ( $1549$  e  $1457\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente), e também, a intensidade relativa dessas bandas foi notavelmente diminuída após a adsorção do corante VR-194. Estas mudanças das bandas FT-IR após a adsorção do



corante (Figura 5.1(B)), indicam que o mecanismo de interação do corante VR-194 com o NTCPM também devem ocorrer pela interação do tipo  $\pi - \pi$  do corante com os anéis aromáticos do nanotubo de carbono [60], além das interações com outros grupos funcionais (OH, COOH). Adicionalmente, as fortes bandas verificadas em 1112-1067  $\text{cm}^{-1}$  e 1109-1055  $\text{cm}^{-1}$  antes e depois de adsorção, respectivamente, confirmaram a presença de ligação C-O (Figura 5.1((B)) [60,61], reforçando a interação do corante com os grupos carboxilato. Com base nas bandas do FT-IR, pode-se concluir que a adsorção do corante VR-194 pelo NTCPM ocorre principalmente pela ação dos grupos OH, COOH e os anéis aromáticos.

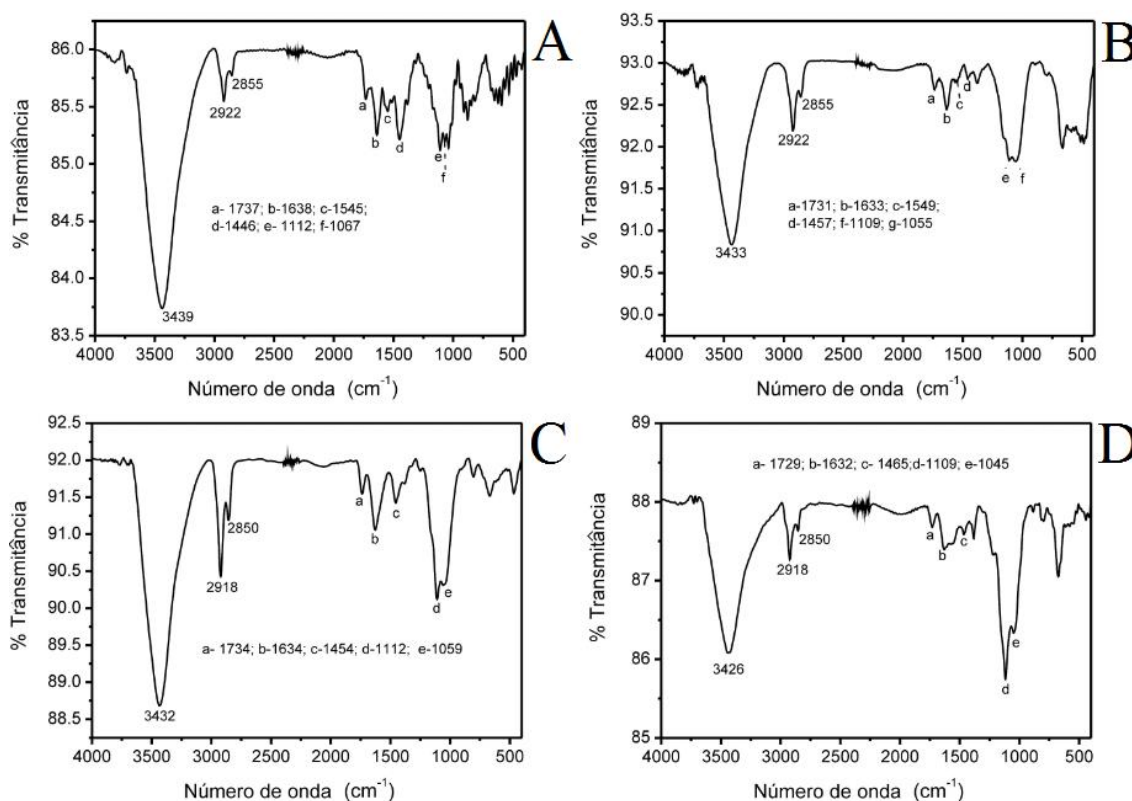


Figura 5.1: Espectros vibracionais FT-IR do adsorventes: (A) NTCPM, (B) NTCPM + VR-194, (C) CA e (D) CA+ VR-194.

Os espectros vibracionais do CA puro e carregado com o corante VR-194 (CA + VR-194) apresentaram bandas de absorção em 3432 e 3426  $\text{cm}^{-1}$ , que são atribuídas às ligações O-H (estiramento), antes (Figura 5.1 (C)) e depois de adsorção (Figura 5.1(D)), respectivamente [61], indicando que esse grupo exerce um papel importante na adsorção

do corante VR-194. As bandas em 2918 e 2850  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico, respectivamente, de grupo  $\text{CH}_2$  [60,61], que apresentam os mesmos números de onda, antes e depois de adsorção, indicando que estes grupos não participam do processo de adsorção, como foi observado no caso dos NTCPMs.

Além disso, existem várias pequenas bandas no intervalo de 1734-1729  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas aos grupos carbonila do ácido carboxílico [60,61]. Bandas agudas em 1634  $\text{cm}^{-1}$  e 1632  $\text{cm}^{-1}$ , antes e depois do processo de adsorção em batelada, respectivamente, são atribuídas ao estiramento assimétrico de grupos carboxilato. Observou-se que esta banda foi transferida para menores números de onda e que sua intensidade relativa foi diminuída após a adsorção do corante (Figura 5.1(D)). A banda a 1454  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída aos modos dos anéis aromáticos [61], é deslocada para números de onda mais altos (1465  $\text{cm}^{-1}$ ) além de diminuir sua intensidade refletiva, após adsorção do corante VR-194. Essas mudanças indicaram que houve interação do tipo  $\pi - \pi$  do corante com os anéis aromáticos do CA [60], como foi observado para os NTCPMs. Além disso, as fortes bandas nos intervalos 1112-1059 e 1109-1045  $\text{cm}^{-1}$ , antes e depois de adsorção, respectivamente, confirmaram a presença de ligação C-O (Figura 5.1(D)) [60,61], reforçando a interação do corante VR-194 com os grupos carboxilatos presente no adsorvente CA. Pelos resultados apresentados na Figura 5.1, pode-se concluir que os grupos funcionais presentes no NTCPM são praticamente os mesmos presentes no CA e o corante interage com ambos adsorventes através dos grupos OH, COOH e anéis aromáticos.

As propriedades de textura dos adsorventes NTCPM e CA são demonstradas na Tabela 5.1. O diâmetro médio dos poros do NTCPM é relativamente grande, quando comparado ao do CA, isso pode ser atribuído ao agregado de poros [62]. Por outro lado, a área superficial do CA é aproximadamente 4 vezes maior que a dos NTCPM. Elava área superficial é característica de matérias microporosos [27].

Tabela 5.1: Propriedades de textura dos adsorventes NTCPM e CA.

Adsorventes	Área superficial específica ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Volume total de poros ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	Diâmetro médio de poros (nm)
NTCPM	180,9	0,345	7,62
CA	728,7	0,641	3,52

O comprimento máximo da diagonal do corante VR-194 é 2,05 nm (ver Figura 5.2). As razões dos diâmetros médios dos poros dos adsorventes NTCPM e CA para o comprimento máximo da diagonal do corante são 3,7 e 1,7, respectivamente. Portanto, o mesoporos do NTCPM pode acomodar até três moléculas de VR-194 enquanto o CA pode acomodar apenas uma.

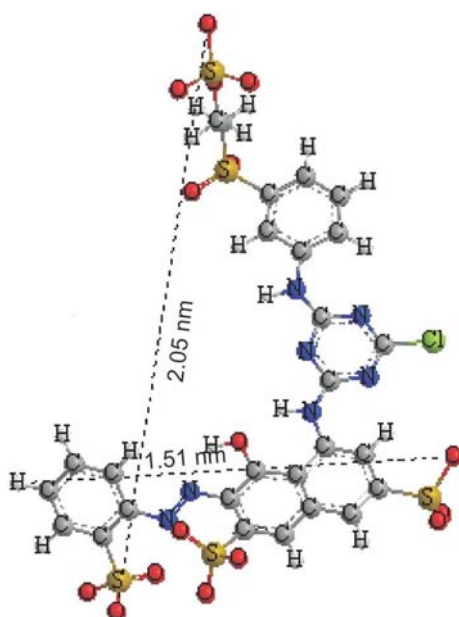


Figura 5.2: Fórmula estrutural tridimensional do VR-194. As dimensões da molécula foram calculadas utilizando o *software* ACD/LABS versão 10.0.

