

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA E
DE MATERIAIS – PPGE3M

**NANOTUBOS DE CARBONO COMO NANOADSORVENTES NA REMOÇÃO DE
CORANTES SINTÉTICOS DE SOLUÇÕES AQUOSOS: UM ESTUDO
EXPERIMENTAL E TEÓRICO**

por

Fernando Machado Machado

Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre, fevereiro de 2012

**NANOTUBOS DE CARBONO COMO NANOADSORVENTES NA REMOÇÃO DE
CORANTES SINTÉTICOS DE SOLUÇÕES AQUOSOS: UM ESTUDO
EXPERIMENTAL E TEÓRICO**

Fernando Machado Machado

Mestre em Engenharia

Proposta de tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Esta tese foi julgada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, na área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Co-Orientador: Prof. Dr. Éder Cláudio Lima

Co-Orientadora: Profa. Dra. Solange Binotto Fagan

BANCA EXAMINADORA:

Profa. Dra. Andrea Moura Bernardes

Profa. Dra. Naira Maria Balzaretti

Dra. Jeaneth Teresa Corredor González

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGE3M

À minha filha Maria Fernanda, com muito amor.

“O conhecimento torna a alma jovem e diminui a amargura da velhice.

Colhe, pois, a sabedoria. Armazena suavidade para o amanhã”.

Leonardo da Vinci

AGRADECIMENTOS

Eu quero agradecer a todas as pessoas que estiveram envolvidas com meu crescimento ao longo deste trabalho, em especial:

- ao professor doutor Carlos Pérez Bergmann, por ter me acolhido e me dado a oportunidade de ingressar no programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – PPGE3M/UFRGS e também, pela sua preciosa orientação, dedicação e amizade;

- ao professor doutor Éder Cláudio Lima, não só pela co-orientação e conhecimento compartilhado, mas também por seu incentivo ao meu crescimento profissional, amizade e dedicação;

- a professora doutora Solange Binotto Fagan pela co-orientação na produção dessa tese de doutorado, por sua indispensável contribuição na minha formação como aluno e pesquisador, pelo exemplo a ser seguido e principalmente pela amizade;

- a minha filha Maria Fernanda Freitas Machado, por ser incentivo e inspiração para me tornar uma pessoa melhor, pelo sorriso a cada despertar, enfim, por ser a minha maior alegria. Filha agradeço a cada momento por você existir em minha vida;

- a minha namorada e companheira Carolina Mota de Freitas não só pelo amor, carinho, cumplicidade e ajuda cotidiana, mas também por entender os momentos de ausência e por compartilhar das minhas dificuldades e vitórias.

- aos meus pais Fernando Pinto Machado e Mariangela Amando Machado por terem me ensinado o que sei de melhor, por toda uma vida de dedicação, pelo amor e confiança, afinal, por ser a minha base;

- aos meus irmãos e Georgeo Henry e Gabriel Machado Machado, cujo carinho, amor e dedicação foram um apoio importante na minha formação pessoal;

- a minha avó querida Julieta Amando Machado, por todo o seu amor e carinho, e também por estar sempre ao meu lado;

- ao Luiz Fernando Calil de Freitas e a Tanira Maria Mota de Freitas, pelo apoio, carinho e amizade;

- a amiga Mônica Jung de Andrade, não só pelo conhecimento transmitido e infinita disposição em ajudar, mas principalmente pela grande amizade;

- ao amigo Luiz Acauan, pelo seu apoio e amizade e também, pelas interessantes discussões;
- a amiga Ana Paula Schwarz, cuja amizade é para mim motivo de grande alegria e orgulho;
- aos amigos do 8º andar Andrea Pokorny, Antonio Takimi, Bruna Gruber, Diogo Topolski, Felipe Sanchez e a todos os colegas e amigos do Laboratório de Materiais Cerâmicos - LACER, pelo companheirismo ao longo dessa caminhada rumo ao conhecimento e pelas boas risadas;
- a amiga Lauren Carús, pela valiosa contribuição na construção das imagens;
- 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;
- aos amigos do Centro Universitário Franciscano - UNIFRA, em especial ao Iuri Jauris, pela valiosa colaboração na parte teórica;
- aos demais professores e funcionários do programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais;
- a Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela infraestrutura proporcionada;
- ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq pelo apoio financeiro durante minha formação;
- ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho CENAPAD – UNICAMP/SP, pelo espaço disponível para a realização dos cálculos teóricos;
- ao Centro de Microscopia Eletrônica – CME/UFRGS pela disponibilização de equipamentos e treinamento necessário para a realização das análises;
- a toda minha família e todos os grandes amigos.

É com muita satisfação que agradeço a todos vocês que me apoiaram e incentivaram a sempre persistir nos meus objetivos.

ÍNDICE

CONTEÚDO	Pág.
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	5
3 LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA	6
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
4.1 <i>O Átomo de Carbono</i>	7
4.1.1 Hibridização em Átomo de Carbono	7
4.1.2 Formas Alotrópicas	8
4.1.2.1 Fulereo	10
4.1.2.2 Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas e de Parede Simples	11
4.1.2.3 Grafeno	13
4.2 <i>Nanotubos de Carbono</i>	14
4.2.1 Propriedades dos Nanotubos de Carbono	14
4.2.1.1 Propriedades Estruturais	14
4.2.1.2 Propriedades Eletrônicas	18
4.2.1.3 Propriedades Mecânicas	20
4.2.1.4 Propriedades Térmicas	20
4.2.1.5 Propriedades de Adsorção	21
4.2.2 Métodos de Obtenção de Nanotubos de Carbono	23
4.2.2.1 Métodos a altas temperaturas: descarga por arco elétrico e ablação a laser	23
4.2.2.2 Métodos a Temperaturas Moderadas: DQVC	26
4.2.3 Crescimento de NTC via DQVC	28
4.2.4 Processo de Purificação de NTCs	31
4.2.5 Funcionalização de NTCs	33

4.2.6	Caracterização de Nanotubos de Carbono	34
4.2.6.1	Microscopia Eletrônica	34
4.2.6.2	Espectroscopia Raman	36
4.2.6.3	Análise Termogravimétrica	39
4.2.6.4	Espectroscopia de Infravermelho	40
4.2.7	Aplicações	40
4.3	<i>Corantes</i>	43
4.3.1	Classificação dos Corantes	44
4.3.2	Corantes Reativos	46
4.4	<i>Métodos de Tratamento de Efluentes</i>	47
4.4.1	Adsorção	47
4.4.1.1	Isotermas de Adsorção	50
4.4.1.2	Cinética de Adsorção	52
4.4.2	Fatores que Influenciam no Processo de Adsorção	58
4.4.2.1	Concentração Inicial do Corante	58
4.4.2.2	Propriedades de Textura do Adsorvente	58
4.4.2.3	Efeito do pH	59
4.4.2.4	Efeito da Temperatura	59
4.4.3	Estudo Termodinâmico	61
4.5	<i>Adsorção de Corantes Sintéticos em Nanotubos de Carbono</i>	62
5	MATERIAIS E MÉTODOS	65
5.1	<i>Materiais</i>	66
5.1.1	Adsorventes	66
5.1.1.1	Nanotubos de Carbono de Parede Simples	66
5.1.1.2	Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas	69
5.1.1.3	Carvão Ativo	69
5.1.2	Caracterização dos Adsorventes	69

5.1.3	Corantes	71
5.2	<i>Métodos</i>	71
5.2.1	Preparação das Soluções Estoque	71
5.2.2	Estudo Cinético de Adsorção	71
5.2.3	Isotermas de Adsorção	73
5.2.4	Simulação de Efluente Têxtil	73
5.2.5	Estudos de Dessorção	74
5.2.6	Avaliação Estatística dos Parâmetros Cinéticos e das Isotermas de Adsorção	74
5.3	<i>Simulações Computacionais</i>	76
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	79
6.1	<i>Caracterização dos Adsorventes</i>	79
6.2	<i>Adsorção do Corante VR-194 por NTCPM e CA</i>	85
6.2.1	Efeitos da Acidez na Adsorção do Corante VR-194	87
6.2.2	Estudos Cinéticos de Adsorção do Corante VR-194	89
6.2.3	Estudos de Equilíbrio e Mecanismo de Adsorção do Corante VR-194	93
6.2.3.1	Estudos Termodinâmicos de Adsorção do Corante VR-194	101
6.2.4	Tratamento do Efluente Sintético Utilizando NTCPM e CA	102
6.2.5	Experimentos de Dessorção do Corante VR-194	105
6.3	<i>Adsorção do Corante AP-4 por NTCPM e NTCPS</i>	107
6.3.1	Efeitos da Acidez na Adsorção do Corante AP-4	107
6.3.2	Estudos Cinéticos de Adsorção do Corante AP-4	108
6.3.3	Estudos de Equilíbrio de Adsorção do Corante AP-4	113
6.3.3.1	Estudos Termodinâmicos de Adsorção do Corante AP-4	118
6.3.4	Tratamento do efluente sintético utilizando NTCPM e NTCPS	119
6.3.5	Resultados da Simulação Teórica	121
7	CONCLUSÕES	125
7.1	<i>Obtenção de Nanotubos de Carbono de Parede Simples</i>	125

7.2	<i>Adsorção do corante Vermelho Reativo 194</i>	125
7.3	<i>Adsorção do corante Azul de Prociona MX-R</i>	126
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	129
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	130
	ANEXO A - Metodologia <i>ab initio</i>	148
	ANEXO B - Código SIESTA	151

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Pág.
Figura 1.1: Estruturas típicas de nanomateriais com potencial aplicações para adsorção: (A) dendrímeros, (B) zeólita nanoestruturada e (C) nanotubo de carbono.....	3
Figura 4.1: Modelos moleculares dos diferentes tipos de nanoestruturas de carbono hibridizado sp^2 em 0D, 1D, 2D e 3D: (a) C_{60} , (b) <i>nano-onions</i> , (c) NTC, (d) nanocones, (e) <i>nanotoroids</i> , (f) grafeno, (g) cristais de grafite 3D, (h) superfície <i>Haeckelite</i> , (i) nanofitas de grafeno, (j) <i>clusters</i> de grafeno, (k) nanotubos de carbono helicoidal, (l) cadeias curtas de carbono; (m) cristais <i>Schwarzite</i> 3D, (n) nanoespuma de carbono, (o) rede de nanotubos 3D e (p) rede de nanofitas 2D. (Adaptado de [43])	9
Figura 4.2: Modelo dos primeiros fulerenos descobertos: (A) C_{60} e (B) C_{70}	10
Figura 4.3: Micrografias obtidas por HRTEM dos primeiros nanotubos de carbono de camadas múltiplas observado por Iijima em 1991. (Adaptado de [19])	11
Figura 4.4: (a) Grafeno é um material 2D que serve de estrutura básica para alótropos de carbono em todas as dimensões. Esse pode ser embrulhado formando um (b) fulereno (0D), enrolada na forma de (c) nanotubos (1D) ou empilhado formando o (d) grafite (3D). (Adaptado de [57])	13
Figura 4.5: Construção do vetor quiral na folha de grafeno.....	16
Figura 4.6: A geometria de um nanotubo pode ser concebida como o enrolamento de uma folha de grafeno (a esquerda). As diversas maneiras possíveis de enrolamento (união de átomo “0” a um dos átomos coloridos) vão dar origem a nanotubos com geometria e propriedades distintas que são classificados como (a) <i>armachair</i> , (b) <i>zigzag</i> e (c) quiral. (Adaptado de [61]).	17
Figura 4.7: (Parte superior) Estrutura de banda 2D da folha de grafeno (superfície cinza). Bandas de valência e condução se encontram em seis pontos (<i>pontos K</i>) na energia de Fermi. (Parte inferior) Primeira ZB do grafeno. As linhas pretas representam os estados permitidos de um nanotubo (3,3). (Adaptado de [64]).....	18
Figura 4.8: Micrografia obtida por TEM de um feixe de NTCPSs (esquerda) e modelo estrutural esquemática de sítios de adsorção em um feixe de NTCPSs (direita).	22

Figura 4.9: Micrografia obtida por TEM de NTCPMs (esquerda) e modelo estrutural esquemático para um agregado de poros (direita).....	23
Figura 4.10: Representação esquemática do aparato de descarga de arco.	24
Figura 4.11: Representação esquemática de um aparato de ablação por laser. (Adaptado de [92]).....	25
Figura 4.12: Reator para crescimento de NTC por DQVC: a) cilindro de gás usado para injeção do líquido precursor; b) controladores de fluxo; c) evaporador do líquido precursor; d) forno elétrico; e) substrato para crescimento dos NTCs; f) tubo de mulita; g) termopar e h) janela para observação do crescimento dos NTCs. (Adaptado de [93]).....	27
Figura 4.13: Micrografia obtida a partir de SEM de NTCPMs crescidos verticalmente alinhado sobre um <i>waffer</i> de Si no LACER, via técnica de DQVC.....	28
Figura 4.14: Representação esquemática de ambos os mecanismos de crescimento de NTC sobre substrato plano: (esquerda) crescimento a partir da ponta e (direita) crescimento a partir da base. (Adaptado de [93])	30
Figura 4.15: Microscopia via TEM de NTCPMs. (Adaptado de [127])	35
Figura 4.16: Micrografia obtida através de SEM de NTCPSs produzidos no LACER via técnica de DQVC.	36
Figura 4.17: Esquema ilustrativo mostrando as vibrações atômicas para (a) região RBM e (b) os modos da banda G. (Adaptado de [129])	38
Figura 4.18: Espectro Raman típico de (a) NTCPS e (b) NTCPM.....	39
Figura 4.19: Corantes reativos (a) Azul de Procion MX-R (Azul Reativo 4) e Vermelho Reativo 194 (Rubi Reativo XLR-3) contendo, respectivamente, grupos antraquinona e azo como grupos cromóforo.	46
Figura 5.1: Fluxograma da metodologia empregada neste trabalho.	65
Figura 5.2: Reator de leito horizontal do tipo DQVC: (A) porta amostras, (B) termopar e haste para sustentação do termopar interno, (C) termopar do forno elétrico, (D) forno elétrico, (E) visor de quartzo, (F) mecanismo para remover e inserir a amostra, (G) motor elétrico acionador do mecanismo de inserção/remoção da amostra, (H) exaustão dos gases do forno, (I) controladores digitais de fluxo de gases, (J) borbulhador contendo o hexano líquido, (K) ponto de entrada de gases no reator e (L) área de resfriamento do porta amostra. (Adaptado de [93])	68

Figura 5.3: Fotografia do reator de leito horizontal do tipo DQVC. No detalhe, o interior do forno quando na temperatura de trabalho.....	68
Figura 5.4: Estrutura tridimensional da molécula do corante AP-4 construída a partir do programa gráfico Chemcraft.	78
Figura 6.1: Micrografias obtidas por SEM dos (A) NTCPSs produzidos no LACER, (B) NTCPMs comercial e (C) CA comercial.	80
Figura 6.2: Micrografias obtidas por TEM dos (A) NTCPSs produzidos no LACER e (B) NTCPMs comercial.....	81
Figura 6.3: Espectrometria Raman da região RBM (detalhe a esquerda) e das bandas D, G e G' do NTCPSs. Fonte de laser: 632,8 nm.	82
Figura 6.4: Espectrometria Raman das bandas D, G e G' do NTCPMs comercial. Fonte de laser: 632,8 nm.	84
Figura 6.5: Espectros vibracionais FTIR do adsorventes: (A) NTCPM; (B) NTCPM + VR-194, (C) CA; (D) CA+ VR-194.....	85
Figura 6.6: Efeito do pH na adsorção do corante VR-194 por NTCPM e CA. Condições: C_o 350,0 mg L ⁻¹ de solução de corante, massa de adsorvente de 30,0 mg e temperatura de 298 K. .	88
Figura 6.7: Curvas de cinéticas de adsorção do corante VR-194 a 298 K em (A, B) NTCPM e (C,D) CA: (A) e (C) C_o 300 mg L ⁻¹ ; (B) e (D) C_o 600 mg L ⁻¹ . Condições: pH 2,0 e massa de adsorvente 30,0 mg.	89
Figura 6.8: Gráfico de Arrhenius para a corante VR-194 em (A, B) NTCPM e (C,D) CA: (A) e (C) C_o 300 mg L ⁻¹ ; (B) e (D) C_o 600 mg L ⁻¹	93
Figura 6.9: 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 e (F) T = 323 K. Condições: pH 2,0, massa de adsorvente 30,0 mg e 1 h de tempo de contato.....	94
Figura 6.10: 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 e (F) T 323 K. Condições: pH 2,0, massa de adsorvente 30,0 mg e 1 h de tempo de contato.....	95
Figura 6.11: Fórmula estrutural tridimensional do VR-194. As dimensões da molécula foram calculadas utilizando o <i>software</i> ACD/LABS versão 10.0.....	99
Figura 6.12: Mecanismo de adsorção do corante VR-194 por NTCs.	100

Figura 6.13: Espectros de absorção molecular na região UV-VIS das soluções sintéticas, antes e após a adsorção com NTCPM a CA. Condições: (A) pH 2,0 e (B) pH 5,0, e temperatura de 298 K.	104
Figura 6.14: Simulação de efluente sintético: (A) solução sintético em pH 2,0 (B) solução após o tratamento com o CA e (C) solução após o tratamento com NTCPM.....	104
Figura 6.15: Efeito da acidez do meio na adsorção do corante AP-4 pelos nanoadsorventes NTCPM e NTCPS. Condições: C_o 1000,0 mg L ⁻¹ de solução de corante, massa de adsorvente de 30,0 mg e temperatura de 298 K.	108
Figura 6.16: Curvas cinéticas de adsorção do corante AP-4 a 298 K pelos nanoadsorventes (A e B) NTCPM e (C e D) NTCPS: (A) e (C) C_o 800 mg L ⁻¹ ; (B) e (D) C_o 1000 mg L ⁻¹ . Condições: pH 2,0 e massa de adsorvente 30,0 mg.	109
Figura 6.17: Ajuste dos dados experimentais da adsorção do corante AP-4 pelos nanoadsorventes (A e B) NTCPM e (C e D) NTCPS segundo o modelo de difusão intrapartícula: (A) e (C) C_o 800 mg L ⁻¹ ; (B) e (D) C_o 1000 mg L ⁻¹ . Condições: pH 2,0 e massa de adsorvente 30,0 mg e temperatura de 298 K.	112
Figura 6.18: Isotermas de adsorção para remoção de AP-4 empregando NTCPM. (A) T = 298 K, (B) T = 303 K, (C) T = 308 K, (D) T = 313 K, (E) T = 318 K e (F) T = 323 K. Condições: pH 2,0, massa de nanoadsorvente 30,0 mg e 4 h de tempo de contato.	114
Figura 6.19: Isotermas de adsorção para remoção de AP-4 empregando NTCPS. (A) T = 298 K, (B) T = 303 K, (C) T = 308 K, (D) T = 313 K, (E) T = 318 K e (F) T = 323 K. Condições: pH 2,0, massa de nanoadsorvente 30,0 mg e 4 h de tempo de contato.	115
Figura 6.20: Fórmula estrutural tridimensional do corante AP-4. As dimensões da molécula foram calculadas utilizando o <i>software</i> ACD/LABS versão 10.0.....	117
Figura 6.21: Micrografias obtidas por TEM das moléculas do corante AP-4 adsorvidas sobre as superfícies dos NTCPMs.....	118
Figura 6.22: Espectros de absorção molecular na região do visível da solução sintética, antes e após a adsorção com NTCPM a NTCPS. Condições: pH 2,0 e temperatura de 298 K. .	120
Figura 6.23: Configurações estudadas da molécula do corante AP-4 interagindo com o NTCPS (8,0).....	121
Figura 6.24: Estruturas de bandas eletrônicas e <i>plots</i> da densidade de carga: (A) molécula do corante AP-4 e (B) NTCPS (8,0).	123

Figura 6.25: Estruturas de bandas eletrônicas e *plots* da densidade de carga da molécula do corante AP-4 adsorvido sobre o NTCPS (8,0), em 4 diferentes configurações (A), (B), (C) e (D).

..... 124

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela	Pág.
Tabela 4.1: Purificação, propriedades de superfície e influência da purificação nos NTCs.	32
Tabela 4.2: Classificação dos corantes segundo as classes químicas e aplicações.....	45
Tabela 4.3: Características gerais da fisissorção e quimissorção.....	48
Tabela 6.1: Propriedades de textura dos adsorventes.....	79
Tabela 6.2: Parâmetros cinéticos para remoção do corante VR-194 empregando NTCPM como adsorvente. Condições: pH 2,0 e massa de adsorvente 30,0 mg.....	90
Tabela 6.3: Parâmetros cinéticos para remoção do corante VR-194 empregando CA como adsorvente. Condições: pH 2,0 e massa de adsorvente 30,0 mg.....	91
Tabela 6.4: Parâmetros das isotermas de adsorção do VR-194 empregando NTCPM. Condições: pH 2,0, massa de adsorvente 30,0 mg e 1 h de tempo de contato.....	96
Tabela 6.5: Parâmetros das isotermas de adsorção do VR-194 empregando CA. Condições: pH 2,0, massa de adsorvente 30,0 mg e 1 h de tempo de contato.....	96
Tabela 6.6: Comparação da capacidade máxima de adsorção de corantes utilizando diferentes adsorventes. Os valores foram obtidos nas melhores condições experimentais de cada trabalho.....	98
Tabela 6.7: Parâmetros termodinâmicos da adsorção do corante VR-194 com os adsorventes NTCPM e CA.....	101
Tabela 6.8: Composição química das soluções sintéticos em pH 2,0 e 5,0.	103
Tabela 6.9: Estudo de dessorção dos adsorventes NTCPM e CA carregados com o corante VR-194. Condições de adsorção: C_o de VR-194 de 200,0 mg L ⁻¹ , 50,0 mg de massa de adsorvente, pH 2,0 e 1 h de tempo de contato.....	106
Tabela 6.10: Parâmetros cinéticos para remoção do corante AP-4 empregando NTCPM e NTCPS como nanoadsorvente. Condições: pH 2,0 e massa de adsorvente 30,0 mg a 278 K. ...	110
Tabela 6.11: Parâmetros das isotermas de adsorção do AP-4 empregando NTCPM. Condições: pH 2,0, massa de adsorvente 30,0 mg e 4 h de tempo de contato.....	116

Tabela 6.12: Parâmetros das isotermas de adsorção do AP-4 empregando NTCPS. Condições: pH 2,0, massa de adsorvente 30,0 mg e 4 h de tempo de contato.	116
Tabela 6.13: Parâmetros termodinâmicos da adsorção do corante AP-4 com os nanoadsorventes NTCPM e NTCPS.	118
Tabela 6.14: Composição química da solução sintética em pH 2,0.	120
Tabela 6.15: Valores obtidos para E_{lig} , d_{lig} e TC para diferentes configurações da molécula do corante AP-4 interagindo com o NTCPS (8,0).	122

LISTA DE SÍMBOLOS

a: Vetor unitário

a : Comprimento do vetor unitário (parâmetro de rede) [Å]

a_{C-C} : Distância carbono – carbono na folha do grafeno [Å]

A : Número de massa

A : Constante de Arrhenius

C_{DI} : Constante relacionada com a espessura da camada de difusão [mg g⁻¹]

C_e : Concentração do adsorvato no equilíbrio [mg L⁻¹]

C_f : Concentração do corante após o processo de adsorção [mg L⁻¹]

C_o : Concentração inicial da solução de corante em contato com o adsorvente [mg L⁻¹]

C_{60} : Fulereo

C_h : Vetor quiral

C_{tubo} : Carbono do nanotubo

d_{lig} : Distância mínima [Å]

d_t : Diâmetro do nanotubo de carbono [nm]

E_a : Energia de ativação de Arrhenius [kJ mol⁻¹]

E_{lig} : Energia de ligação [eV]

E_T : Energia total [eV]

F_{error} : Função objetiva

h : taxa de adsorção [mg g⁻¹ h⁻¹]

h_o : Taxa inicial da adsorção [mg g⁻¹ h⁻¹]

\hbar : Constante de Planck

k : Representa a constante da taxa da reação

k_{AV} : Constante cinética de Avrami [h⁻¹]

\mathbf{k}_C : Vetor onda na direção circunferencial

k_B : Constante de Boltzmann

k_f : Constante da taxa de pseudo-primeira ordem [h^{-1}]

k_{id} : Taxa de difusão intrapartícula [$\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-0.5}$]

k_N : Constante da taxa de adsorção [$\text{h}^{-1} (\text{g mg}^{-1})^{n-1}$]

k_s : Constante da taxa de pseudo-segunda ordem [$\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$]

K_e : Constante de equilíbrio de adsorção da isoterma ajustada

K_F : Constante de Freundlich [$\text{mg.g}^{-1}(\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F}$]

K_g : Constante de equilíbrio de Liu [L mg^{-1}]

K_L : Constante de equilíbrio de Langmuir [L mg^{-1}]

k_N : Constante da taxa de adsorção [$\text{h}^{-1} (\text{g mg}^{-1})^{n-1}$]

L : Comprimento do vetor quiral [Å]

m : Massa de adsorvente [g]

n : Ordem da adsorção com relação à concentração efetiva dos sítios de adsorção disponíveis na superfície do adsorvente

n_P : 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_f : pH final da solução

pH_i : pH inicial da solução

pH_{ZPC} : valor do pH no ponto de carga zero

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

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

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

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

q_t : Quantidade de adsorvato adsorvido no tempo t [mg g^{-1}]

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

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

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

R_{ajust}^2 : Coeficiente de determinação ajustado

t : Tempo de contato [min]

T : Temperatura absoluta [K]

\mathbf{T} : Vetor translação

TC : Transferência de carga (elétrons)

V_F : Velocidade de Fermi [m s^{-1}]

Z : Número atômico

ω_{RBM} : Frequência da posição dos picos na banda RBM [cm^{-1}]

α : Fração de adsorção

θ : Ângulo Quiral

θ_i : Número de sítios ativos disponíveis na superfície do adsorvente

ΔG^* : Variação da energia livre de ativação [kJ mol^{-1}]

ΔH^* : Variação da entalpia de ativação [kJ mol^{-1}]

ΔS^* : Variação na entropia de ativação [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$]

ΔG^o : Energia livre de adsorção [kJ mol^{-1}]

ΔH^o : Variação de entalpia de adsorção [kJ mol^{-1}]

ΔS^o : Variação de entropia de adsorção [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$]

ABREVIATURAS

- AP-4 - Azul de Procione MX-R (Azul Reativo 4)
- BET – Brunauer, Emmett e Teller
- BJH - Barrett, Joyner e Halenda
- BSSE – *Basis Set Superposition Error*
- CA – Carvão ativo
- CG - gradiente conjugado
- CI – *Colour Index* (Catálogo da *Society of Dyers and Colourists*)
- DFT - Teoria do Funcional da Densidade
- DQVC – Deposição química de vapor catalisada
- DSC - *Differential scanning calorimetry*
- DTA - *Differential thermal analysis*
- DZP - Orbital de polarização
- FTIR - *Fourier transform infrared spectroscopy*
- GGA - *Generalized gradient approximation*
- HiPcon - *High-pressure carbon monoxide synthesis*
- HRTEM - *High resolution transmission electron microscopy*
- LACER – Laboratório de Materiais Cerâmicos
- LCAO - Combinação linear de orbitais atômicos
- LDA - *Local density approximation*
- SEM – *Scanning electron microscopy*
- TEM – *Transmission electron microscopy*
- STM – *Scanning tunneling microscope*
- NTC – Nanotubos de carbono
- NTCPD - Nanotubo de carbono de parede dupla
- NTCPM – Nanotubo de carbono de paredes múltiplas

NTCPS – Nanotubo de carbono de parede simples

RBM - *Radial breathing modes*

SCS - Síntese por Combustão de Solução

SIESTA - *Spanish initiative for electronic simulations with thousand of atoms*

TGA - *Thermogravimetric analysis*

UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

UV-VIS - Ultravioleta-visível

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

ZB - Zona de Brillouin

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo investigar a adsorção de corantes têxteis (Vermelho Reativo 194 e Azul de Procion MX-R) em nanotubos de carbono (NTC) em meio aquoso. Para tanto, empregou-se nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) e carvão ativo (CA) em pó, ambos comerciais, na remoção do corante têxtil Vermelho Reativo 194 e nanotubos de carbono de parede simples (NTCPS) e NTCPM na remoção do corante têxtil Azul de Procion MX-R. Os NTCPS foram sintetizados utilizando a técnica de deposição química de vapor catalisada. Os adsorventes foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho e Raman, isothermas de adsorção/dessorção de N₂ e microscopia eletrônica de varredura e de transmissão. Os efeitos do pH, tempo de agitação e da temperatura na capacidade de adsorção foram investigados. O tempo de contato para obter equilíbrio a 298 K foi fixado em uma hora para o caso onde foi empregado o corante Vermelho Reativo 194 e três horas para o caso onde foi empregado o Azul de Procion MX-R. A região de pH ácido (pH 2,0) foi favorável para as adsorções de ambos corantes. A energia de ativação do processo de adsorção foi avaliada nas temperaturas entre 298-323 K para os NTCPM e CA, na adsorção do corante Vermelho Reativo 194. O modelo cinético de ordem fracionária de Avrami foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais do corante Vermelho Reativo 194 em comparação com os modelos cinéticos de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Por outro lado, o modelo cinético de ordem geral foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais do corante Azul de Procion MX-R, em comparação aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Tanto para o corante Vermelho Reativo 194, quanto para o corante Azul de Procion MX-R, os dados de equilíbrio obedeceram ao modelo de isoterma de Liu. O cálculo dos parâmetros termodinâmicos de adsorção indicou que a adsorção de ambos ocorre de forma endotérmica, espontânea e favorável para todas as temperaturas investigadas. Adicionalmente, a magnitude da entalpia indica que a adsorção para os dois corantes se dá através de interação eletrostática. Isso pode ser confirmado por cálculos *ab initio*, baseados na teoria do funcional da densidade, implementados no código SIESTA, para a adsorção do Azul de Procion MX-R e um NTCPS (8,0).

Palavras- Chave: *Nanotubos de carbono; carvão ativo, adsorção; ajuste isotérmico não linear; Vermelho Reativo 194; Azul de Procion MX-R; cálculos ab initio; teoria do funcional da densidade.*

ABSTRACT

This work aimed to investigate the adsorption of textile dyes (Reactive Red M-2BE and Reactive Blue 4) on carbon nanotubes (CNT). To this purpose, multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) and powdered activated carbon (AC), both commercial, were used in removal of textile dye Reactive Red M-2BE and single-wall carbon nanotubes (SWCNT) and MWCNT in the removal of textile dye Reactive Blue 4. The SWCNT were synthesized by catalytical chemical vapour deposition. The adsorbents were characterised by infrared and Raman spectroscopy, N₂ adsorption/desorption isotherms and scanning and transmission electron microscopy. The effects of pH, shaking time and temperature on adsorption capacity were studied. The contact time to obtain equilibrium at 298 K was fixed at 1 hour for the case where the Reactive Red M-2BE dye was used and 3 hours for the case where the dye was used Reactive Blue 4. In the acidic pH region (pH 2.0), the adsorption of the both dyes were favourable. The activation energy of the adsorption process was evaluated from 298 to 323 K for MWCNT and AC, in the adsorption of the Reactive Red M-2BE dye. The Avrami fractional-order kinetic model provided the best fit to the experimental data of the Reactive Red M-2BE dye compared with pseudo-first-order or pseudo-second-order kinetic adsorption models. On the other hand, the general order kinetic model provided the best fit to the experimental data of the Reactive Blue 4 dye, compared with pseudo-first order and pseudo-second order kinetic adsorption models. For both the Reactive Red M-2BE and the Reactive Blue 4 dyes, the equilibrium data were best fitted to the Liu isotherm model. The calculation of the thermodynamic parameters of adsorption indicated that adsorption of both dyes by adsorbents occurs so endothermic, spontaneous and favorable for all temperatures studied. Additionally, the magnitude of enthalpy indicates that the adsorption process for both dyes occurs through electrostatic interaction. This can be confirmed by *ab initio* calculations based on density functional theory, implemented in the SIESTA code, for the adsorption of Reactive Blue 4 textile dye and a SWCNT (8.0).