A morfologia dos adsorventes que foram adquiridos para este trabalho foi investigada utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (Figura 5.3). A micrografia apresentada na Figura 5.3(A) sugere que os NTCPMs poderiam ser expandidos quando imersos em solução aquosa, pois esse adsorvente é formado por um emaranhado de tubos de carbono [43]. Por outro lado, o CA é um material mais compacto, formado por fragmentos de carbono (Figura 5.3(B)) [60].

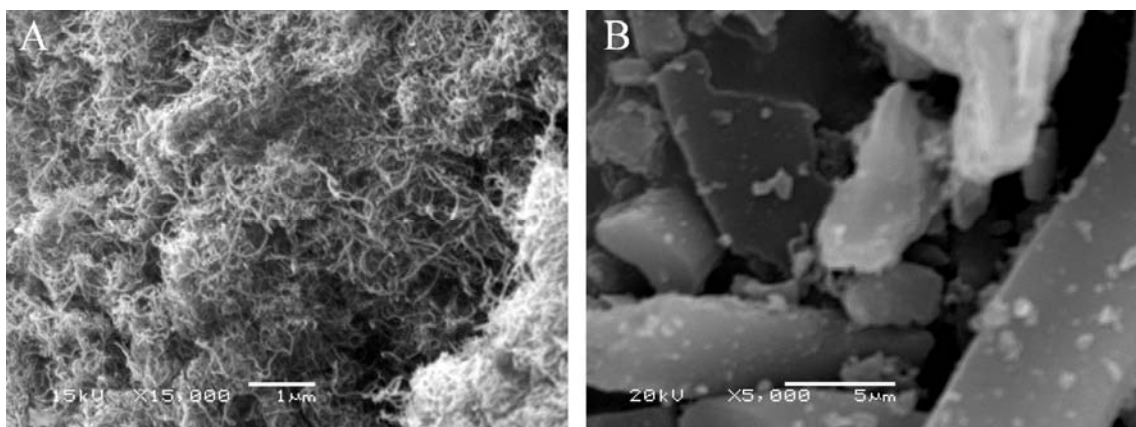


Figura 5.3: Micrografias obtidas por MEV dos (A) NTCPMs com magnificação de 15.000X e (B) CA com magnificação de 5.000X.

Com base nas características de textura explicadas acima, espera-se que o NTCPM apresente maior capacidade de adsorção do que o CA para a adsorção do corante VR-194, além de apresentar uma cinética mais rápida. Este comportamento será confirmado nas Seções 5.3 e 5.4.

## 5.2 Efeitos do pH na adsorção

Um dos fatores mais importantes no estudo de adsorção é o efeito da acidez do meio [63,64]. Diferentes espécies podem apresentar faixas divergentes de pH adequado, dependendo do adsorvente que é empregado. Os efeitos do pH inicial sobre a porcentagem de remoção do corante VR-194 usando NTCPM e CA com adsorventes foram avaliados dentro da faixa de pH variando de 2,0 até 10,0, conforme mostra a Figura 5.4.

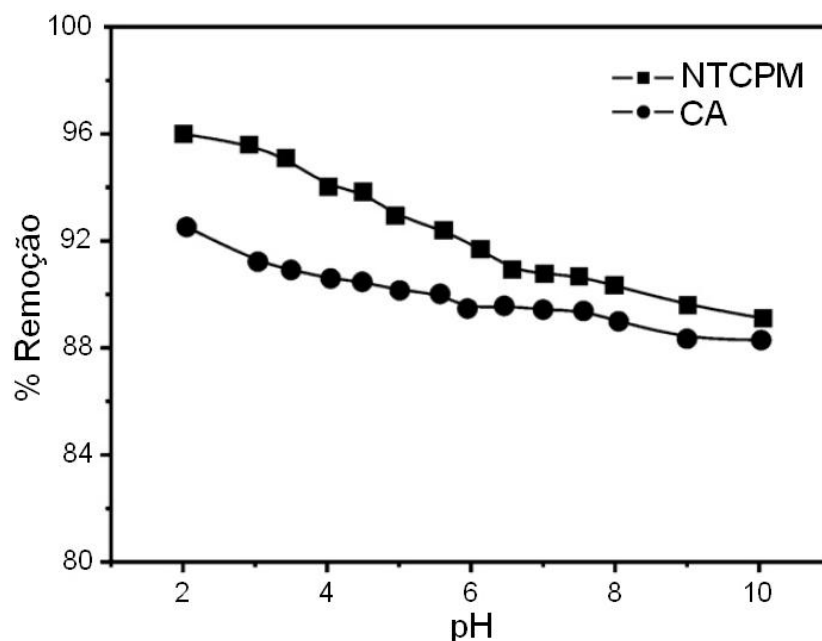


Figura 5.4: Efeito do pH na adsorção do corante VR-194 por NTCPM e CA. Condições:  $C_0$  350,0 mg L<sup>-1</sup> da solução corante, massa de adsorvente de 30,0 mg, a temperatura foi fixada em 298 K.

Para ambos adsorventes, o percentual de remoção de corante diminuiu com o aumento do pH de 2,0 até 10,0. Para NTCPM e CA, a queda no percentual de remoção de corante quando o pH variou 2,0 até 10,0 foi de 6,87% e 4,23%, respectivamente. Os valores determinados para  $pH_{PZC}$  dos adsorventes NTCPM e CA foram de 6,85 e 7,30, respectivamente. Para valores de pH mais baixo do que o  $pH_{PZC}$ , o adsorvente apresenta uma carga de superfície positiva [10,48]. O corante VR-164 dissolvido em solução aquosa é negativamente carregado, pois esse possui três grupos sulfônicos e um grupo sulfato-etil-sulfônico [44].

A adsorção deste corante ocorre quando os adsorventes apresentam carga superficial positiva. Para NTCPM e CA, a interação eletrostática ocorre para  $pH < 6,85$  e 7,30, respectivamente. No entanto, quanto mais baixo valor de pH do  $pH_{PZC}$ , mais positiva a superfície do adsorvente [10,48]. Este comportamento explica a alta capacidade de adsorção do corante VR-194 por ambos adsorventes em pH 2. Sendo assim, para os estudos de adsorção, o pH inicial foi fixado em 2,0. Vale salientar que o pH final da solução do adsorvato após o procedimento de adsorção não teve uma considerável mudança e os valores atingidos foram aproximadamente 2,2.

### 5.3 *Estudo Cinético de Adsorção*

Estudos cinéticos de adsorção são extremamente importantes no tratamento de efluentes aquosos, pois fornecem o tempo de equilíbrio de adsorção do adsorvato no adsorvente [64,65].

É importante ressaltar que as concentrações iniciais do VR-194 empregadas durante estes estudos foram relativamente altas (300,0 e 600,0 mg L<sup>-1</sup>) quando comparadas a outros estudos relatados na literatura [1-3,16,17,49]. Os adsorventes NTCPM e CA possuem elevada capacidade de adsorção e adsorvem praticamente todo o corante quando as concentrações iniciais do adsorvato são inferiores a 150 mg L<sup>-1</sup>.

Na tentativa de descrever a cinética de adsorção de corante VR-194 pelos adsorventes NTCPM e CA, três modelos cinéticos, pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e ordem fracionária de Avrami, foram testados como mostra a Figura 5.5.

O modelo de Avrami foi o que proporcionou o melhor ajuste de dados, apresentando o menor valor para  $F_{error}$  e maior valor para  $R_{ajust}^2$ , para as duas concentrações de corante com ambos adsorventes. Os parâmetros cinéticos de Avrami para os adsorventes NTCPM e CA são demonstrados na Tabela 5.2 e na Tabela 5.3, respectivamente.