Keywords: *carbon nanotubes; activated carbon; adsorption; nonlinear isotherm fitting; Reactive Red M-2BE; Reactive Blue 4; ab initio calculations; density functional theory.*

1 INTRODUÇÃO

Avalia-se que nos dias atuais cerca de 1,1 bilhão de pessoas não possui acesso a água potável e que aproximadamente 35% dos habitantes do dito “Terceiro Mundo” morrem por doenças vinculadas à qualidade da água. Se atualmente apenas alguns países possuem um déficit de abastecimento de água potável, estima-se que, em 2025, com base na extrapolação dos dados atuais, mais da metade dos países do mundo estarão em crise semelhante [1]. Embora essa desagradável situação, estudos científicos indicam que muitos dos atuais problemas de qualidade de água podem ser resolvidos com o uso da Nanotecnologia.

A Nanotecnologia e a Nanociência têm despertado considerável interesse, não só pela expectativa do impacto que os nanomateriais podem causar na melhoria da qualidade de vida, mas também pela preservação do meio ambiente, principalmente no que tange ao tratamento de água [1].

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 [2,3]. Além disso, os corantes podem causar alergias, dermatites, irritação da pele [4] e também, provocam câncer [5] e mutações nos seres humanos [6]. Os corantes são um tipo de composto orgânico, com uma estrutura molecular aromática complexa, que podem proporcionar cor firme e brilhante a outros materiais. No entanto, suas estruturas moleculares aromáticas complexas os tornam estáveis e de difícil degradação [7].

Atualmente, a grande maioria dos corantes utilizados é de origem sintética e podem ser classificados ou segundo suas estruturas químicas ou de acordo com o método pelo qual ele é fixado à fibra, já que os corantes podem apresentar as mesmas estruturas químicas principais, mas características de aplicação distintas [8]. Os corantes que contém o grupo funcional $-N=N-$ são conhecidos como azo. Esses formam a maior e mais versátil classe dentre todos os corantes (aproximadamente 70% de todo corante produzido no mundo faz parte dessa classe [9]) e devido ao seu extensivo uso industrial tornam-se parte integrante de efluentes industriais. Dentro da família dos azocorantes, destaca-se o corante reativo. Tal

corante corresponde a aproximadamente 35% do mercado mundial de corantes destinados à indústria têxtil [10].

Apesar dos corantes da classe azo representar cerca de 60% de todo o corante reativo utilizado pela indústria têxtil, outra classe de corantes reativos, antraquinona ($C_{14}H_8O_2$), é amplamente utilizado como corantes primários ou secundários em formulações comerciais de tingimento tricromático [11].

Os corantes reativos são assim chamados devido a sua capacidade de formarem ligações covalentes. São exemplos de corantes reativos os corantes Vermelho Reativo 194 – VR-194 (Rubi Reativo XLR-3) e Azul de Procion MX-R – AP-4 (Azul Reativo 4). Esses corantes apresentam alta solubilidade em água, o que dificulta a sua remoção criando sérios problemas econômicos e ambientais. Assim, a remoção desses corantes de efluentes têxteis é atualmente de grande interesse.

Diversos métodos para remoção de corantes de efluentes têxteis têm sido sugeridos ao longo do tempo [9,12]. Estes métodos de tratamento podem ser divididos em métodos de oxidação, métodos físico-químicos, aplicação de membranas e métodos biológicos [12]. Em meio a todas as técnicas existentes, a técnica físico-química de adsorção é considerada a mais promissora por ser muito eficaz para o tratamento desses efluentes devido à sua fácil disponibilidade e facilidade de operação [9]. Entretanto, o fator determinante para um processo de adsorção eficiente é a escolha adequado do adsorvente. Dentre os vários adsorventes empregados industrialmente no processo de adsorção destacam-se a alumina ativada, a sílica gel, as peneiras moleculares, algumas argilas ativadas e o carvão ativo (CA) [13]. De fato, o CA é o adsorvente mais utilizado para a remoção de corantes a partir da solução aquosa [14,15]. No entanto, ele apresenta algumas desvantagens como o fato de apresentar ineficiência para alguns tipos de corantes e ser de difícil regeneração [16,17].

Nos últimos anos, a Nanotecnologia tem disponibilizado diferentes tipos de nanomateriais que estão sendo avaliados como possíveis materiais nanoadsorventes como, por exemplo, dendrímeros, zeólitas e nanotubos de carbono (NTC) (ver Figura 1.1) [18]. Esse último, em particular, merece uma atenção especial. Foi sintetizado pela primeira vez em 1991 [19] e é hoje considerado um dos materiais mais importantes e promissores da nanotecnologia devido às suas excepcionais propriedades elétricas, térmicas e mecânicas, dimensões nanométricas e alta razão de aspecto que os tornam atrativo para muitas aplicações práticas. A grande área superficial aliada à alta porosidade dos NTCs fornece a esses diversos sítios de adsorção, o que os tornam fascinantes para o desenvolvimento de dispositivos para

armazenagem de energia (por exemplo, adsorção de H_2) [20,21] e no desenvolvimento de dispositivos adsorvedores com alto grau de sensibilidade, seletividade e elevada eficiência para remoção de metais pesados [22,23,24,25,26,27,28], contaminantes biológicos [29,30], ácidos fúlvicos [31] e corantes sintéticos [16,32,33,34,35,36,37], em meio aquoso.

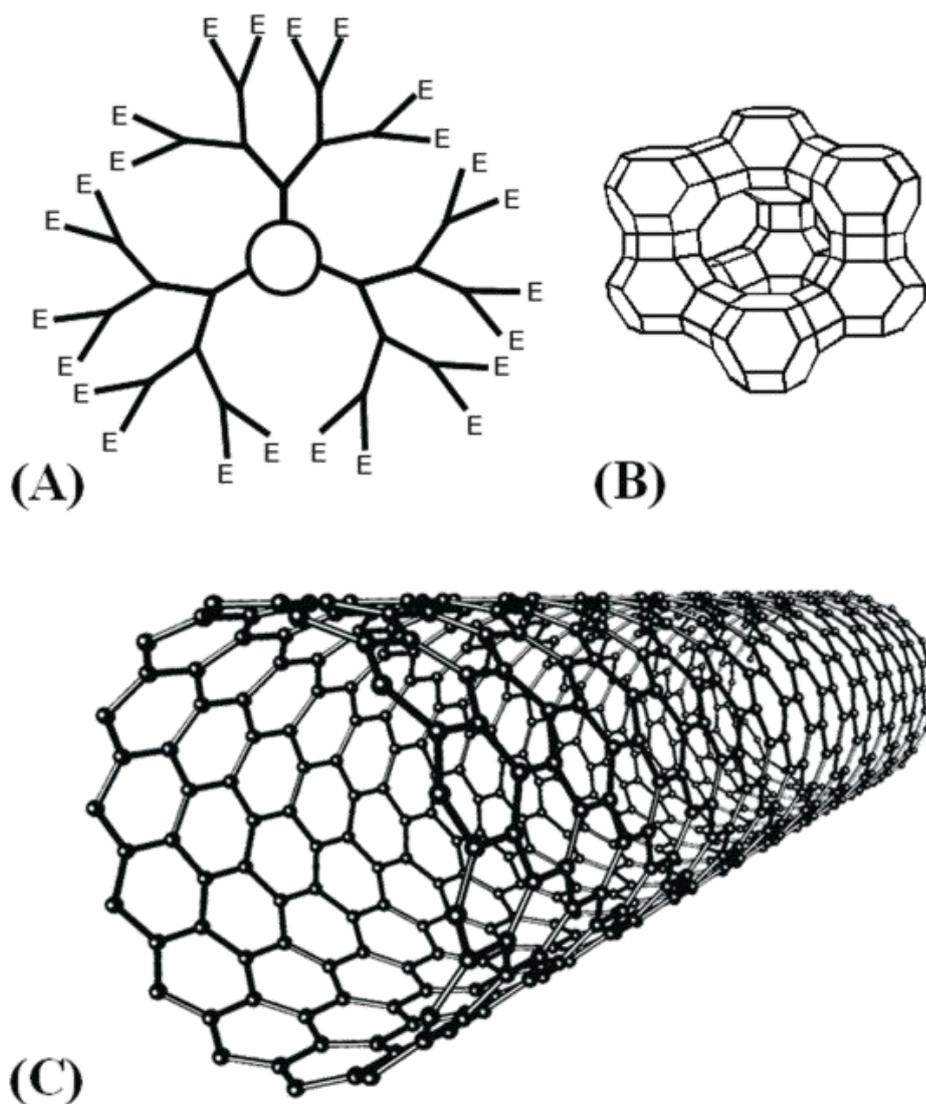


Figura 1.1: Estruturas típicas de nanomateriais com potencial aplicações para adsorção: (A) dendrímeros, (B) zeólita nanoestruturada e (C) nanotubo de carbono.

Sendo assim, a caracterização, o estudo da capacidade de adsorção e a otimização do processo de interação entre as espécies químicas envolvidas (adsorvato-adsorvente) são imprescindíveis para que nanotubos de carbono possam vir a ser utilizados de forma competitiva ou, até mesmo, substituir os materiais habitualmente empregados no tratamento

de efluentes contendo corantes. Diante desse contexto, este trabalho teve como meta estudar de forma inovadora, através de experimentos em laboratório e de simulação computacional, a adsorção em nanotubos de carbono de corantes sintéticos, cujo uso industrial e descarte implicam em um impacto ambiental.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste estudo foi investigar a remoção de corantes sintéticos de meios aquosos, através do processo de adsorção em batelada, utilizando NTCPS e NTCPM como meio adsorvente.

Os objetivos específicos foram:

- Crescer NTCPSs através da técnica de Deposição Química de Vapor Catalisada;
- Caracterizar os NTCs e o CA;
- Realizar estudos comparativos da eficiência de adsorção entre NTCPM e CA, no caso em que foi empregado o corante VR-194;
- Realizar experimentos de dessorção, como intuito de conferir a possível reutilização do NTCPM e do CA como adsorventes para a adsorção do corante VR-194;
- Realizar estudos comparativos entre a eficiência de adsorção entre os diferentes tipos de nanotubos, no caso o qual foi utilizado o corante AP-4;
- Simular efluentes aquosos contendo mais de um tipo de corante e avaliar a capacidade de remoção pelos adsorventes investigados;
- Determinar as curvas cinéticas dos corantes contrapondo os modelos teóricos aos resultados experimentais;
- Determinar as isotermas de equilíbrio para a adsorção de corantes têxteis;
- Calcular os parâmetros termodinâmicos de adsorção dos sistemas estudados;
- Realizar estudos conformacionais e das propriedades eletrônicas de um NTCPS (8,0) interagindo com uma molécula do corante reativo AP-4, através de cálculos *ab initio*, usando a teoria do funcional da densidade, implementado no código SIESTA.

3 LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA

Para a correta avaliação do alcance dos resultados aqui obtidos, devem ser consideradas as seguintes limitações no trabalho experimental e teórico realizado:

- os parâmetros operacionais praticados estão diretamente associados ao aparato desenvolvido para a obtenção de nanotubos de carbono de parede simples pela Deposição Química de Vapor Catalisada (DQVC). Desta forma pode haver uma variação nos resultados que não pode ser quantificada.
- a dificuldade em produzir grande quantidade de nanotubos de carbono de parede simples, tendo em vista que para os estudos de adsorção a demanda é bastante elevada;
- devido às limitações computacionais, os cálculos *ab initio* restringem-se a sistemas com até algumas centenas de átomos, sendo necessária a utilização de um corante com menor número de átomos nos teste onde ocorreu uma comparação entre os resultados teóricos e experimentais. Além do mais, este tipo de cálculo é restrito a sistemas puros ou periodicamente ordenados.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 O Átomo de Carbono

O carbono é considerado um dos elementos mais versáteis da natureza, sendo encontrado tanto em materiais inorgânicos quanto em materiais orgânicos. É o sexto elemento mais abundante no universo com aproximadamente 16 milhões de compostos. Tal átomo possui massa atômica (A) de aproximadamente 12,011 [38], número atômico (Z) igual a seis, ou seja, possui 6 prótons e 6 elétrons. Ocupando a sexta posição na tabela periódica, o carbono possui três isótopos conhecidos, C^{12} , C^{13} e C^{14} , sendo os dois primeiros estáveis. O C^{12} é responsável por cerca de 99% do carbono que ocorre naturalmente e é utilizado como referência na definição de massa atômica, possuindo uma "massa atômica relativa" de 12.

As propriedades dos materiais à base de carbono dependem da sua configuração eletrônica. Apesar de possuir configuração eletrônica no estado fundamental $1s^2, 2s^2, 2p^2$, sua vantagem energética é adquirida devido ao envolvimento dos quatro elétrons de valência em praticamente todas as ligações entre outros átomos ou entre si. Dessa forma, podem sofrer diferentes hibridizações como sp^1 , sp^2 e sp^3 e gerar materiais com diferentes geometrias e propriedades químicas e físicas. O carbono apresenta ligações entre seus átomos a tal ponto que o número resultante de cadeias, anéis e redes são quase ilimitados [38]. Dependendo das condições de formação, o carbono pode ser encontrado na natureza em diversas formas alotrópicas, que incluem grafite, diamante, fulereno, nanotubos de carbono e grafeno.

4.1.1 Hibridização em Átomo de Carbono

Existem seis elétrons em um átomo de carbono, compartilhados uniformemente entre os orbitais $1s$, $2s$ e $2p$. Os dois elétrons do orbital $1s$, de simetria esférica, estão fortemente vinculados ao núcleo e recebem o nome de “elétrons do caroço”. Os quatro elétrons restantes que ocupam os orbitais $2s$ e $2p$ recebem o nome de “elétrons de valência”. Na fase cristalina, os elétrons de valência dão origem aos orbitais $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$, que são importantes na formação das ligações covalentes. A diferença de energia entre os níveis superiores $2p$ e os inferiores $2s$ no carbono é pequena se comparada com as energias de ligações químicas, assim as funções de onda eletrônica para os quatro elétrons de valência podem se misturar umas as outras, modificando a ocupação para um elétron no orbital atômico $2s$ e de três orbitais $2p$ de

maneira a incrementar a energia de ligação do carbono com os átomos vizinhos [39]. A combinação dos orbitais atômicos $2s$ e $2p$ recebe o nome de hibridização, sendo que a mistura de um único elétron $2s$ com 1, 2 ou 3 elétrons $2p$ é chamada hibridização sp^n , onde $n = 1, 2$ ou 3 [40]. As ligações covalentes são formadas pela promoção de elétrons do orbital $2s$ para um ou mais orbitais $2p$; originando orbitais hibridizados resultantes da soma dos orbitais originais e dependendo de quantos orbitais p estão envolvidos, a hibridização pode acontecer em três maneiras diferentes. Assim, o carbono pode se ligar através de ligações sigma (σ) e pi (π) para formar moléculas; e a estrutura molecular final dependerá do nível de hibridização dos orbitais do carbono. O número e a natureza das ligações irão determinar a geometria e as propriedades dos alótropos do carbono [41].

4.1.2 Formas Alotrópicas

Até o início da década de 20, as únicas estruturas organizadas e conhecidas de carbono eram o diamante e o grafite. As suas estruturas foram melhores determinadas posteriormente a descoberta da lei de difração de raios X, por Bragg, em 1913 [42]. Além dessas duas estruturas, existia outra forma alotrópica do carbono, denominada carbono amorfo presente como uma fase em carvões mineral e vegetal, e fuligem.

Décadas mais tarde, com o constante interesse em pesquisas sobre cadeias carbônicas, aliadas ao avanço dos aparelhos de caracterização, como espectroscópicos e microscópicos eletrônicos, permitiu-se o descobrimento de novas formas alotrópicas do carbono. Algumas de suas formas, com hibridização do tipo sp^2 , incluem materiais surpreendentes como, por exemplo, fulereno, NTC e grafeno, que se encontram na vanguarda da "alta tecnologia", em torno do qual, todo um ramo da ciência tem-se desenvolvido [43]. A partir da Figura 4.1, verifica-se que o carbono hibridizado em sp^2 pode ser encontrado na forma de pontos quânticos ou *quantum dots* (dimensionalidade 0D), com confinamento quântico tridimensional (os elétrons estão totalmente confinados) como, por exemplo, fulerenos (Figura 4.1(a)) e *nano-onions* (Figura 4.1(b)); na forma de fios quânticos (1D), isto é, materiais com confinamento quântico bidimensional como os NTCs (Figura 4.1 (c)) e nanofitas de grafeno (Figura 4.1(i)); ou ainda, apresentar confinamento quântico unidimensional, ou seja, os elétrons podem se mover em duas direções (2D) como, por exemplo, em grafenos (Figura 4.1(f)) e em superfícies *Haeckelite* (Figura 4.1 (h)). Além das estruturas em 0D, 1D e 2D, o carbono hibridizado em sp^2 pode formar estruturas em três

dimensões (3D) como rede de nanotubos (Figura 4.1(o)) e em cristais *Schwarzite* (Figura 4.1(m)).

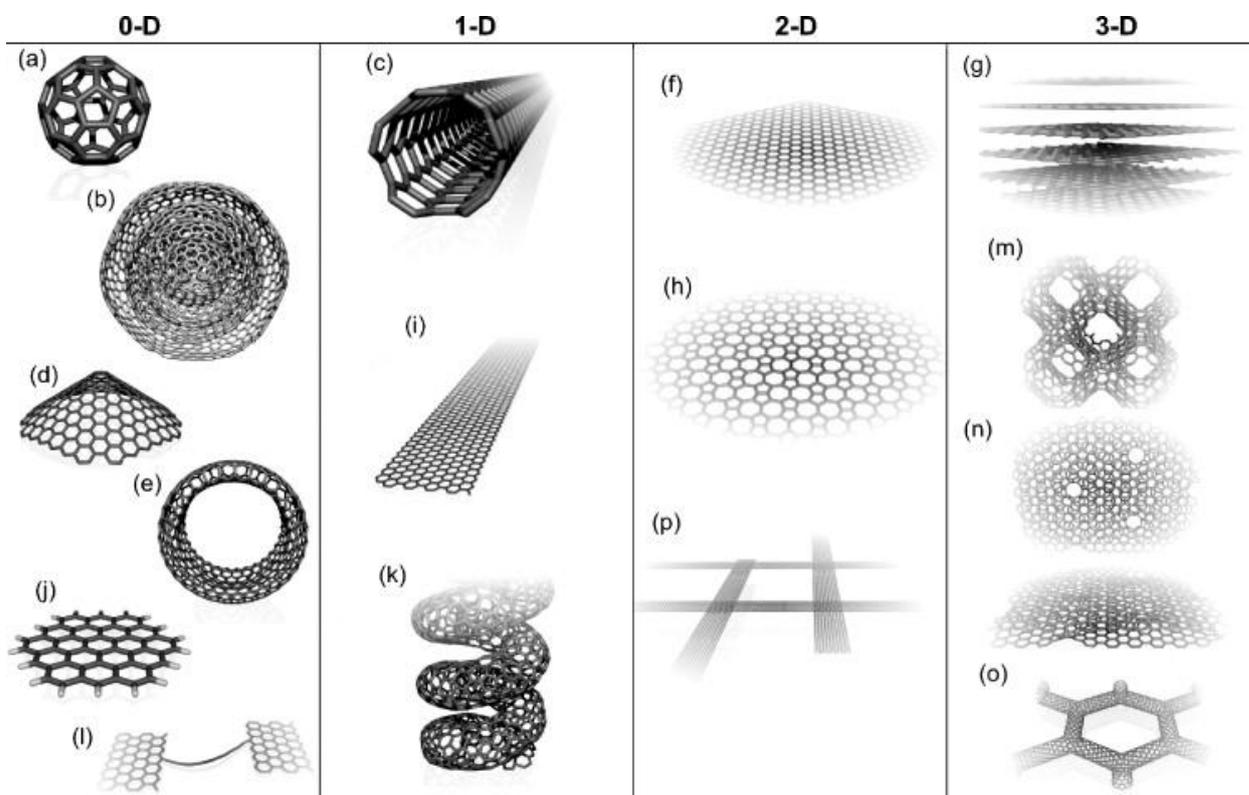


Figura 4.1: Modelos moleculares dos diferentes tipos de nanoestruturas de carbono hibridizado sp^2 em 0D, 1D, 2D e 3D: (a) C_{60} , (b) *nano-onions*, (c) NTC, (d) nanocones, (e) *nanotoroids*, (f) grafeno, (g) cristais de grafite 3D, (h) superfície *Haeckelite*, (i) nanofitas de grafeno, (j) *clusters* de grafeno, (k) nanotubos de carbono helicoidal, (l) cadeias curtas de carbono; (m) cristais *Schwarzite* 3D, (n) nanoespuma de carbono, (o) rede de nanotubos 3D e (p) rede de nanofitas 2D. (Adaptado de [43])

As formas alotrópicas do carbono diferem ou no ambiente de coordenação dos átomos de carbono ou na sequência de empacotamento de camadas na rede cristalina. Essas diferenças determinam importantes alterações nas propriedades físicas e químicas dos alótropos. A seguir, serão descritas detalhadamente algumas das formas alotrópicas do carbono, hibridizados em sp^2 .

4.1.2.1 Fulereno

Até a primeira metade dos anos 80, apenas duas estruturas cristalinas de carbono eram bem conhecidas e firmemente estabelecidas, os alótropos naturais grafite e diamante. No entanto, em setembro de 1985, o radioastrônomo *Sir* Horald Walter Kroto da Universidade de Sussex – Inglaterra, em parceria com os químicos Richard Errett Smalley e Robert Floyd Curl Jr., ambos da Universidade de Rice – USA, na tentativa de esclarecer o mecanismo de formação de moléculas de carbono de cadeia longa, utilizaram a técnica de vaporização por laser de materiais refratários, para vaporizar discos de grafite em rotação, descobriram a terceira forma alótropa do carbono [44]. A estrutura descoberta era de forma esférica, com aproximadamente 7 Å de diâmetro, formada por 60 átomos de carbono (C_{60}) hibridizados sp^2 , com 20 anéis hexagonais e 12 anéis pentagonais, sendo estes últimos responsáveis pela curvatura da molécula e, conseqüentemente, por sua forma tridimensional, como pode observada na Figura 4.2.

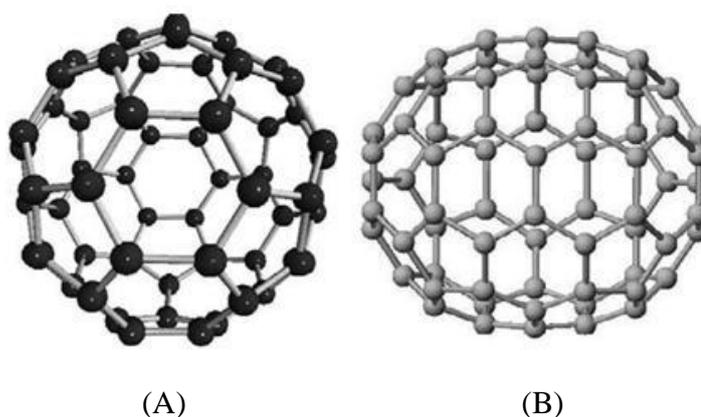


Figura 4.2: Modelo dos primeiros fullerenos descobertos: (A) C_{60} e (B) C_{70} .

Essa nova estrutura recebeu o nome de *buckminsterfullerene* (Fulereno) em homenagem ao arquiteto Americano Richard Buckminster Fuller [45], idealizador dos famosos domos geodésicos constituídos por polígonos. O fullereno é o único alótropo molecular do carbono, e o número de átomos de carbono pode variar de 20, 60, 70, 100, 180, 240 e até 540 (sempre em números pares). À medida que o número de hexágonos fica maior que 20 (caso do C_{60}), a estabilidade da molécula diminui, pois os pentágonos ocupam posições cada vez mais tensionadas e, portanto mais suscetíveis a ataques químicos.

Apesar do sucesso de Kroto, Curl e Smalley na síntese de fullerenos utilizando vaporização com um laser num jato pulsado de He, essa técnica não permitia a produção de

grandes quantidades de fulerenos. Assim, em 1990, Wolfgang Krätschmer do instituto Max Plank - Alemanha e Donald R. Huffman da universidade do Arizona – EUA aperfeiçoaram o método de síntese de fulerenos, o que permitiu a síntese de quantidades macroscópicas [46]. O método desenvolvido por esses pesquisadores se baseava num arco de descarga entre eletrodos de grafite e uma pressão de, aproximadamente, 100 Torr de He. Assim, surgiu uma nova era na ciência do carbono com o descobrimento do *buckminsterfulereno*, tanto que Kroto, Curl e Smalley foram laureados, em 1996, com o Prêmio Nobel em Química.

4.1.2.2 *Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas e de Parede Simples*

Em meados de 1991, meses após a publicação do método de síntese de quantidades macroscópicas de fulerenos [46], 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 [19]. 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 (Figura 4.3). 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.

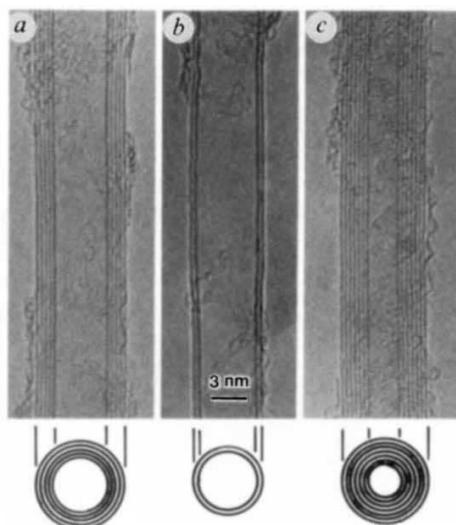


Figura 4.3: Micrografias obtidas por HRTEM dos primeiros nanotubos de carbono de camadas múltiplas observado por Iijima em 1991. (Adaptado de [19])

O método empregado por Iijima para a síntese dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas – NTCPM (do inglês *multi-walled carbon nanotube* - MWNT) diferia da técnica de Krätschmer-Huffman [46] para a produção de C_{60} fazendo com que os eletrodos de grafite ficassem a uma distância pequena ao invés de mantidos mais afastados. Nessas condições, parte do carbono é evaporado do ânodo e condensado na haste do cátodo, como um depósito cilíndrico. Foi no centro desse depósito que Iijima encontrou os nanotubos e as nanopartículas. Essa técnica proporcionava resultados muito pobres, em quantidade e qualidade, tendo sido aperfeiçoada mais tardes por Ebbensen e Ajayan [47].

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) [48,49]. 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.

Assim como os fulerenos, 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. Consequentemente, 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 [40].

Embora Iijima seja creditado pela descoberta oficial, os NTC foram, provavelmente, observados trinta anos antes por Bacon na Union Carbide, em Parma. Bacon começou a pesquisa de arco de carbono em 1956, para investigar as propriedades das fibras de carbono. Ele estudava a fusão de grafite sob altas temperaturas e pressões e, provavelmente, obteve NTC em suas amostras. Em seu artigo, publicado em 1960, relatou a presença de *nanowhiskers* com estrutura semelhante à de “pergaminho” enrolado [50]. Nanotubos de carbono também foram produzidos e observados através de microscopia eletrônica de alta resolução por Endo na década de 1970, quando esse explorava a produção de fibras de carbono através da pirólise de benzeno e ferroceno a 1000°C [51]. Endo observou fibras de carbono com núcleo oco e catalisadores em uma de suas extremidades que mais tarde, ele viria a descobrir que eram partículas de óxido de ferro.

4.1.2.3 Grafeno

Teoricamente, o grafeno, nome dado a monocamada de grafite, tem sido estudado por mais de sessenta anos [52,53,54]. Durante anos, no entanto, todas as tentativas de produzir grafeno experimentalmente foram infrutíferas [55]. Porém, em 2004, o grupo liderado por Andre Geim e Kostya Novoselov da Universidade de Manchester - Inglaterra conseguiu isolar um único plano do grafite por esfoliação mecânica do grafite de um lápis através de uma fita adesiva [56]. O grafeno consiste em uma estrutura hexagonal de átomos de carbono hibridizados sp^2 , com distâncias C-C de aproximadamente 1,42 Å.

O grafeno é o elemento estrutural básico de alguns alótropos do carbono e por esse motivo, a sua estrutura em forma de favos de mel é considerada a mãe de todas as outras formas alotrópicas do carbono, com exceção é claro do diamante, uma vez que a grafita consiste do empilhamento de folhas de grafeno, os nanotubos são folhas de grafeno enrolados e os fullerenos são esferas de “pedaços” de grafeno como mostra a Figura 4.4.

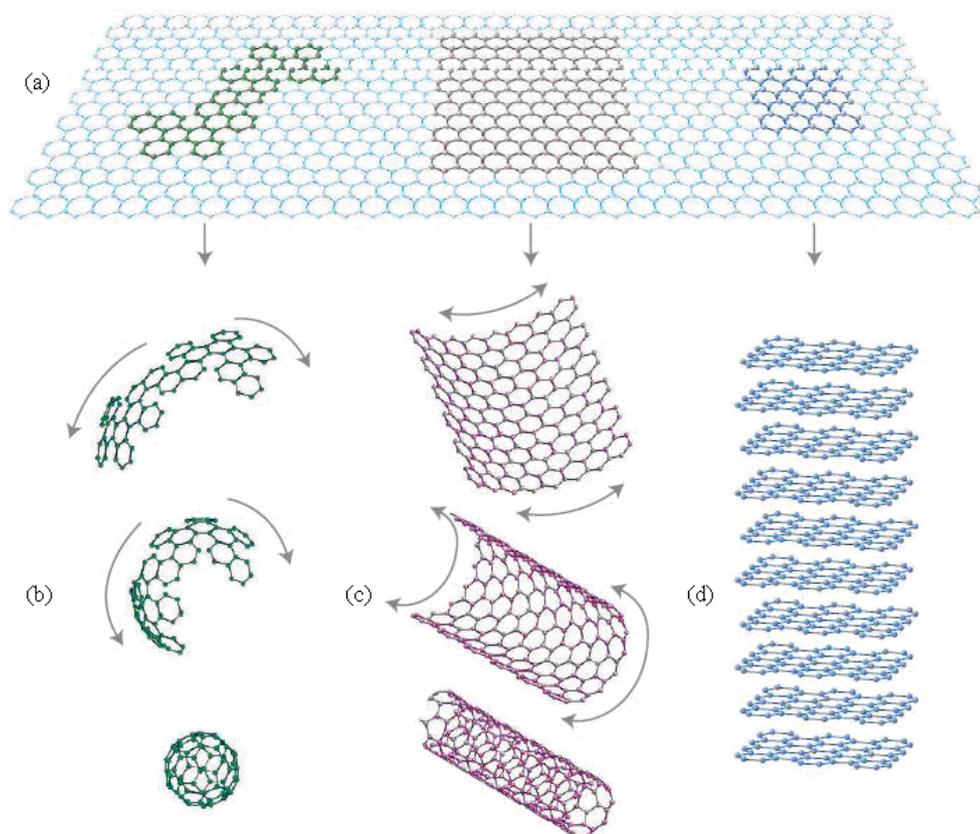


Figura 4.4: (a) Grafeno é um material 2D que serve de estrutura básica para alótropos de carbono em todas as dimensões. Esse pode ser embrulhado formando um (b) fullereno (0D), enrolada na forma de (c) nanotubos (1D) ou empilhado formando o (d) grafite (3D).