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem não foram adequados para descrever o comportamento dos dados experimentais, conforme denuncia a Figura 5.5, Tabela 5.2 e Tabela 5.3

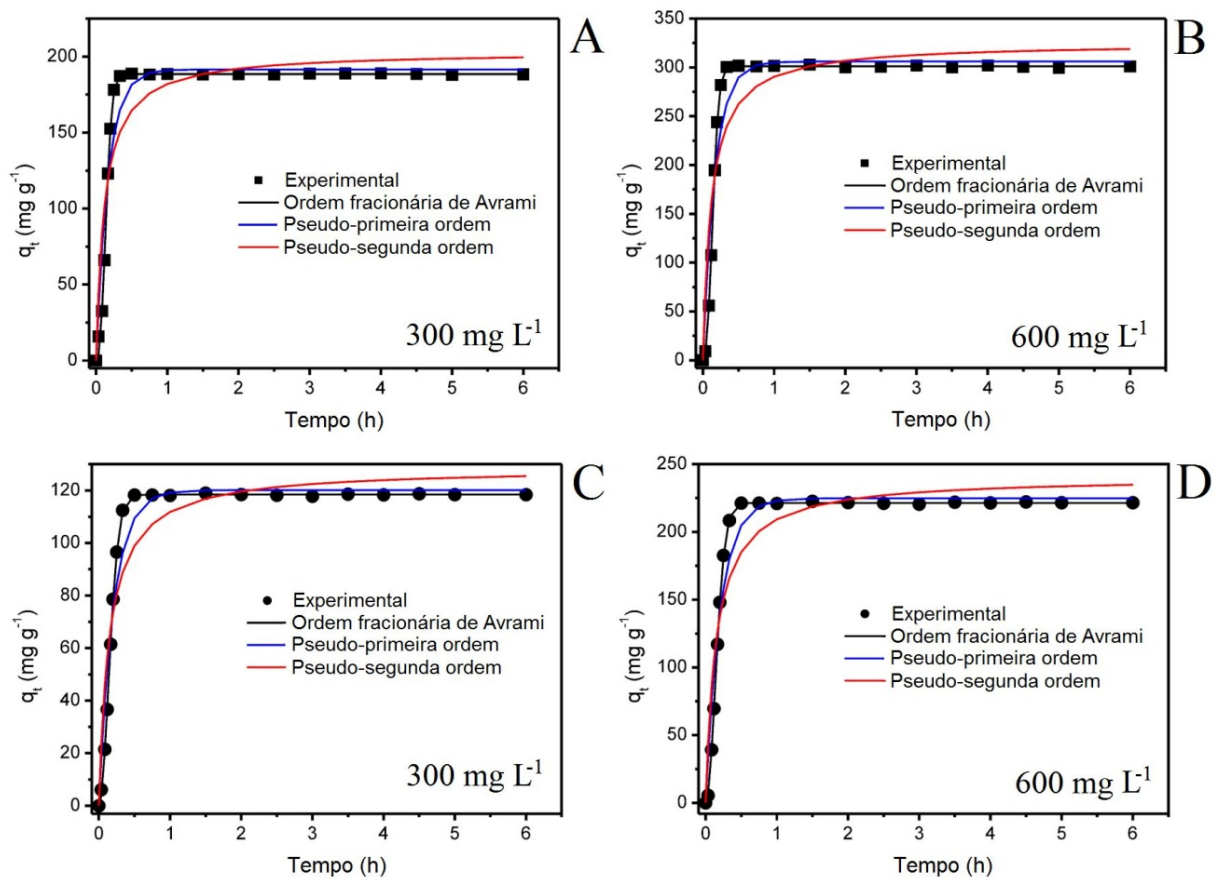


Figura 5.5: Curvas de cinéticas de adsorção do corante VR-194 a 298 K em NTCPM (A, B) e CA (C,D): (A) e (C)  $C_o$  300 mg L<sup>-1</sup>; (B) e (D)  $C_o$  600 mg L<sup>-1</sup>. Condições: pH 2,0 e massa de adsorvente 30,0 mg.

Tabela 5.2: Parâmetros cinéticos para remoção do corante VR-194 empregando NTCPM como adsorvente. Condições: pH 2,0 e massa de adsorvente 30,0 mg.

	298 K	303 K	308 K	313 K	318 K	323 K
<b>300 mg L<sup>-1</sup></b>						
<b>Ordem Fracionária</b>						
$k_{AV}$ (h <sup>-1</sup> )	188,4	205,1	224,9	240,4	259,7	285,5
$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	188,4	190,1	190	190,4	195,3	193,3
$n_{AV}$	0,3904	0,3509	0,2743	0,246	0,2314	0,194
$h$ (mg g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	1156,6	1269,5	1391,7	1489,6	1668,9	1810,6
$R^2_{ajust}$	0,9996	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999
$F_{error}$	0,8079	0,3553	0,4421	0,4417	0,2354	0,3332
<b>Pseudo-primeira ordem</b>						
$k_f$ (h <sup>-1</sup> )	22,91	20,35	15,8	14,58	14,17	12,95
$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	188,3	189,9	188,9	188,5	192,8	187,8
$R^2_{ajust}$	0,9995	0,9997	0,9982	0,9967	0,9959	0,992
$F_{error}$	0,8927	0,6955	1,774	2,411	2,774	3,764
<b>Pseudo-segunda ordem</b>						
$k_s$ (g mg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	1,554	0,9814	0,4157	0,325	0,2901	0,23
$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	188,6	190,4	190,2	190,2	194,6	190,2
$R^2_{ajust}$	0,9996	0,9999	0,9999	0,9997	0,9996	0,9986
$F_{error}$	0,8294	0,4257	0,4679	0,7005	0,8286	1,555
<b>600 mg L<sup>-1</sup></b>						
<b>Ordem Fracionária</b>						
$k_{AV}$ (h <sup>-1</sup> )	176,2	199,8	214,5	239,8	260,2	285,4
$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	301,1	298,3	295,6	291	299	295,2
$n_{AV}$	0,3934	0,3615	0,2778	0,2461	0,2312	0,1946
$h$ (mg g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	1845,9	1988,8	2121,4	2269,4	2525,6	2728,5
$R^2_{ajust}$	0,9999	1	1	0,9999	0,9999	1
$F_{error}$	0,4703	0,3429	0,4359	0,4389	0,4342	0,2305
<b>Pseudo-primeira ordem</b>						
$k_f$ (h <sup>-1</sup> )	22,38	20,96	15,79	14,57	14,15	12,98
$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	300,9	298	294	288	295,1	287
$R^2_{ajust}$	0,9998	0,9998	0,9983	0,9968	0,9959	0,9921
$F_{error}$	0,7469	0,8943	2,697	3,644	4,233	5,71
<b>Pseudo-segunda ordem</b>						
$k_s$ (g mg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	0,904	0,7001	0,2672	0,2125	0,1894	0,1512
$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	301,5	198,7	296	290,6	297,9	290,6
$R^2_{ajust}$	0,9999	0,9999	0,9999	0,9998	0,9996	0,9987
$F_{error}$	0,6112	0,5264	0,5118	0,9416	1,276	2,315



Tabela 5.3: Parâmetros cinéticos para remoção do corante VR-194 empregando CA como adsorvente. Condições: pH 2,0 e massa de adsorvente 30,0 mg.