(Adaptado de [57])

A descoberta experimental do grafeno despertou um interesse internacional avassalador por novas pesquisas. O grafeno não só é o material mais fino de todos os materiais conhecidos, como também é extremamente duro. Além disso, na sua forma pura, conduz eletricidade à temperatura ambiente melhor que qualquer outra substância.

4.2 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 [19]. 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, a elevada capacidade de adsorção e espectros Raman únicos, o interesse tem crescido em seu potencial de utilização em eletrônica em nano escala, nanoadsorventes e em uma variedade de outras aplicações [40,41].

Esta seção tem como objetivo apresentar algumas destas extraordinárias propriedades dos NTCs bem como os seus métodos de obtenção. Também serão apresentadas as principais técnicas de caracterização de NTCs seguida de algumas de suas potenciais aplicações.

4.2.1 Propriedades dos Nanotubos de Carbono

Os NTCs apresentam diversas propriedades admiráveis que os remetem a potenciais aplicações práticas. Dentre essas, destacam-se as propriedades mecânicas, NTCs apresentam altíssima resistência mecânica, com alta flexibilidade; propriedades elétricas, transportam corrente elétrica, e podem apresentar condutividade metálica ou semicondutora; propriedades térmicas, a condutividade térmica dos NTCs é elevada, sendo considerada uma das maiores na direção do eixo do tubo e propriedades de adsorção, devido a sua elevada razão de aspecto, grande área de superfície que pode ainda ser modificada.

4.2.1.1 Propriedades Estruturais

Iijima foi o primeiro a reconhecer que os nanotubos eram cilindros concêntricos formados por uma folha de grafeno enrolada em forma cilíndrica, com um átomo de

espessura, e com grande número de diâmetros e quiralidades (também chamado de helicidade), em vez de uma folha grafeno enrolado como um pergaminho, como originalmente proposto por Bacon [50]. Iijima inicialmente observou apenas NTCPMs com o número de paredes variando de 2 (um tipo especial de NTCPM denominado nanotubo de carbono de parede dupla - NTCPD) a 20, mas em uma publicação posterior, ele confirmou a existência dos NTCPSs e elucidou a sua estrutura. Um NTCPS consiste em uma folha de grafeno enrolada. Embora o mecanismo de crescimento não sugira que um nanotubo de carbono é realmente formado como um “rolo de sushi”, a forma com que a folha de grafeno é enrolada determina as propriedades fundamentais do tubo.

A fim de descrever essa característica fundamental do nanotubo, dois vetores, vetor quiral (\mathbf{C}_h) e vetor translação (\mathbf{T}), cujo retângulo define a célula unitária (ver Figura 4.5), podem ser introduzidos. A circunferência de um NTC é expressa em termos de vetor quiral \mathbf{C}_h que conecta dois átomos de carbonos cristalograficamente equivalentes da rede hexagonal da folha de grafeno 2D [58]. A construção da Figura 4.5 depende exclusivamente do par de números inteiros (n,m) que explicitam o vetor de quiral;

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \quad (4.1)$$

onde \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 são os vetores unitários ou de base (relacionados com o parâmetro de rede (a)) do retículo do grafeno e n e m são números inteiros (direção x e y na camada do grafeno) e $0 \leq m \leq n$. Os vetores \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 possuem módulos iguais sendo;

$$|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = 3^{1/2} a_{C-C} = 3^{1/2} 1,42 \text{ \AA} = 2,46 \text{ \AA} \quad (4.2)$$

onde a_{C-C} corresponde a distância carbono-carbono na folha de grafeno. A Figura 4.5 mostra o ângulo quiral θ entre o vetor quiral e a direção *zigzag* ($\theta=0$) e os vetores unitários \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 do retículo do grafeno.

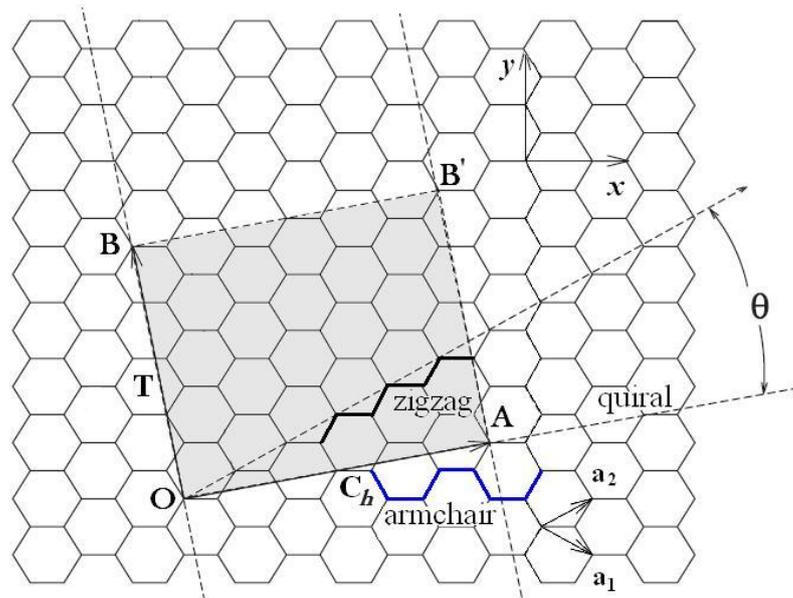


Figura 4.5: Construção do vetor quiral na folha de grafeno.

Três tipos distintos de estruturas de NTCs podem ser gerados ao enrolar uma folha de grafeno na forma de um cilindro, como mostra a Figura 4.6. Os tubos do tipo *zigzag* e do tipo *armchair* correspondem, respectivamente, aos ângulos quirais $\theta=0$ e 30° e os nanotubos quirais são aqueles que correspondem a $0 < \theta < 30^\circ$. O cilindro que conecta as duas tampas hemisféricas do NTC é formado pela superposição de duas extremidades do vetor \mathbf{C}_h e a junção do cilindro é formada ao longo de duas linhas \overline{OB} e $\overline{AB'}$ na Figura 4.5. As linhas \overline{OB} e $\overline{AB'}$ são ambas perpendiculares ao vetor \mathbf{C}_h em cada extremidade de \mathbf{C}_h [58]. Na notação (n,m) para $\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$, os vetores $(n,0)$ ou $(0,m)$ denotam nanotubos do tipo *zigzag* e os vetores (n,n) denotam nanotubos do tipo *armchair*. Todos os outros vetores (n,m) correspondem a nanotubos quirais [59]. O diâmetro do nanotubo d_t é facilmente determinado em termos de e e dos índices n e m :

$$d_t = \frac{\sqrt{3a_{C-C}(m^2 + mn + n^2)}}{\pi} = \frac{L}{\pi} \quad (4.3)$$

onde L é o comprimento de \mathbf{C}_h , ou seja, o comprimento da circunferência do nanotubo. O cálculo do diâmetro realizado utilizando-se a Equação (4.3) negligencia os efeitos da

curvatura no comprimento da ligação C-C e é válida para nanotubos com diâmetros maiores que 1,0 nm [60]. Para nanotubos com grande curvatura, isto é, pequeno diâmetro, o cálculo de d_t usando a Equação (4.3) não é mais uma boa aproximação. O ângulo quiral θ é também obtido a partir dos índices n e m e é dado por:

$$\theta = \tan^{-1} \left[\left(\frac{\sqrt{3}n}{(2m+n)} \right) \right] \quad (4.4)$$

A partir da Equação (4.4) segue que $\theta=30^\circ$ para o nanotubo do tipo *armchair* (n, n) enquanto que nanotubo do tipo *zigzag* ($n,0$) deve ter $\theta=60^\circ$. Da Figura 4.5 também é possível concluir que se θ for limitado entre $0 \leq \theta \leq 30^\circ$, então, por simetria, $\theta=0^\circ$ para um nanotubo do tipo *zigzag*. Tanto o tubo *armchair*, quanto o *zigzag*, têm um plano especular e podem ser considerados aquirais. Diferenças no diâmetro do nanotubos d_t e no ângulo quiral θ resultam nas diferentes propriedades dos NTCs.

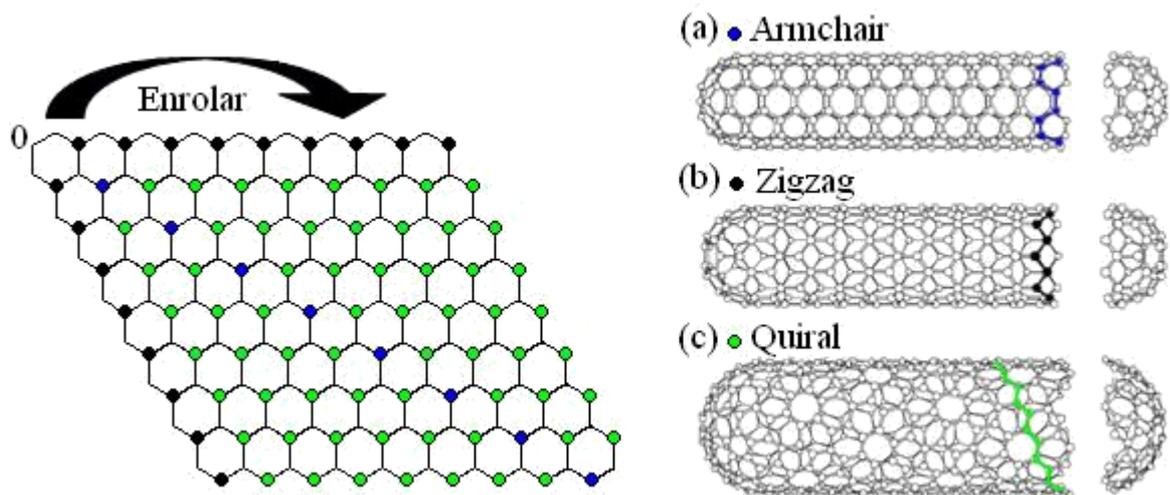


Figura 4.6: A geometria de um nanotubo pode ser concebida como o enrolamento de uma folha de grafeno (a esquerda). As diversas maneiras possíveis de enrolamento (união de átomo “0” a um dos átomos coloridos) vão dar origem a nanotubos com geometria e propriedades distintas que são classificados como (a) *armchair*, (b) *zigzag* e (c) quiral.

(Adaptado de [61])

4.2.1.2 Propriedades Eletrônicas

Cálculos teóricos [59,62,63] têm mostrado que as propriedades eletrônicas dos NTCs são extremamente sensíveis à sua estrutura geométrica. A maneira mais fácil de deduzir as propriedades eletrônicas do NTCs é considerando-se as propriedades do grafeno [40,58]. Apesar de o grafeno ser um semicondutor de *gap* de energia nulo, a teoria prevê que os NTCs podem ser metálicos ou semicondutores com diferentes tamanhos de *gap* de energia, dependendo sensivelmente do diâmetro e helicidade dos tubos, ou seja, os índices (n,m) .

A estrutura de banda 2D e a forma hexagonal da *Zona de Brillouin* (ZB) do grafeno são mostradas na Figura 4.7. O grafeno possui um *gap* de energia nulo nos *pontos K* da ZB, ou seja, as bandas de valência π e de condução π^* se tocam em seis pontos que se situam na energia de Fermi (pontos de Fermi) [64]. Na maioria das direções do *K-espaço*, como na direção Γ -M, os elétrons encontram uma banda vazia, não passando pelos pontos de Fermi, e o grafeno se comporta como um semicondutor. Na direção Γ -K e em cinco outras direções que passam pelos pontos de Fermi, ou *pontos K*, os elétrons possuem trânsito livre e o grafeno se comporta como um metal.

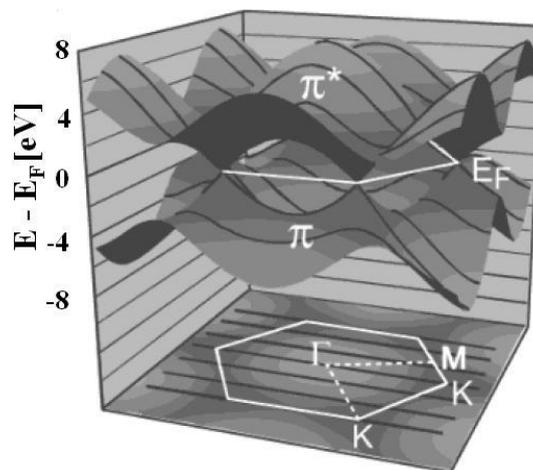


Figura 4.7: (Parte superior) Estrutura de banda 2D da folha de grafeno (superfície cinza). Bandas de valência e condução se encontram em seis pontos (*pontos K*) na energia de Fermi. (Parte inferior) Primeira ZB do grafeno. As linhas pretas representam os estados permitidos de um nanotubo (3,3). (Adaptado de [64])

Em NTCs, é preciso levar em consideração o confinamento dos elétrons em torno da sua circunferência. Isso é alcançado através da introdução de uma nova condição de contorno na circunferência que resultam na quantização dos estados eletrônicos nesta direção, ou seja:

$$\mathbf{k}_C \mathbf{C}_h = 2\pi j \quad (4.5)$$

onde \mathbf{k}_C é o vetor onda na direção circunferencial; \mathbf{C}_h o vetor quiral e j um inteiro [64]. Assim, cada banda do grafeno (σ , σ^* , π , π^*) divide-se em uma série de sub-bandas unidimensionais (1D) rotuladas pelo j . A Figura 4.7 mostra os estados de um NTC (3,3). Os estados de energia j permitidos do tubo são cortes (indicado pelas linhas negras) da estrutura de banda do grafeno. No caso do tubo (3,3), dois desses cortes passam através dos *pontos K* de Fermi, e o tubo é metálico. Nos casos em que nenhum corte passa por um ponto K, o tubo é semicondutor. Assim, de um modo geral, o caráter metálico ou semicondutor do NTC é determinado pelos índices n e m . Devido às propriedades de simetria do grafeno [65], é possível fazer a seguinte classificação: tubos com $n=m$ (*armchair*) são metálicos; tubos com $n-m=3i$, onde i é um inteiro, tendo uma pequena curvatura induzida pela banda proibida, ou seja, esse NTC é semicondutores com *gap* quase nulo e se $n-m \neq 3i$, os estados eletrônicos não passam pelos pontos extremos da primeira ZB, gerando um nanotubo semicondutor [40,64]. Em nanotubos semicondutores, as sub-bandas não cruzam a E_F , mas sim uma banda proibida de energia;

$$E_{\text{GAP}} = (4\hbar V_F / 3d_t) \quad (4.6)$$

onde V_F é a velocidade de Fermi presente e d_t o diâmetro do nanotubo [64]. As propriedades elétricas dos NTCPSs surgem a partir do confinamento dos elétrons que permite movimento em apenas uma direção (dois sentidos) ao longo do eixo do tubo: para frente e para trás, juntamente com as condições essenciais de energia e conservação do momento. Estas três restrições conduzem a uma redução do espaço de fases (ou espaço fásico) para os processos de espalhamento, que são responsáveis pela resistência elétrica dos nanotubos de carbono metálicos [40,66].

Devido ao espalhamento reduzido, os NTCs metálicos podem transportar densidades de corrente de até 10^9 A cm⁻², sem serem destruídos [67]. Essa densidade é de cerca de 2-3 ordens de grandeza maior do que em metais como o alumínio e cobre [64].

4.2.1.3 *Propriedades Mecânicas*

Em termos de propriedades mecânicas, os NTCs estão entre os materiais mais rígidos (módulo de Young) e resistentes (tensão de ruptura específica) existentes na natureza. A baixa densidade de defeitos e as fortes ligações covalentes hibridizadas sp^2 formadas entre os átomos de carbono são os principais responsáveis pelas suas excelentes propriedades mecânicas [68]. O módulo de Young do NTC é aproximadamente de 1 TPa [69], cerca de cinco vezes maior do que o aço. Autores relatam valores de módulo de Young contraditórios na literatura. Isso se dá principalmente pelas diferentes técnicas experimentais de medição [41]. Outros autores demonstraram teoricamente que o módulo de elasticidade depende tanto do tamanho quanto da quiralidade dos NTCPSs, que variam de 0,91 até 1,26 TPa [70,71]. A tensão de ruptura alcançada experimentalmente para o NTCPM foi de 63 GPa, enquanto que a tração de ruptura alcançada foi da ordem de 1,2 GPa [72]. Recentes estudos alcançaram o valor de 99 GPa para tensão de ruptura de NTCPSs, ou seja, aproximadamente 30 vezes maior do que Kevlar e 117 vezes maior que a do aço [73]. Dado que a densidade dos NTCs é na ordem de 1-1,4 g cm⁻³ [74] e a do aço é de, aproximadamente, 7,9 g cm⁻³, as propriedades específicas, por unidade de massa, dos NTCs são superiores as dos aços. Os NTCs também são bastante flexíveis e podem voltar à sua forma original depois de flexão e flambagem [75].

4.2.1.4 *Propriedades Térmicas*

Devido à condutividade térmica do diamante e do grafite (no plano) serem extremamente altas, é esperado que a condutividade térmica dos NTCs ao longo do eixo do tubo possa ser uma das mais elevadas quando comparada com outros materiais, pois esses exibem aparentemente uma propriedade conhecida como "condutividade balística". Isto ocorre devido ao longo caminho livre médio de propagação dos fônons [76]. No entanto, os NTCs se comportam como materiais isolantes no sentido transversal do eixo do tubo [76].

Medidas experimentais mostraram que NTCPSs e NTCPMs isolados possuem, respectivamente, condutividade térmica ao longo do eixo de aproximadamente de 3500 W m⁻¹ K⁻¹ e 3000 W m⁻¹ K⁻¹, à temperatura ambiente [77,78]. Esses valores são muito superiores à condutividade térmica, por exemplo, do cobre, um metal conhecido por possuir boa condutividade térmica de aproximadamente 398 W m⁻¹ K⁻¹. A estabilidade térmica dos NTCPMs é extremamente alta tanto em vácuo (até aproximadamente 2.800 °C) quanto em atmosfera oxidante (até aproximadamente 750 °C) [79].

4.2.1.5 Propriedades de Adsorção

No que diz respeito às propriedades de adsorção dos NTCs, deve-se considerar as suas superfícies interna e externa. Além disso, a curvatura da camada de grafeno pode implicar em um calor de adsorção mais baixo se comparada àquele de uma camada plana [80].

Diversos estudos destacam a natureza porosa dos NTCs [80,81,82,83,84]. 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 [84]. 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 [29].

Os diversos métodos de caracterização têm mostrado a natureza microporosa dos NTCPs e a natureza mesoporosa daqueles de paredes múltiplas [80]. 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 350 e 900 [80] $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (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 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) [80,82]. Devido às fortes interações van der Waals, os NTCPs se aderem uns aos outros e formam feixes (*bundles*) com mostra a Figura 4.8. Assim, para os NTCPs, tanto o diâmetro dos tubos quanto o número de tubos no feixe podem variar os valores da área superficial [80].

Em feixes de NTCPs existem sítios de adsorção distintos àqueles esperados em um nanotubo individual que contribuem significativamente para a adsorção total. Conforme apresentado na Figura 4.8, 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 [80,85,86].

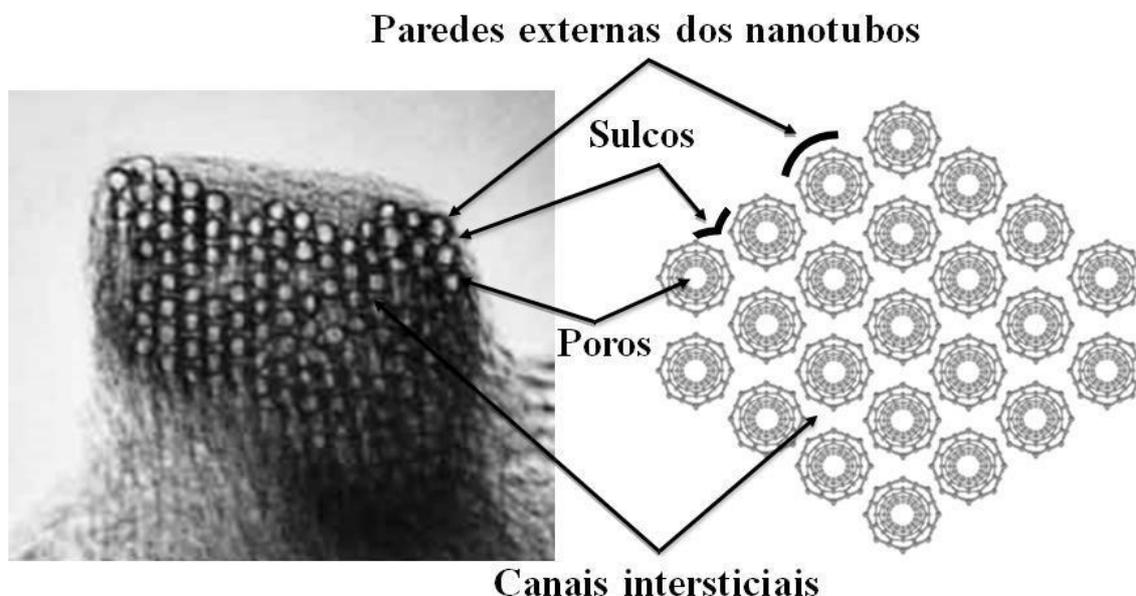


Figura 4.8: Micrografia obtida por TEM de um feixe de NTCPSs (esquerda) e modelo estrutural esquemática de sítios de adsorção em um feixe de NTCPSs (direita).

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 [86].

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 4.9), na região interna em NTCPMs com extremidades abertas ou ainda e nas paredes externas [84]. Esse último caso, a presença de defeitos, tal como uma camada de grafeno incompleta, deve ser considerada. Os agregados de poros desempenham um papel mais acentuado na adsorção de grandes contaminantes biológicos, como bactérias e vírus [29].

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 [16].

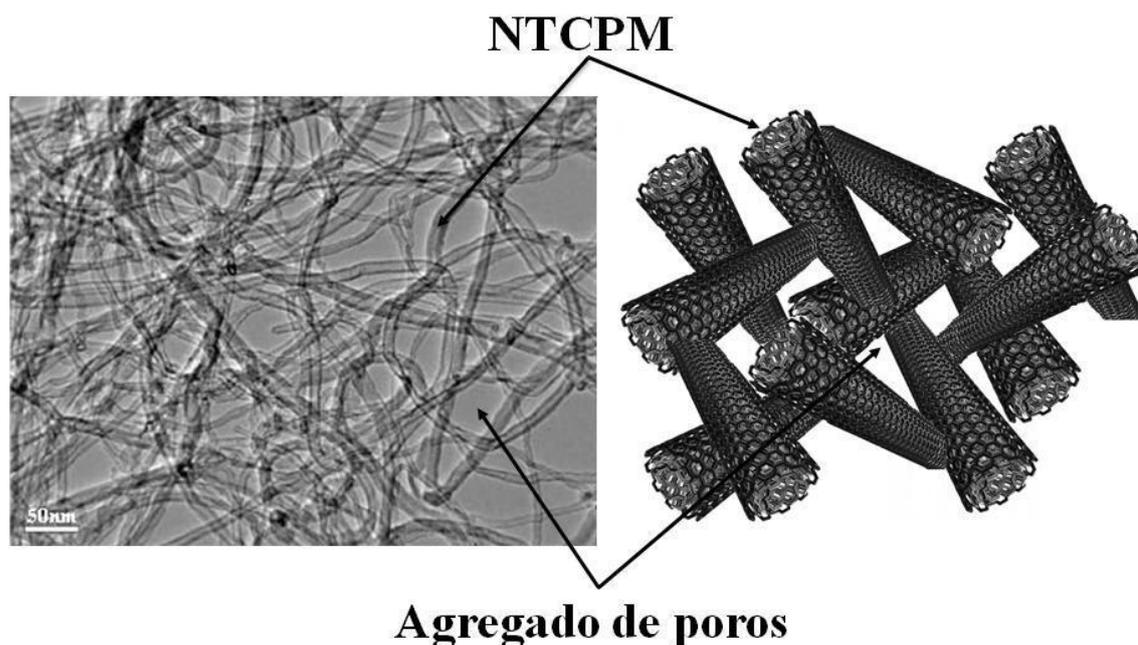


Figura 4.9: Micrografia obtida por TEM de NTCPMs (esquerda) e modelo estrutural esquemático para um agregado de poros (direita).

4.2.2 Métodos de Obtenção de Nanotubos de Carbono

Para que quantidades suficientes de NTCs puros e selecionados por tipo sejam disponibilizadas para a crescente gama de estudos fundamentais e aplicados, métodos de obtenção precisam ser cada vez mais estudados e aperfeiçoados. As principais técnicas de obtenção podem ser divididas basicamente em: métodos a altas temperaturas, que inclui descarga por arco elétrico e ablação a laser; e métodos a temperaturas moderadas, que corresponde principalmente à deposição química por vapor catalisada (DQVC) [41]. A seguir, serão descritas brevemente as principais métodos de síntese relatados na literatura, com o objetivo maior de apresentar a técnica de produção das amostras utilizadas neste trabalho – a DQVC.

4.2.2.1 Métodos a altas temperaturas: descarga por arco elétrico e ablação a laser

A descarga por arco elétrico (Figura 4.10) foi o primeiro método reconhecido para a produção de NTCs [41]. Esse método é semelhante ao método utilizado por Krätschmer-Huffman para síntese de fulerenos [46] e ao procedimento desenvolvido por Roger Bacon para produzir *whiskers* de carbono [50]. A síntese por descarga de arco elétrico utiliza baixa voltagem (12 a 25 V) e corrente elétrica de alta intensidade (50 a 120 ampères). O arco é

produzido entre os dois eletrodos de grafite (de 5 a 20 mm de diâmetro) que são mantidos a uma distância suficientemente pequena (de aproximadamente 1 mm). Para a reação, um gás inerte, como hélio ou argônio é utilizado como atmosfera, a uma pressão de 100 a 1000 torr. Sob essas condições, átomos de carbono são evaporados do ânodo e condensados na haste do cátodo na forma de um material fuliginoso que contém os nanotubos de carbono.

Iijima produziu os primeiros NTCPMs por esse método [19]. Em 1992, um grande avanço na síntese de NTCPMs por descarga de arco foi obtido por Ebbesen e Ajayan que conseguiram sintetizar e purificar NTCPMs no nível de gramas [47]. Em 1993, Iijima e Ichihashi da NEC-Japão e Bethune e colaboradores da IBM, trabalhando de forma independente, produziram os primeiros NTCPSs utilizando também essa técnica [48,48]. Esses descobriram que poderiam obter NTCPSs adicionando catalisador metálico no ânodo, especificamente, Iijima utilizou um ânodo de Fe:C em uma atmosfera de metano/argônio, enquanto Bethune utilizou um ânodo de Co:C com uma atmosfera de hélio. Existem diversas variações que podem ser realizadas para adaptar o processo de descarga por arco elétrico. Atualmente, a maior parte do crescimento de NTC é realizada utilizando uma mistura de gases Ar:He. Adaptando a proporção entre os gases Ar:He, o diâmetro do NTCPS formado pode ser controlado [87]. A distância entre ânodo e o catodo pode ser alterada para variar a força do plasma formado entre eles. A pressão do gás, em geral, pode afetar o de massa obtida de NTCPSs [88].

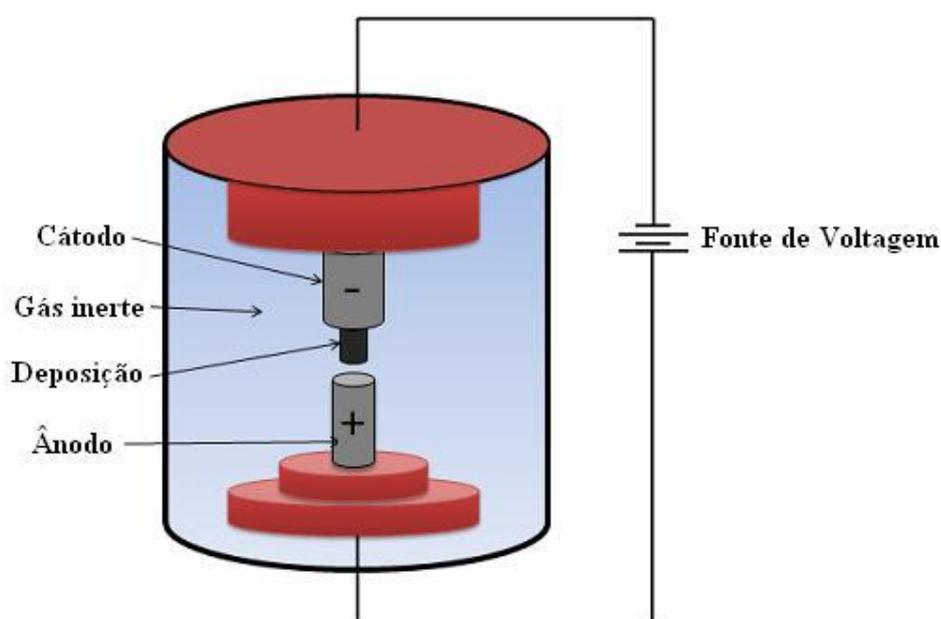


Figura 4.10: Representação esquemática do aparato de descarga de arco.

Crescimento com alta qualidade e quantidade, na ordem de 1 a 10 g, de NTCPSs foi obtido por Smalley *et al.* em 1996 [89] utilizando o método de ablação a laser. Nesse método o carbono é vaporizado com um feixe de laser focalizado e pulsado, a partir da superfície de um disco de grafite num fluxo de hélio ou argônio de alta densidade [90,91]. O alvo de grafite é situado na região central de um tubo de quartzo, montado num forno aquecido a temperatura de 1200 °C (ver Figura 4.11). O resultado desse processo é a formação de uma nuvem de partículas de carbono que é então arrastada pelo fluxo de gás até um coletor, localizado no interior de uma das extremidades do tubo quartzo. Essa fuligem que se deposita no coletor e que também envolve o tubo e a superfície da amostra que contém nanotubos de carbono. Os nanotubos produzidos ficam em sua maioria na forma de feixes contendo dezenas de nanotubos individuais unidos através de interações de van der Waals. Assim como o método de descarga por arco elétrico, a utilização ou não de catalisadores metálicos permite determinar o produto final nesse processo. A não utilização de catalisadores fornece preferencialmente NTCPMs e o seu uso permite a síntese de NTCPSs. A eficiência, também nesse caso, está ligada ao tipo de catalisador utilizado, sendo que os metais que têm se mostrado mais eficientes são o níquel e o cobalto e suas misturas e ligas [90].