	298 K	303 K	308 K	313 K	318 K	323 K
<b>300 mg L<sup>-1</sup></b>						
<b>Ordem Fracionária</b>						
$k_{AV}$ (h <sup>-1</sup> )	13,49	15,31	17,65	20,6	24,24	28,01
$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	118,4	119,2	119,7	119,9	120,1	120,5
$n_{AV}$	1,562	1,267	1,11	0,9668	0,8545	0,7713
$h$ (mg g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	615,0	695,9	801,5	939,8	1115,3	1268,8
$R^2_{ajust}$	0,9999	1	1	1	1	0,9998
$F_{error}$	0,2507	0,09305	0,1692	0,09052	0,1658	0,39
<b>Pseudo-primeira ordem</b>						
$k_f$ (h <sup>-1</sup> )	19,79	19,78	19,93	19,76	19,7	19,55
$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	118,4	119,3	119,7	119,9	120	120,4
$R^2_{ajust}$	0,9999	1	1	1	1	0,9998
$F_{error}$	0,2738	0,1234	0,1687	0,08893	0,1725	0,3937
<b>Pseudo-segunda ordem</b>						
$k_s$ (g mg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	1,806	1,753	1,766	1,662	1,604	1,504
$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	118,7	119,5	119,9	120,1	120,3	120,7
$R^2_{ajust}$	0,9994	0,9995	0,9996	0,9997	0,9996	0,9995
$F_{error}$	0,6494	0,5743	0,5471	0,4914	0,4676	0,5705
<b>600 mg L<sup>-1</sup></b>						
<b>Ordem Fracionária</b>						
$k_{AV}$ (h <sup>-1</sup> )	12,55	14,63	17,47	20,81	24,7	29,29
$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	221,5	222,2	235,9	235,9	237,5	238,1
$n_{AV}$	1,604	1,333	1,086	0,9386	0,8296	0,7442
$h$ (mg g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	1159,3	1288,3	1575,2	1836,4	2107,0	2396,9
$R^2_{ajust}$	0,9999	0,9999	1	1	1	1
$F_{error}$	0,4672	0,4657	0,2283	0,2279	0,2294	0,2285
<b>Pseudo-primeira ordem</b>						
$k_f$ (h <sup>-1</sup> )	19,8	19,81	19,19	19,25	19,31	19,36
$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	221,6	222,2	236	235,9	237,4	238
$R^2_{ajust}$	0,9999	0,9999	1	1	1	0,9999
$F_{error}$	0,53	0,4885	0,2321	0,2278	0,2734	0,3339
<b>Pseudo-segunda ordem</b>						
$k_s$ (g mg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	0,9693	0,9502	0,7787	0,7731	0,7638	0,7598
$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	222	222,7	236,5	236,5	238,1	238,7
$R^2_{ajust}$	0,9994	0,9995	0,9995	0,9996	0,9997	0,9997
$F_{error}$	1,228	1,16	1,144	1,058	0,9855	0,9276

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem apresentaram valores de  $F_{error}$  2,9 e 7,9 vezes maior, respectivamente, que os valores

obtidos pelo o modelo de ordem fracionária de Avrami, utilizando NTCPM com adsorvente e 2,4 e 4,8 vezes maior, respectivamente, que os valores alcançados pelo o modelo de ordem fracionária de Avrami, empregando CA com adsorvente. Quanto menor  $F_{error}$ , menor será a diferença do valor de  $q$  calculado pelo modelo e do  $q$  medido experimentalmente [9,49,64]. Deve ser salientado que a função objetiva utilizada neste trabalho levou em consideração o número de parâmetros do modelo (termo  $p$  da Eq. (4.4)), uma vez que foi relatado na literatura [65] que, dependendo do número de parâmetros que uma equação não linear apresenta, essa possui melhor ajuste os dados experimentais. Por esta razão, o número de parâmetros  $p$  deve ser considerado no cálculo da função objetiva.

Além disso, apenas o modelo de ordem fracionária de Avrami mostrou um aumento na constante cinética de Avrami ( $k_{AV}$ ) com o aumento da temperatura de 298 K até 323 K (Tabela 5.2 e Tabela 5.3). Para os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, os valores para as constantes de velocidade da reação  $k_f$  e  $k_s$ , respectivamente, não seguem um padrão regular.

Tendo vista que os valores obtidos para a função objetiva pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda foram superiores aos valores obtidos pelo modelo de ordem fracionária de Avrami, pode-se concluir que esse último deve explicar melhor o processo de adsorção do corante VR-194 pelos adsorventes NTCPM e CA.

A constante de Avrami pode ser expressa como uma função da temperatura pela relação de Arrhenius usando a Eq. (5.1) [66,67]:

$$\ln k_{AV} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (5.1)$$

onde  $k_{AV}$  representa a constante de velocidade da reação de Avrami ( $\text{h}^{-1}$ ),  $A$  a constante de Arrhenius,  $E_a$  a energia de ativação de Arrhenius ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) do processo de adsorção,  $T$  é a temperatura absoluta (Kelvin) e  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ). Um gráfico de  $\ln k_{AV}$  versus  $1/T$  deve mostrar uma relação linear com coeficiente angular  $-E_a/R$ , permitindo o cálculo da  $E_a$  do processo.

Para a adsorção do corante VR-194 pelo NTCPM, os valores de  $E_a$  calculados como auxílio do gráfico de Arrhenius foram de 13,8 e 13,4 kJ mol<sup>-1</sup> para as concentrações iniciais de 300 e 600 mg L<sup>-1</sup> do corante VR-194, respectivamente. Para a adsorção do corante VR-194 pelo CA, os valores de  $E_a$  encontrados foram 23,3 e 21,5 kJ mol<sup>-1</sup>, para concentrações iniciais de 300 e 600 mg L<sup>-1</sup> do VR-194. Considerando os valores da  $E_a$  para a adsorção do corante VR-194, pode-se concluir que a cinética de adsorção do corante sobre os NTCPMs é muito mais rápido quando comparada a do CA.

A rápida cinética de adsorção do corante VR-194 pelo NTCPM pode ser atribuída às suas propriedades de textura, onde os agregados de poros podem ser expandidos quando imersos em uma solução aquosa, aumentando, assim, o seu volume. Por outro lado, o CA é um material mais compacto que apresenta poros que não se expandem quando em contato com a solução do corante VR-194.

#### ***5.4 Estudo de Equilíbrio de Adsorção***

Isoterma de adsorção descreve a relação entre a quantidade de adsorvato removido pelo adsorvente ( $q_e$ ) e a concentração de adsorvato remanescente na solução após o sistema ter atingido o equilíbrio ( $C_e$ ). Neste trabalho, foram testados os modelos de isoterma de Langmuir [53], de Freundlich [54] e de Liu [55], como pode ser verificado na Figura 5.6 e para o NTCPM e na Figura 5.7 para o CA.

As isotermas de adsorção foram realizadas nas temperaturas de 298, 303, 308, 313, 318 e 323 K para ambos adsorventes, e foram realizadas utilizando as melhores condições experimentais descritas na seção 4.3.