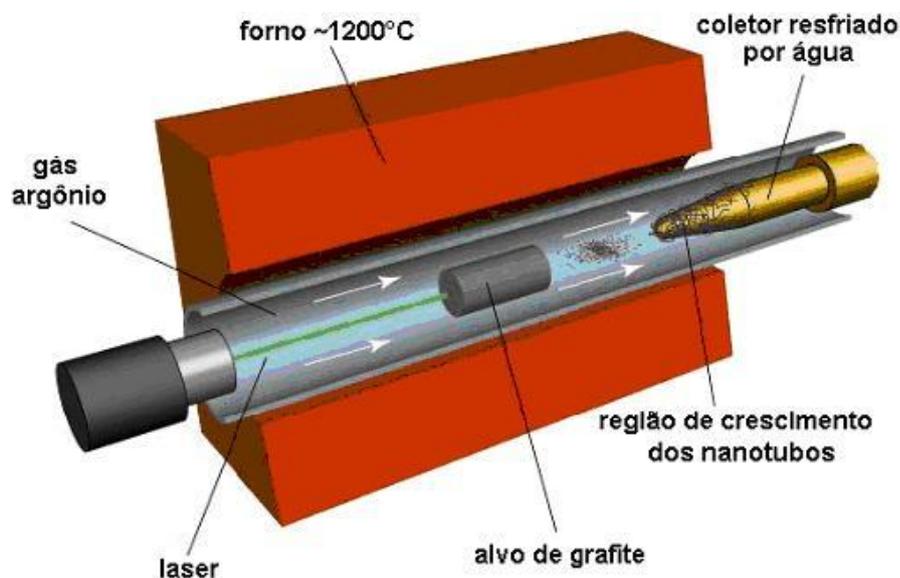


Figura 4.11: Representação esquemática de um aparato de ablação por laser. (Adaptado de [92])

Algumas características interessantes dessas técnicas de produção a altas temperaturas são a pequena concentração de defeitos e a quantidade diminuta de material amorfo

produzida. Entretanto, esses métodos apresentam algumas desvantagens como a presença, geralmente, de impurezas como fulerenos e as altas temperaturas (≥ 3000 °C) necessárias para a evaporação de carbono sólido, o que dificulta muito a ampliação dos sistemas para escala industrial. Outra desvantagem é que os nanotubos sintetizados por esses métodos na maioria das vezes estão em uma forma aglomerada, o que dificulta a separação e obtenção de nanotubos na forma individual para posterior aplicação [93].

4.2.2.2 Métodos a Temperaturas Moderadas: DQVC

Os métodos a temperaturas moderadas são denominados dessa forma porque a zona quente onde ocorre a reação geralmente não ultrapassa 1200 °C. Fundamentalmente diferente dos métodos baseados em altas temperaturas, os métodos a temperaturas moderadas dependem apenas da energia térmica e, em quase todos os casos, do catalisador metálico para quebrar matéria-prima de carbono e produzir NTC.

O método de deposição química de vapor catalisada vem sendo amplamente aplicado no crescimento de NTC [94,95]. Esse método oferece rotas nos quais os principais parâmetros experimentais são facilmente controlados se comparados aos demais processos de produção [96]. A maioria dos métodos de produção de NTCs desenvolvidos ultimamente são descendentes diretos de DQVC padrão [97].

Endo, em 1993, foi o primeiro a relatar a produção de NTCPMs defeituosos utilizando a técnica de DQVC [98]. Em 1996, Daí, integrante do grupo de Smalley, adaptou com sucesso o processo DQVC para produzir NTCPSS [99]. O processo DQVC envolve a reação de decomposição de um vapor ou gás precursor contendo átomos de carbono, na maioria das vezes um hidrocarboneto, na presença de um catalisador suportado por um material com alta área superficial como, por exemplo, Al_2O_3 e MgO , em atmosfera inerte ou redutora. Os NTCs são nucleados e crescidos a partir dos átomos de carbono advindos da decomposição do precursor. Um desenho esquemático de um forno utilizado no processo de crescimento de NTC via DQVC é mostrado na Figura 4.12 abaixo.

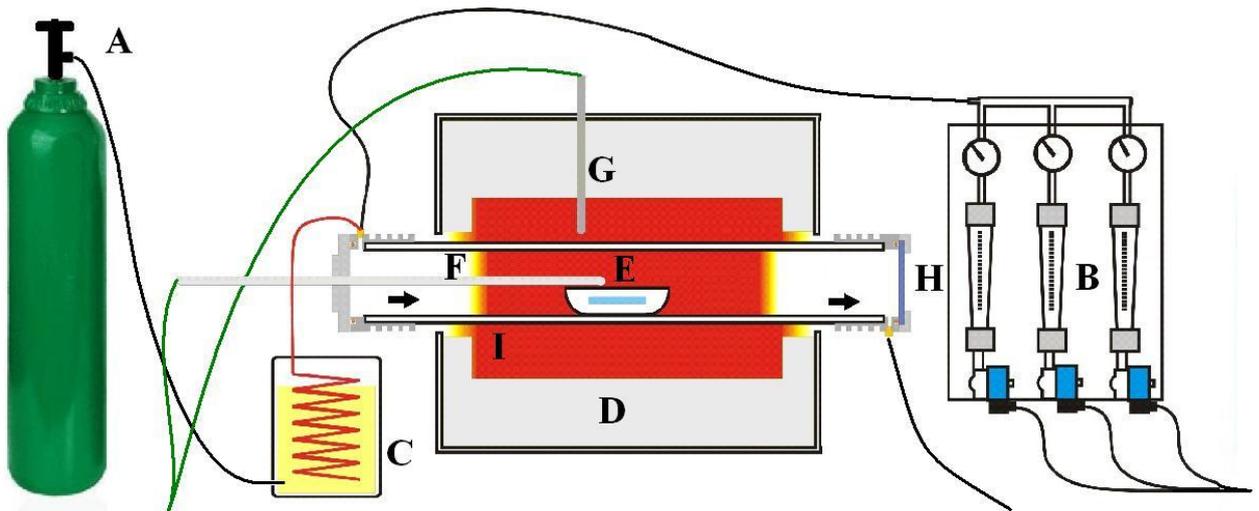


Figura 4.12: Reator para crescimento de NTC por DQVC: a) cilindro de gás usado para injeção do líquido precursor; b) controladores de fluxo; c) evaporador do líquido precursor; d) forno elétrico; e) substrato para crescimento dos NTCs; f) tubo de mulita; g) termopar e h) janela para observação do crescimento dos NTCs. (Adaptado de [93])

DQVC é um método extremamente versátil na produção de NTC, que permite desde a produção de grandes quantidades de NTCPSs e NTCPMs, se comparado aos demais métodos de síntese, a formação de NTCPSs e NTCPMs verticalmente alinhados com diferentes diâmetros e comprimentos aproximadamente iguais crescidos sobre um substrato de SiO_2 (Figura 4.13). Também diferentemente dos métodos de crescimento citados anteriormente, permite produzir NTCs de um modo contínuo e utilizável para produções em grandes escalas (até toneladas) [100]. Por outro lado, um dos principais problemas em relação ao crescimento de NTC por DQVC está relacionado com o grande número de defeitos estruturais, quando comparados com nanotubos produzidos pelos métodos a altas temperaturas. Isso se deve, provavelmente, a baixa temperatura de síntese ($550\text{ }^\circ\text{C}$ a $1.200\text{ }^\circ\text{C}$), que não fornece energia térmica suficiente para a formação de estruturas perfeitamente cristalinas.

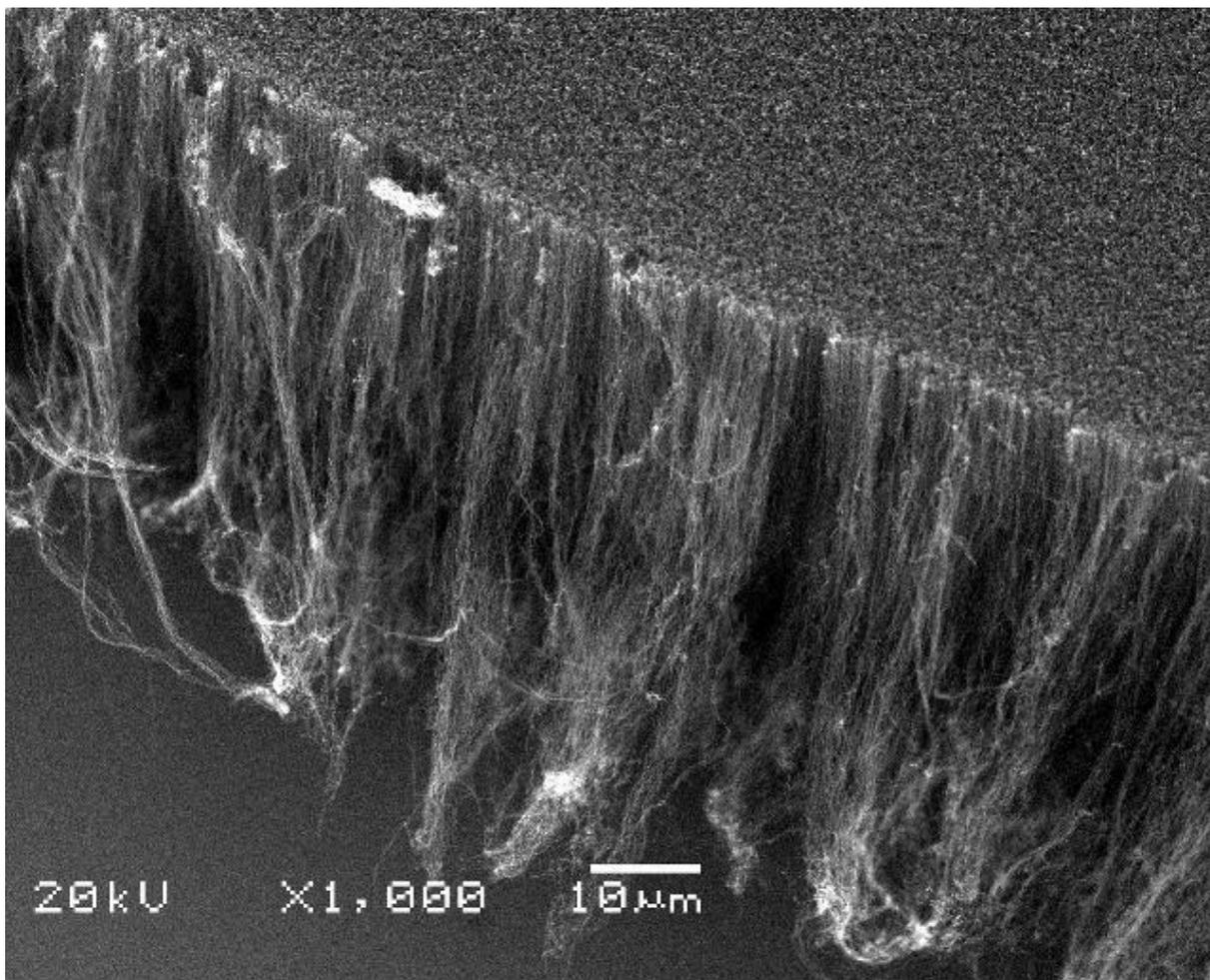


Figura 4.13: Micrografia obtida a partir de SEM de NTCPMs crescidos verticalmente alinhado sobre um *waffer* de Si no LACER, via técnica de DQVC.

4.2.3 Crescimento de NTC via DQVC

Dado o crescimento dos primeiros NTCPSs via DQVC [99], inúmeros mecanismos de crescimento baseados em observações experimentais e cálculos teóricos têm sido propostos [41]. O crescimento de NTCs via DQVC pode ser dividido em dois tipos básicos, dependendo da localização do catalisador, sendo esses: crescimento na fase gasosa e sobre um substrato.

No crescimento na fase gasosa, a formação ocorre literalmente no ar. Por outro lado, o crescimento sobre um substrato, nanopartículas de catalisadoras ou precursores metálicos são depositados em um substrato, podendo esse ser um pó de elevada área superficial como, por exemplo, zeólita, Al_2O_3 e MgO , ou SiO_2 , antes do crescimento. Ambas vias de crescimento, por sua vez, podem ser divididas em dois modelos: difusão de carbono na superfície e difusão de carbono em massa.

A essência química para ambos os modelos é semelhante, pois o crescimento do tubo se dá através de nanopartículas catalisadoras.

No modelo de difusão de carbono na superfície, a partícula metálica se encontra no estado sólido, e o carbono dissociado se espalha ao redor da superfície e o nanotubo nucleia sobre a partícula metálica. O tubo cresce com a quebra contínua do carbono sobre a partícula. Esse modelo foi utilizado por Seidel *et al.* para explicar o crescimento de NTC a baixas temperaturas, utilizando Ni como nanopartícula catalisadora [101].

No modelo de difusão em massa de carbono, uma fonte de carbono é dissociada ou quebrada sobre a superfície da partícula metálica, como no modelo anterior. A nanopartícula metálica dissolve o carbono até atingir a saturação. Nesse ponto ocorre a difusão dos fragmentos de carbono através da partícula metálica para o lado oposto ao da decomposição da fonte de carbono ocorrendo à precipitação dos átomos de carbono a ponto de um NTC, com uma ou mais paredes, crescer a partir da superfície externa. Nesta situação, o metal pode permanecer como um sólido ou se tornar uma nanogota líquido. No caso em que o metal se torna um líquido, é instrutivo imaginar a gota dissolve o carbono até que se torne saturada. Neste ponto, um nanotubo começa a extrudar, devido ao drástico aumento da pressão, e a contínua dissolução de carbono fornece o combustível para o processo do vapor de hidrocarbonetos \rightarrow metal – carbono - líquido \rightarrow carbono sólido cristalino (modelo de vapor-líquido-sólido). Este modelo foi proposto originalmente, em 1964 por Wagner e Ellis, para explicar a formação de *whiskers* de silício e germânio [102]. Baseado nessa teoria, Saito *et al.* em 1995 explicaram a formação de nanotubos de carbono [103].

Ambos os mecanismos foram observados indiretamente através de HRTEM, onde o mecanismo específico favorecido por um método particular de crescimento depende da temperatura, o tipo de catalisador de metal e matéria-prima de carbono utilizada [41,104].