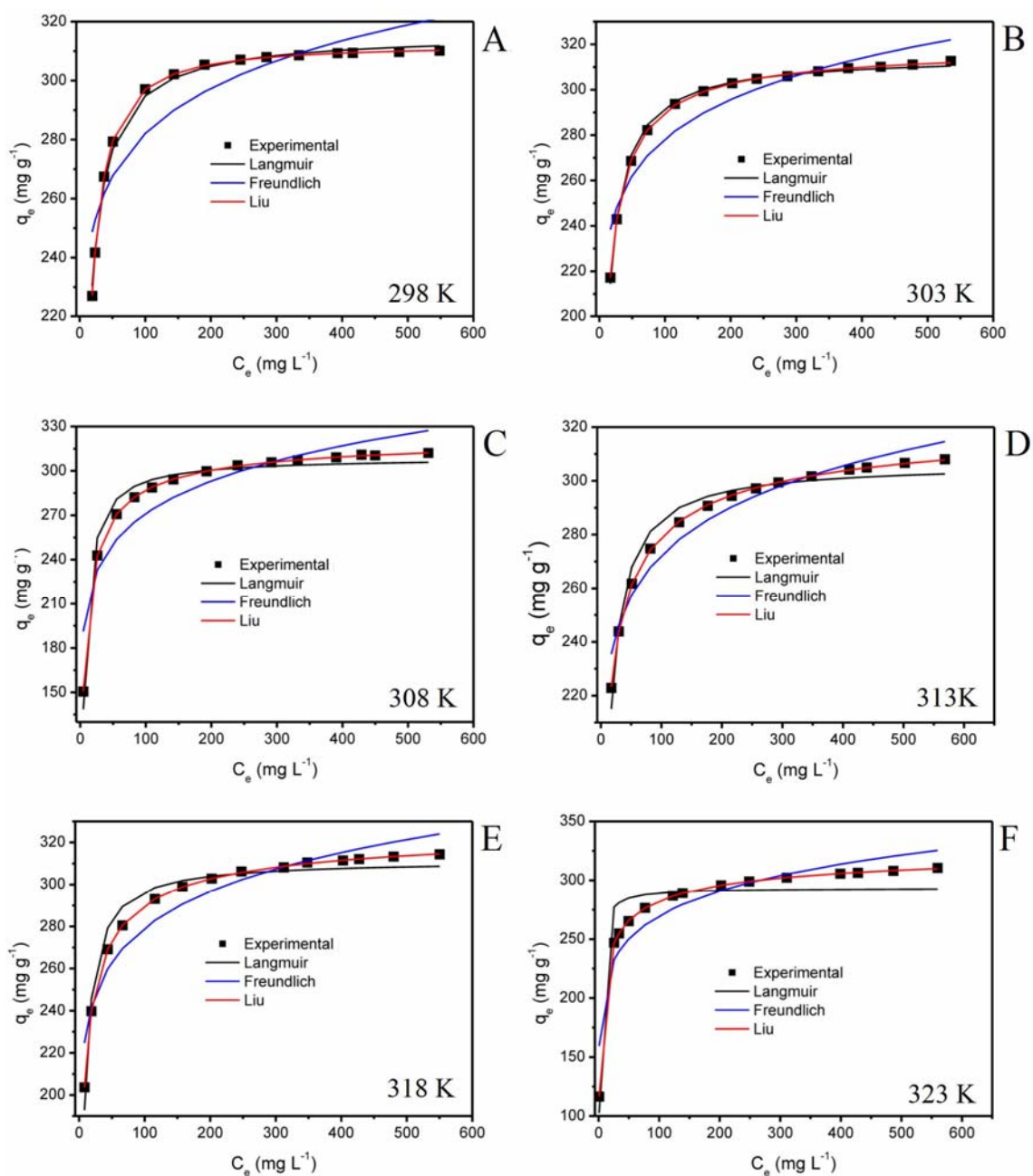


Figura 5.6: Isothermas de adsorção para remoção de VR-194 empregando NTCPM. (A) T 298 K; (B) T 303 K; (C) T 308 K; (D) T 313 K; (E) T 318 K; (F) T 323 K. Condições: pH 2,0, massa de adsorvente 30,0 mg e 1h de tempo de contato.

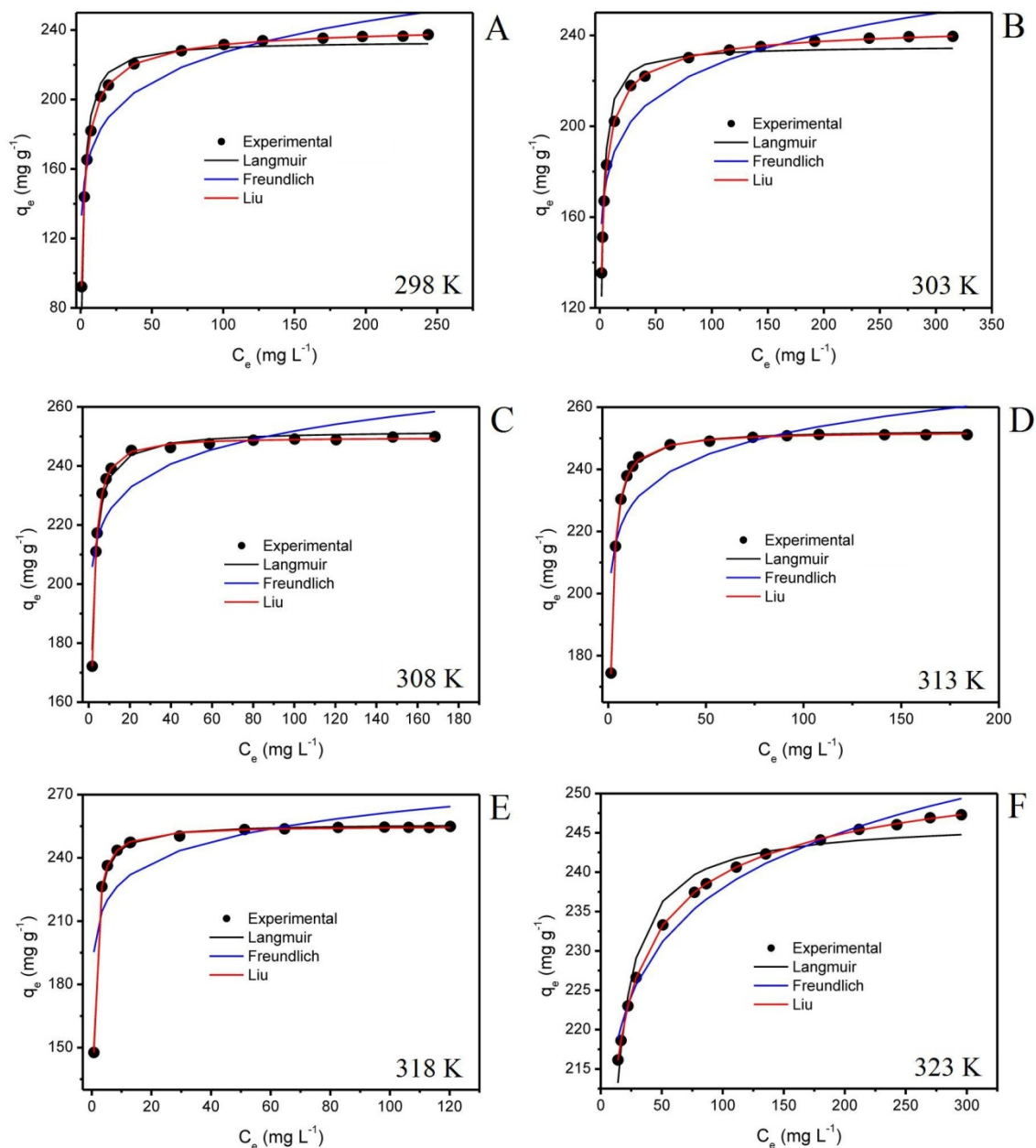


Figura 5.7: Isotermas de adsorção para remoção de VR-194 empregando CA. (A) T 298 K; (B) T 303 K; (C) T 308 K; (D) T 313 K; (E) T 318 K; (F) T 323 K. Condições: pH 2,0, massa de adsorvente 30,0 mg e 1h de tempo de contato.

Com base na função  $F_{error}$ , o modelo isotérmico de Liu foi o modelo que melhor se adaptou aos dados experimentais para ambos adsorventes e em todas as seis temperaturas estudadas. Esse modelo foi o que mostrou os menores valores de  $F_{error}$  (Tabela 5.4 e Tabela 5.5), o que significa que o  $q$  ajustado pelo modelo foi bem aproximado ao  $q$  medido experimentalmente. Os modelos de Langmuir e de Freundlich não foram adequados para descrever o comportamento experimental, apresentando

valores de  $F_{error}$  que variam de 3,77-56,4 vezes maior que os obtidos pelo modelo de Liu, usando NTCPM e 2,31-54,1 vezes maior do que os valores  $F_{error}$ , usando CA como adsorvente.

Tabela 5.4: Parâmetros das isotermas de adsorção do VR-194 empregando NTCPM. Condições: pH 2,0, massa de adsorvente 30,0 mg e 1h de tempo de contato.

	<b>298 K</b>	<b>303 K</b>	<b>308 K</b>	<b>313 K</b>	<b>318 K</b>	<b>323 K</b>
<b>Liu</b>						
$Q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	312,3	319,2	325,1	327,8	330,0	335,7
$K_g$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,1179	0,1434	0,1803	0,2215	0,2692	0,3303
$n_g$	1,20	0,866	0,698	0,565	0,604	0,477
$R^2_{ajust}$	0,9999	0,9998	0,9999	0,9998	0,9999	1,000
$F_{error}$	0,2321	0,4146	0,3265	0,3364	0,2817	0,3029
<b>Langmuir</b>						
$Q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	315,8	314,9	308,9	306,5	311,5	293,4
$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,1401	0,1277	0,181	0,1361	0,1985	0,668
$R^2_{ajust}$	0,9958	0,9971	0,97219	0,9671	0,9627	0,8863
$F_{error}$	1,77	1,56	7,21	4,69	6,31	16,93
<b>Freudlich</b>						
$K_F$ ((mg g <sup>-1</sup> ).(mg L <sup>-1</sup> ) <sup>-1/n<sub>F</sub></sup> )	198,5	186,7	161,4	185,9	187,1	163,2
$n_F$	13,11	11,526	8,874	12,054	11,494	9,1715
$R^2_{ajust}$	0,8369	0,8852	0,8549	0,95	0,9174	0,8841
$F_{error}$	11,104	9,78	16,464	5,788	9,388	17,096

Tabela 5.5: Parâmetros das isotermas de adsorção do VR-194 empregando CA. Condições: pH 2,0, massa de adsorvente 30,0 mg e 1h de tempo de contato.

	<b>298 K</b>	<b>303 K</b>	<b>308 K</b>	<b>313 K</b>	<b>318 K</b>	<b>323 K</b>
<b>Liu</b>						
$Q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	243,9	246,5	249,6	252,2	255,1	260,7
$K_g$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,6315	0,8395	1,120	1,470	1,956	2,537
$n_g$	0,709	0,638	1,25	1,05	1,08	0,441
$R^2_{ajust}$	0,9999	0,9998	0,9994	0,9996	0,9996	0,9999
$F_{error}$	0,3111	0,5375	0,5520	0,4529	0,5569	0,09022
<b>Langmuir</b>						
$Q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	233,6	235,36	252,0	252,7	256,2	246,6
$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,6081	0,6950	1,4153	1,543	2,043	0,452
$R^2_{ajust}$	0,9737	0,9711	0,9861	0,9989	0,9979	0,9623
$F_{error}$	7,09	6,10	2,59	0,69	1,29	2,11
<b>Freudlich</b>						
$K_F$ ((mg g <sup>-1</sup> .(mg L <sup>-1</sup> ) <sup>-1/n<sub>F</sub></sup> )	136,7	150,26	200,5	202,9	199,68	195,3
$n_F$	9,0881	11,226	20,238	20,92	17,071	23,29
$R^2_{ajust}$	0,8515	0,8976	0,6642	0,663	0,6028	0,9746
$F_{error}$	16,836	11,495	12,743	12,344	17,876	1,729

A quantidade máxima de adsorção do VR-194 pelos adsorventes NTCPM e CA foram 335,7 e 260,7 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente, a 323 K. Estes valores indicam que estes adsorventes são muito bons para a remoção do corante VR-194 de soluções aquosas.

Deve-se ressaltar que a quantidade máxima adsorvida de corante VR-194 pelo NTCPM foi 28,8% superior ao valor obtido pelo CA. As características de textura dos NTCPMs, discutidas na Seção 5.1 explicam tal diferença.

#### 5.4.1 Estudos Termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos relacionados com o processo de adsorção, ou seja, a mudança na energia livre de Gibbs ( $\Delta G^o$ , kJ mol<sup>-1</sup>), variação de entalpia ( $\Delta H^o$ , kJ mol<sup>-1</sup>) e variação de entropia ( $\Delta S^o$ , J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>), são determinados pelas Eqs. (5.1) e (5.2):

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o \quad (5.1)$$

e

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln(K) \quad (5.2)$$

combinando as Eqs. (5.1) e (5.2), tem-se;

$$\ln(K) = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{R} \times \frac{1}{T} \quad (5.3)$$

onde  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura absoluta (Kelvin) e  $K$  representa a constante de equilíbrio de adsorção determinada proveniente da isoterma de adsorção utilizada no ajuste dos dados.

Tem sido relatado na literatura diferentes constantes de equilíbrio de adsorção ( $K$ ) obtidas a partir de diferentes modelos isotérmicos [9,10,13,17,49,68,69,70,71,72]. Os parâmetros termodinâmicos de adsorção podem ser estimados a partir dos  $K_g$  (constante de equilíbrio de adsorção de Liu), como relatado na literatura [9,10,13,17,49].

Os valores de  $\Delta H^{\circ}$  e  $\Delta S^{\circ}$  podem ser calculados a partir da inclinação e da interceptação, respectivamente, da reta da relação  $\ln(K_g)$  versus  $1/T$ . O aumento do valor de  $K_g$  à medida que a temperatura é característico de processos de natureza endotérmica. Os resultados termodinâmicos da adsorção do corante VR-194 pelos adsorventes NTCPM e CA são apresentados na Tabela 5.6.



Tabela 5.6: Parâmetros termodinâmicos da adsorção do corante VR-194 com os adsorventes NTCPM e CA.

	<b>298 K</b>	<b>303 K</b>	<b>308 K</b>	<b>313 K</b>	<b>318 K</b>	<b>323 K</b>
<b>NTCPM</b>						
$K_g$ (L mol <sup>-1</sup> )	1,160x10 <sup>5</sup>	1,41x10 <sup>5</sup>	1,77x10 <sup>5</sup>	2,18x10 <sup>5</sup>	2,64x10 <sup>5</sup>	3,25x10 <sup>5</sup>
$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	-28,89	-29,87	-30,95	-31,99	-33,01	-34,08
$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	33,13	-	-	-	-	-
$\Delta S^\circ$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	208,0	-	-	-	-	-
$R^2_{ajust}$	0,9995	-	-	-	-	-
<b>CA</b>						
$K_g$ (L mol <sup>-1</sup> )	6,215x10 <sup>5</sup>	8,26x10 <sup>5</sup>	1,10x10 <sup>6</sup>	1,44x10 <sup>6</sup>	1,92x10 <sup>6</sup>	2,49x10 <sup>6</sup>
$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	-33,05	-34,32	-35,63	-36,91	-38,26	-39,56
$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	44,64	-	-	-	-	-
$\Delta S^\circ$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	260,6	-	-	-	-	-
$R^2_{ajust}$	0,9998	-	-	-	-	-

Os valores de  $R^2_{ajust}$  obtidos do ajuste linear de pelo menos 0,999, indicam que os valores de entalpia e entropia calculados para ambos adsorventes são confiáveis. Além disso, a magnitude da entalpia é compatível com uma interação eletrostática entre o adsorvente e o adsorvato, como já relatado na literatura [22]. O tipo de interação pode ser classificado a partir da magnitude da variação de entalpia. Processos com  $\Delta H^\circ$  inferiores a 20 kJ mol<sup>-1</sup>, caracterizam-se como processos de adsorção física como, por exemplo, interações do tipo van der Waals, enquanto maiores valores de  $\Delta H^\circ$ , entre 80 e 450 kJ mol<sup>-1</sup>, sugerem adsorção química (quimissorção) [22]. Interação eletrostática, na faixa de 20 até 80 kJ mol<sup>-1</sup> são frequentemente classificados como fisissorção [22]. As variações de  $\Delta H^\circ$  indicam que o processo de adsorção foi endotérmico.

Os valores negativos de  $\Delta G^\circ$  indicaram que a adsorção do corante reativo VR-194 pelos adsorventes foi espontânea e favorável para todas as temperaturas estudadas. Os valores positivos de  $\Delta S^\circ$  confirmam a preferência das moléculas do VR-194 pela superfície dos adsorventes [73].

O aumento da capacidade de adsorção dos adsorventes em estudo em altas temperaturas pode ser atribuído à mobilidade e a penetração das moléculas do corante nas estruturas porosas dos adsorventes, superando a barreira da energia de ativação e aumentando a taxa de difusão intrapartícula [73].

## 6 Conclusões

A partir dos resultados obtidos, é possível inferir as seguintes conclusões:

- Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) e carvão ativado em pó (CA) mostraram-se bons adsorventes para a remoção do corante têxtil azo-reativo Vermelho Reativo 194 (Rubi Reativo XLR-3) (VR-194) de soluções aquosas.

- O corante VR-194 interagiu com os adsorventes na interface sólido/líquido, quando suspensos em água. As melhores condições foram estabelecidas com relação ao pH e tempo de contato para saturar os sítios disponíveis localizados na superfície dos adsorventes.

-O estudo cinético foi conduzido utilizando os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e ordem fracionária de Avrami. Os resultados de regressão mostraram que as cinéticas de adsorção foram precisamente representadas pelo modelo de ordem fracionária de Avrami. A energia de ativação do processo de adsorção foi calculada através análise das curvas cinéticas em diferentes temperaturas (298-323 K). A rápida cinética de adsorção do corante VR-194 pelo NTCPM, quando comparada com a do CA, pode ser atribuída às suas propriedades de textura.

- Os dados de equilíbrio de adsorção do corante VR-194 foram analisados usando as isotermas de Langmuir, Freundlich e Liu, sendo essa última a que melhor se ajustou aos dados experimentais. As capacidades máximas de adsorção foram 335,7 e 260,7 mg g<sup>-1</sup> para o NTCPM e o CA, respectivamente, ou seja, a quantidade máxima adsorvida de corante VR-194 pelo NTCPM foi 28,8% superior ao valor obtido pelo CA. As características de textura dos NTCPMs explicariam essa diferença.

- Os parâmetros termodinâmicos de adsorção ( $\Delta H^o$ ,  $\Delta S^o$  e  $\Delta G^o$ ) foram calculados. Os valores negativos de  $\Delta G^o$  indicaram que a adsorção do corante reativo VR-194 pelos adsorventes foi espontânea e favorável para todas as temperaturas estudadas. As variações de  $\Delta H^o$  indicam que o processo de adsorção foi endotérmico. Além disso, a magnitude da entalpia é compatível com uma interação eletrostática entre o adsorvente e o adsorvato.

- Assim sendo, ambos NTCPM e CA são potencialmente interessantes no tratamento de efluentes da indústria têxtil, na remoção do corante VR 194, sendo o primeiro mais eficiente que o segundo.

## **7 Sugestões para Futuros Trabalhos**

Realizar simulações de tratamento de efluente sintético para verificar a aplicabilidade dos adsorventes propostos nesse trabalho para o tratamento de efluentes têxtil real;

Avaliar a capacidade de adsorção dos adsorventes utilizados nesse trabalho utilizando outros corantes;

Realizar estudos cinéticos e de equilíbrio de adsorção do corante VR-194, utilizando nanotubos de carbono de parede simples como adsorvente.

## Referências Bibliográficas

- 
- [1] E.C. Lima, B. Royer, J.C.P. Vagheti, N.M. Simon, B.M. da Cunha, F.A. Pavan, E.V. Benvenuti, R.C. Veses, C. Airoidi, Application of Brazilian-pine fruit coat as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution, Kinetics and equilibrium study, *J. Hazard. Mater.* 155 (2008) 536-550.
- [2] B. Royer, N.F. Cardoso, E.C. Lima, J.C.P. Vagheti, N.M. Simon, T. Calvete, R.C. Veses, Applications of Brazilian-pine fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions - Kinetic and equilibrium study, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 1213-1222.
- [3] B. Royer, N.F. Cardoso, E.C. Lima, T.R. Macedo, C. Airoidi, A useful organofunctionalized layered silicate for textile dye removal, *J. Hazard. Mater.* 181 (2010) 366-374.
- [4] D.S. Brookstein, Factors associated with textile pattern dermatitis caused by contact allergy to dyes, finishes, foams, and preservatives, *Dermatol. Clin.* 27 (2009) 309-322
- [5] R.O.A. de Lima, A.P. Bazo, D.M.F. Salvadori, C.M. Rech, D.P. Oliveira, G.A. Umbuzeiro, Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source, *Mutat. Res. Genet. Toxicol. Environ. Mutagen.* 626 (2007) 53-60.
- [6] P.A. Carneiro, G.A. Umbuzeiro, D.P. Oliveira, M.V.B. Zanoni, Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse effluent bearing disperse dyes, *J. Hazard. Mater.* 174 (2010) 694-699.
- [7] J.J.M. Órfão, A.I.M. Silva, J.C.V. Pereira, S.A. Barata, I.M. Fonseca, P.C.C. Faria, M.F.R. Pereira, Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons- Influence of pH, *J. Colloid Interface Sci.* 296 (2006) 480-489.
- [8] M. Olivares-Marín, V. Del-Prete, E. Garcia-Moruno, C. Fernández-González, A. Macías-García, V. Gómez-Serrano, The development of an activated carbon from cherry stones and its use in the removal of ochratoxin A from red wine, *Food Control.* 20 (2009) 298-303
- [9] T. Calvete, E.C. Lima, N.F. Cardoso, J.C.P. Vagheti, S.L.P. Dias, F.A. Pavan, 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, *J. Environ. Manage.* 91 (2010) 1695-1706.

[10] T. Calvete, E.C. Lima, N.F. Cardoso, S.L.P. Dias, F.A. Pavan, Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian-pine fruit shell for removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution - Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies, *Chem. Eng. J.* 155 (2009) 627-636.

[11] E.M. Cuerda-Correa, J.R. Domínguez-Vargas, F.J. Olivares-Marín, J.B. de Heredia, On the use of carbon blacks as potential low-cost adsorbents for the removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs from river water, *J. Hazard. Mater.* 177 (2010) 1046-1053.

[12] R. Malarvizhi, Y.S. Ho, The influence of pH and the structure of the dye molecules on adsorption isotherm modeling using activated carbon, *Desalination* 264 (2010) 97–101.

[13] T. Calvete, E.C. Lima, N.F. Cardoso, S.L.P. Dias, E.S. Ribeiro, removal of brilliant green dye from aqueous solutions using home made activated carbons, *Clean: Soil, Air, Water* 38 (2010) 521-532.

[14] S. Rosa, M.C.M. Laranjeira, H.G. Riela, V.T. Fávere, Cross-linked quaternary chitosan as an adsorbent for the removal of the reactive dye from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* 155 (2008) 253-260.

[15] A. Afkhami, M. Saber-Tehrani, H. Bagheri, Modified maghemite nanoparticles as an efficient adsorbent for removing some cationic dyes from aqueous solution, *Desalination* 263 (2010) 240-248.

[16] B. Royer, N.F. Cardoso, E.C. Lima, V.S.O. Ruiz, T.R. Macedo, C. Airoidi, Organofunctionalized kenyaite for dye removal from aqueous solution, *J. Colloid Interface Sci.* 336 (2009) 398-405.

[17] D.S.F. Gay, T.H.M. Fernandes, C.V. Amavisca, N.F. Cardoso, E.V. Benvenuti, T.M.H. Costa, E.C. Lima, Silica grafted with a silsesquioxane containing the positively charged 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane group used as adsorbent for anionic dye removal, *Desalination* 258 (2010) 128-135.

[18] F. Zermane, O. Bouras, M. Baudu, J.P. Basly, Cooperative coadsorption of 4-nitrophenol and basic yellow 28 dye onto an iron organo–inorgano pillared montmorillonite clay, *J. Colloid Interface Sci.* 350 (2010) 315-319.

[19] M. Greluk, Z. Hubicki, Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of Reactive Black 5 removal by acid acrylic resins, *Chem. Eng. J.* 162 (2010) 919-926.

- 
- [20] H.Y. Zhu, R. Jiang, L. Xiao, Adsorption of an anionic azo dye by chitosan/kaolin/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites, *Appl. Clay Sci.* 48 (2010) 522-526.
- [21] C. Wu, Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: equilibrium, kinetics and thermodynamics, *J. Hazard. Mater.* 144 (2007) 93-100.
- [22] C.Y. Kuo, C.H. Wu, J.Y. Wu, Adsorption of direct dyes from aqueous solutions by carbon nanotubes: Determination of equilibrium, kinetics and thermodynamics parameters, *J. Colloid Interface Sci.* 327 (2008) 308-315.
- [23] J.L. Gong, B. Wang, G.M. Zeng, C.P. Yang, C.G. Niu, Q.Y. Niu, W.J. Zhou, Y. Liang, Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 1517-1522.
- [24] A.K. Mishra, T. Arockiadoss, S. Ramaprabhu, Study of removal of azo dye by functionalized multi walled carbon nanotubes, *Chem. Eng. J.* 162 (2010) 1026-1034.
- [25] G.P. Hao, W.C. Li, S. Wang, S. Zhang, A.H. Lu, Tubular structured ordered mesoporous carbon as an efficient sorbent for the removal of dyes from aqueous solutions, *Carbon* 48 (2010) 3330-3339.
- [26] Y. Yao, F. Xu, M. Chen, Z. Xu, Z. Zhu, Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 3040-3046.
- [27] F. R., Reinoso, H. Marsh, *Activated Carbon*, 1<sup>st</sup> Edition, Elsevier 2005, London.
- [28] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354 (1991) 56-58.
- [29] S. Iijima, T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, *Nature*, 363 (1993) 603-605.
- [30] D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. De Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazques, *et al.*, Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls, *Nature* 363 (2003) 605-607.
- [31] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris, *Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties and applications*. Springer-Verlag 2001, Berlin,
- [32] J. M. O'Connell, *Carbon nanotubes: properties and applications*, *Taylor & Francis Group, LLC* 2006, New York.
- [33] S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang, W. A. Deheer, Carbon nanotube quantum resistors, *Science* 280 (1998) 1744-1746.
- [34] M. F. Yu, B. S. Files, S. Arepalli, R. S. Ruoff, Tensile loading of ropes of single-wall nanotubes and their mechanical properties. *Phys. Rev. Lett* 84 (2000) 5552-5555.



- 
- [35] M Meo, M. Rossi, Prediction of Young's modulus of single wall carbon nanotubes by molecular-mechanics based finite element modeling, *Compos. Sci. Technol.* 66 (2006) 1597-1605.
- [36] B. Wenxing, Z. Changchun, C. Wanzhao, Simulation of Young's modulus of single-walled carbon nanotubes by molecular dynamics, *Physica B* 352 (2004) 156-163.
- [37] C. M. Yang, K. Kaneko, M. Yudasaka, S. Iijima, Surface chemistry and pore structure of purified Hipco single-walled carbon nanotube aggregates, *Physica. B* 323 (2002) 140-142.
- [38] J. J. Niu, J. N. Wang, Y. Jiang, L. F. Su, J. Ma, An approach to carbon nanotubes with high surface area and large pore volume. *Microporous Mesoporous Mater.* 100 (2007) 1-5.
- [39] F. Li, Y. Wang, D. Wang, F. Wei, Characterization of single-wall carbon nanotubes by N<sub>2</sub> adsorption, *Carbon* 42 (2004) 2375-2378.
- [40] Q. H. Yang, P. X. Hou, S. Bai, M. Z. Wang, H. M. Cheng, Adsorption and capillarity of nitrogen in aggregated multi-walled carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* 345 (2001) 18-24.
- [41] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis, *Appl. Catal. A: Gen.* 253 (2003) 337-358.
- [42] M. R. Babaa, N. Dupont-Pavlovsky, E. McRae, K. Masenelli-Varlot, Physical adsorption of carbon tetrachloride on as-produced and on mechanically opened single walled carbon nanotubes, *Carbon* 42 (2004) 1549-1554.
- [43] S. Agnihotri, J. P. B. Mota, M. Rostam-Abadi, M. J. Rood, Adsorption site analysis of impurity embedded single-walled carbon nanotube bundles, *Carbon* 44 (2006) 2376-2383.
- [44] J.D. Roberts, M.C. Caserio, *Basic Principles of Organic Chemistry*, 2<sup>nd</sup> Edition, W.A. Benjamin Incorporation, London, 1977.
- [45] M. Bierdel, S. Buchholz, V. Michele, L. Mleczko, R. Rudolf, M. Voetz, A. Wolf, Industrial production of multiwalled carbon nanotubes, *Phys. Stat. Sol. (b)* 244 (2007) 3939-3943.
- [46] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309-319.

- 
- [47] E. P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 373–380.
- [48] A.E. Ofomaja, Y.S. Ho, Effect of pH on cadmium biosorption by coconut copra meal, *J. Hazard. Mater.* 139 (2007) 356–362.
- [49] N.F. Cardoso, E.C. Lima, I.S. Pinto, C.V. Amavisca, B. Royer, R.B. Pinto, W.S. Alencar, S.F.P. Pereira, Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution, *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 1237-1247.
- [50] E.C.N. Lopes, F.S.C. dos Anjos, E.F.S. Vieira, A.R. Cestari, An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes, *J. Colloid Interface Sci.* 263 (2003) 542-547.
- [51] S. Largegren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *K. Sven. Vetenskapsakad. Handl.* 24 (1898) 1-39.
- [52] Y.S. Ho, G.M. McKay, Pseudo-second order model for sorption process, *Process Biochem.* 34 (1999) 451-465.
- [53] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361-1403.
- [54] H. Freundlich, Adsorption in solution. *Phys. Chem. Soc.* 40 (1906) 1361-1368.
- [55] Y. Liu, H. Xu, S.F. Yang, J.H. Tay, A general model for biosorption of Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> by aerobic granules, *J. Biotechnol.* 102 (2003) 233- 239.
- [56] Z. Aksu, S. Tezer, Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of remazol black B by *Rhizopus Arrhizus* in a batch system: Effect of temperature, *Process Biochem.*, 36 (2000) 431-439.
- [57] R.A., Shawabkeh, M.F., Tutunji, M.F., Experimental study and modeling of basic dye sorption by diatomaceous. *Clay. Appl. Clay Sci.*, 24 (2003) 111-120.
- [58] X. Yang, B. Al-Duri, Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon, *J. Colloid Interface Sci.*, 287 (2005) 25-34.
- [59] E.C. Lima, B. Royer, J.C.P. Vaggetti, J.L. Brasil, N.M. Simon, A.A. dos Santos-Jr, F.A. Pavan, S.L.P. Dias, E.V. Benvenuti, E.A. da Silva, Adsorption of Cu(II) on *Araucaria angustifolia* wastes: Determination of the optimal conditions by statistic design of experiments, *J Hazard Mater* 140 (2007) 211-220.

- 
- [60] N.F. Cardoso, R.B. Pinto, E.C. Lima, T. Calvete, C.V. Amavisca, B. Royer, M.L. Cunha, T.H.M. Fernandes, I.S. Pinto, Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption, *Desalination*, 269 (2011) 92-103.
- [61] B. Smith, *Infrared spectral Interpretation. A systematic approach*, CRC Press, Boca Raton, 1999.
- [62] V.K.K. Upadhyayula, S. Deng, M.C. Mitchell, G.B. Smith Application of carbon nanotube technology for removal of contaminants in drinking water: A review, *Sci Total Environ* 2009; 408:1-13.
- [63] B. Royer, N.F. Cardoso, E.C. Lima, T.R. Macedo, C. Airoidi, Sodic and acidic crystalline lamellar magadiite adsorbents for removal of methylene blue from aqueous solutions. Kinetic and equilibrium studies, *Sep Sci Technol* 45 (2010) 129-141.
- [64] J.C.P. Vaghetti, E.C. Lima, B. Royer, B.M. da Cunha, N.F. Cardoso, J.L. Brasil, S.L.P. Dias, Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 270-280.
- [65] M.I. El-Khaiary, G.F. Malash, Y.S. Ho, On the use of linearized pseudo-second-order kinetic equations for modeling adsorption systems, *Desalination* 257 (2010) 93–101.
- [66] A.H. Chen, S.M. Chen, Biosorption of azo dyes from aqueous solution by glutaraldehyde-crosslinked chitosans, *J. Hazard. Mater.* 172 (2009) 1111–1121.
- [67] N. Ertugay, Y.K. Bayhan, The removal of copper (II) ion by using mushroom biomass (*Agaricus bisporus*) and kinetic modelling, *Desalination* 255 (2010) 137–142.
- [68] P. Leechart, W. Nakbanpote, P. Thiravetyan, Application of ‘waste’ wood-shaving bottom ash for adsorption of azo reactive dye, *J. Environ. Manage.* 90 (2009) 912-920.
- [69] M.S. Bilgili, Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions by xad-4 resin: Isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis, *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 157–164.
- [70] S. Nethajia, A. Sivasamy, G. Thennarasu, S. Saravanan, Adsorption of Malachite Green dye onto activated carbon derived from *Borassus aethiopum* flower biomass, *J. Hazard. Mater.* 181 (2010) 271–280.
- [71] V.K. Gupta, R. Jain, S. Malathi, A. Nayak, Adsorption-desorption studies of indigocarmine from industrial effluents by using deoiled mustard and its comparison with charcoal, *J. Colloid Interface Sci.* 348 (2010) 628-633
- [72] Y. Liu, Y.J. Liu, Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics, *Sep. Purif. Technol.* 61 (2008) 229-242

---

[73] D.D. Asouhidou, K.S. Triantafyllidis, N.K. Lazaridis, K.A. Matis, S.S. Kim, T.J. Pinnavaia, Sorption of reactive dyes from aqueous solutions by ordered hexagonal and disordered mesoporous carbons, *Microporous Mesoporous Mater.* 117 (2009) 257-267.