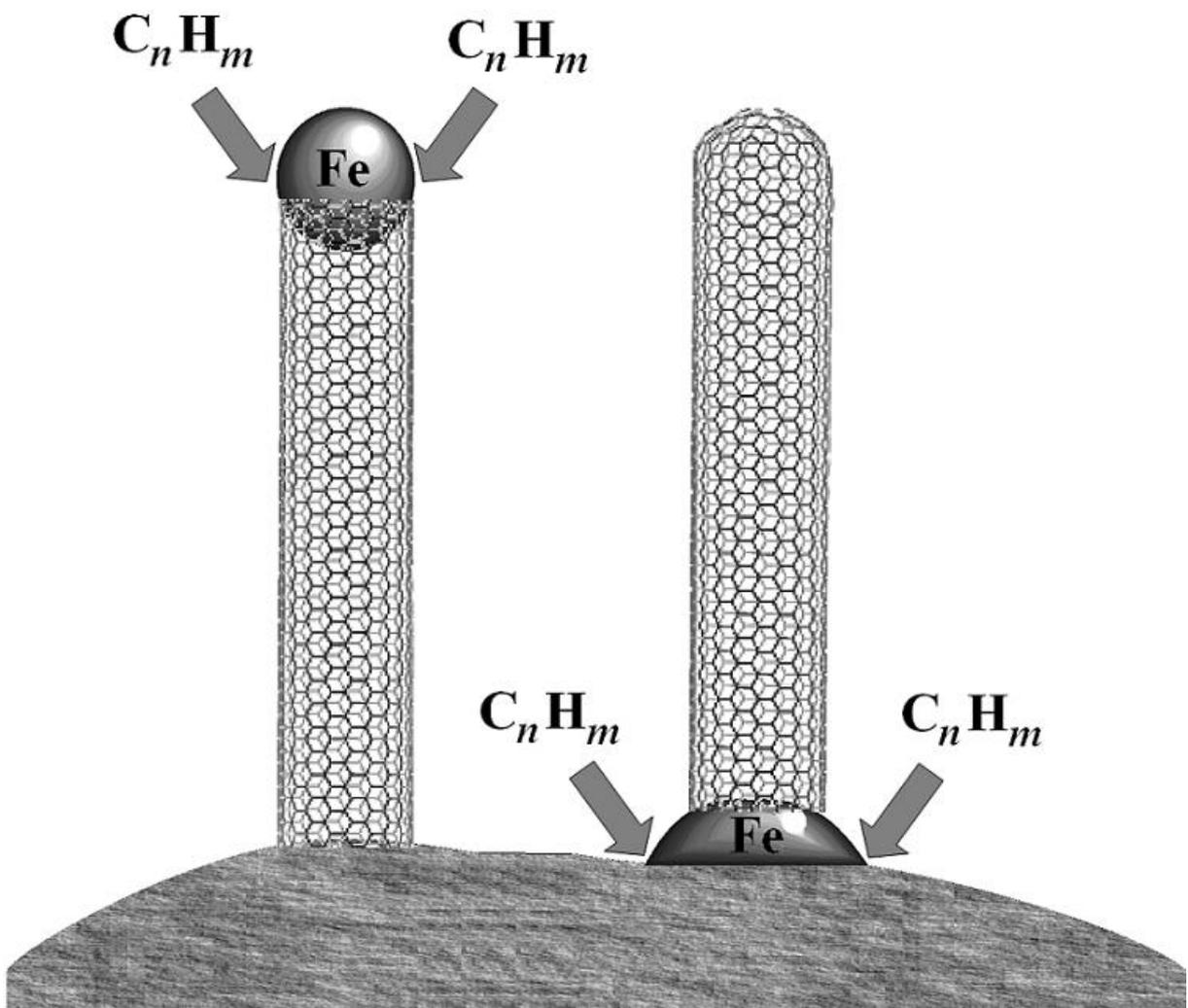


Figura 4.14: Representação esquemática de ambos os mecanismos de crescimento de NTC sobre substrato plano: (esquerda) crescimento a partir da ponta e (direita) crescimento a partir da base. (Adaptado de [93])

O crescimento sobre um substrato, uma vez que o nanotubo comece a crescer, por difusão de carbono na superfície ou difusão de carbono em massa, pode ocorrer de duas maneiras: crescimento a partir da ponta (*tip growth*) ou a partir base (*base growth*), como mostra a Figura 4.14.

O crescimento a partir da ponta, a extremidade do nanotubo permanece preso à superfície do substrato e da partícula catalisadora é lançada para cima na extremidade oposta da extrusão do nanotubo. Por outro lado, no crescimento a partir da base, a partícula permanece presa ao substrato e o nanotubo cresce para o ar ou ao longo da superfície.

O que determina a maneira de crescimento é principalmente a interação, ou afinidade (molhabilidade), entre o material suporte e o metal de transição. Quando existe uma interação química entre as partículas metálicas catalisadoras com grupos químicos na superfície do suporte, existe uma maior chance das primeiras permanecerem aderidas ao suporte, diminuindo sua mobilidade na superfície, bem como sua aglomeração [105].

4.2.4 Processo de Purificação de NTCs

Os métodos de crescimento de NTCs, de uma maneira geral, geram amostras com elevado teor de impurezas. Faz-se necessário então uma etapa de purificação para eliminar subprodutos de síntese como carbono amorfo, bem como partículas de metais de transição (catalisadores) e óxido suporte, se for o caso. Os métodos de purificação podem ser classificados com físico, químico ou ainda, a combinação desses dois métodos [41].

Dentre os métodos de purificação físicos, destacam-se a centrifugação e filtração (separação baseada no tamanho e solubilidade). Os métodos físicos não atacam a estrutura dos NTCs [41].

O método de purificação químico pode modificar significativamente a área de superficial dos NTCs, bem como seu o volume de microporos e mesoporos. A purificação química pode ser realizada, por exemplo, através de soluções ácidas (como HCl, HNO₃, H₂SO₄) também chamada de purificação oxidativa, compostos de básicos (como KOH e NH₃), compostos gasosos (como ar, CO₂ e ozônio), ou simplesmente por tratamento térmico. A Tabela 4.1 apresenta, de forma simplificada, a influência de alguns dos diversos procedimentos de purificação química nas propriedades de superfície dos NTCs.

Tabela 4.1: Purificação, propriedades de superfície e influência da purificação nos NTCs.

Tipo de NTC e Purificação	Área superficial (BET) (m² g⁻¹)	Microporos (cm³ g⁻¹)	Mesoporos (cm³ g⁻¹)	Características
NTCPS tratado com HCl*	388,7	-	-	- remove o óxido suporte e parte do metal catalisador
NTCPM tratado com H ₂ SO ₄ /KMnO ₄ [27]	110	-	-	- acrescenta grupos contendo oxigênio (grupos carbonilas, carboxílicos e hidroxílicos)
NTCPM tratado com HNO ₃ [106]	152	-	0,37	- acrescenta grupos contendo oxigênio (grupos carboxílicos e hidroxílicos)
NTCPM tratado com NH ₃ [106]	195	-	0,42	- remove grupos carboxílicos e hidroxílicos
NTCPM tratado com KOH [107,108]	464-785	0,11-0,17	1,04	- o tratamento com KOH aumenta os microporos e mesoporos
NTCPM ativados com ar [107]	270	0,06	0,56	- remove os metais catalisadores e carbono amorfo - diminui o volume de microporos
NTCPS tratado com Ozônio [109]	320	0,12	0,69	- abre tampas hemisféricas e introduz orifícios nas paredes laterais do NTC - oxida átomos de carbono, tendo como resultado a formação de grupos funcionais contendo oxigênio
NTCPM ativado com CO ₂ [107]	420-429	0,10	0,58-0,67	- NTC ativados por CO ₂ possuem grande volume de microporos
NTCPM tratado termicamente [110]	550	0,18	0,97	- grupos funcionais situados na entrada de poros superlotados são termicamente decomposto reforçando, assim, a superfície externa do NTC

* Purificação utilizada no presente trabalho.

Como visto na Tabela 4.1, o procedimento utilizado na purificação pode alterar significativamente as propriedades de superfície dos NTCs, aumentar ou diminuir a área superficial específica (BET), o volume de mesoporos e o volume microporos, ou a até mesmo, acarretando na modificação das paredes dos NTCs. O processo de modificação das paredes dos tubos é denominado funcionalização e é considerada, por muitos pesquisadores, uma das propriedades distintas dos NTCs e será tratado com mais detalhes a seguir.

A gama de valores apresentados de área superficial específica (BET) e os volumes de micro e mesoporos podem ser atribuídos às diferenças não só na morfologia das amostras, mas também no tipo de purificação utilizada. Em alguns casos, a presença de impurezas, tais com partículas catalisadoras cobertas por carbono e carbono amorfo, pode facilitar o revestimento da superfície de feixes de NTCPs, assim, influenciar a adsorção na superfície mais externa desses [86].

4.2.5 Funcionalização de NTCs

Os NTCs como produzidos são insolúveis em muitos líquidos como, por exemplo, em soluções aquosas, resinas poliméricas e na maioria dos solventes [111,112]. Isso dificulta a sua utilização na fabricação de materiais compósitos, bem como em outras aplicações práticas que exigem preparação de misturas uniformes. Para tornar mais fácil e uniforme a dispersão de NTCs em líquidos, faz-se necessário anexar grupos funcionais ou moléculas à suas paredes laterais, sem alterar significativamente suas propriedades tão desejadas. Sendo assim, o principal objetivo da funcionalização de NTCs é aumentar à sua solubilidade de modo que seja possível usá-los em muitas aplicações práticas.

Ao mencionar funcionalização de NTCs, uma distinção deve ser feita entre funcionalização não-covalente (funcionalização física) e covalente (funcionalização química) [111,113]. A funcionalização não-covalente de nanotubos baseia-se na utilização de surfactantes para solubilizar os NTCs em água [112]. Esse processo se dá através de interações fracas do tipo van der Waals e interações do tipo π - π (empilhamento π) [113]. A funcionalização covalente se baseia em ligações covalentes de entidades funcionais à estrutura do nanotubo de carbono, que pode ocorrer nas extremidades ou nas paredes dos tubos [20,114,115]. A funcionalização covalente está associada a uma mudança de hibridização sp^2 para sp^3 . A funcionalização por meio de defeito se aproveita de transformações químicas de sítios defeituosos presentes, podendo esses ser: extremidades abertas, buracos nas paredes laterais ligados a grupos químicos [116], por exemplo, grupos carboxílicos [117], dopagem

substitucional [118,119,120], pentágono e heptágono irregularidades na estrutura hexagonal do grafeno [112]. Sítios oxigenados, formados através da carboxilação de NTC (purificação oxidativa), também devem ser considerados como defeitos [113]. No método de funcionalização covalente, a principal rota utilizada para ancorar grupos funcionais a superfície do nanotubo é a carboxilação de NTC [113]. Essa rota utiliza soluções fortemente ácidas compostas de HNO_3 , H_2SO_4 e HCl (ou mistura desses) ou gases oxidantes como oxigênio ou dióxido de carbono e ozônio, que podem quebrar ligações dos nanotubos cobrindo-os com grupos carboxila (-COOH), carbonila (-CO-) e/ou hidroxila (-OH) [113,121,122]. Esses grupos funcionais são então utilizados para incorporar uma variedade de outros grupos ou moléculas (reações de adição) para a posterior solubilização dos NTCs [111,112,113].

A funcionalização covalente é preferível a funcionalização não-covalente, pois tem a conveniência de ser mais robusta durante a manipulação e o processamento [111]. Por outro lado, a funcionalização não-covalente apresenta a vantagem de preservar a estrutura eletrônica da superfície aromática dos nanotubos, uma vez que a estrutura sp^2 e a união dos átomos de carbono no tubo permanecem inalteradas [112].

Todas estas modificações químicas são derivações *exohedral* [113]. Um caso especial é a funcionalização de NTC *endohedral*, ou seja, o preenchimento dos tubos com átomos ou moléculas de pequenas dimensões como, por exemplo, fulerenos [123,124].

A modificação das paredes dos NTCs, seja ela por funcionalização covalente ou não – covalente, altera as propriedades de superfície dos NTCs, influenciando diretamente na capacidade de adsorção desses [125].

4.2.6 Caracterização de Nanotubos de Carbono

A caracterização de NTC é uma etapa fundamental para o estudo de suas propriedades e potenciais aplicações. Para conhecer a natureza dos nanotubos sintetizados existe uma grande variedade de técnicas disponíveis. A seguir, serão apresentadas as principais técnicas utilizadas na caracterização de NTC.

4.2.6.1 Microscopia Eletrônica

As técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (do inglês *Transmission Electron Microscopy* - TEM) e varredura (do inglês *Scanning Electron Microscopy* - SEM) estão entre

as principais técnicas para estudo de NTC. Na microscopia eletrônica de transmissão, um feixe projeta elétrons através de uma fina fatia do material a ser analisado, para produzir uma imagem bi-dimensional. O brilho em particular de uma determinada área é proporcional ao número de elétrons que são transmitidos através do material. Quando o feixe de elétrons atinge a superfície da amostra em uma micrografia obtida por TEM, vários tipos de sinais podem ser gerados. Os elétrons podem ser absorvidos ou passarem através da amostra [126]. Alguns desses elétrons que passam através da amostra não sofrem qualquer tipo de interação com o material e, portanto, não são desviados (elétrons transmitidos); outros sofrem desvios com perda de energia (elétrons transmitidos inelasticamente desviados), e outros sofrem desvios sem perda de energia (elétrons transmitidos elasticamente desviados). Elétrons transmitidos podem ser utilizados para revelar informações sobre a estrutura da amostra. Essa técnica mostra-se insubstituível no estudo da morfologia dos NTCs e permite obter valiosas informações tais como quiralidade e diâmetros internos e externos, número de tubos em um feixe de NTCPSs e número de paredes dos NTCPMs (Figura 4.15).

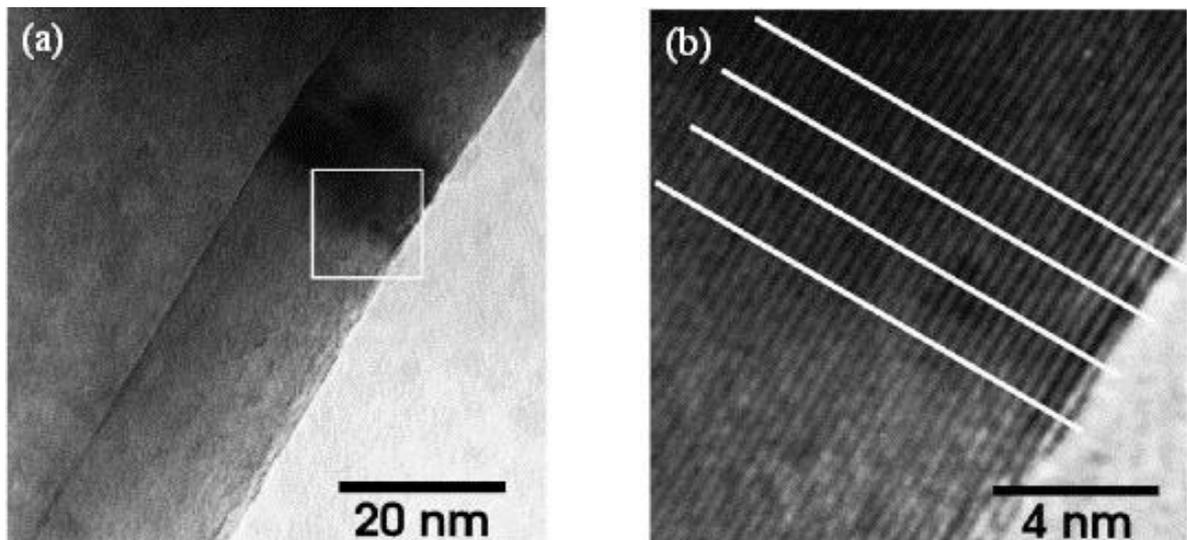


Figura 4.15: Microscopia via TEM de NTCPMs. (Adaptado de [127])

Na microscopia eletrônica de varredura, um feixe de elétrons extremamente estreito é usado para varrer a amostra. O feixe tem vários efeitos sobre a amostra, dos quais o principal é que ele faz com que a própria amostra emita elétrons [126]. A técnica de SEM fornece informações qualitativas como comprimento, alinhamento e morfologia de NTCPMs. No entanto, essa técnica é bastante limitada para visualização de NTCPSs permitindo, apenas, a visualização de feixes como mostra a Figura 4.16.

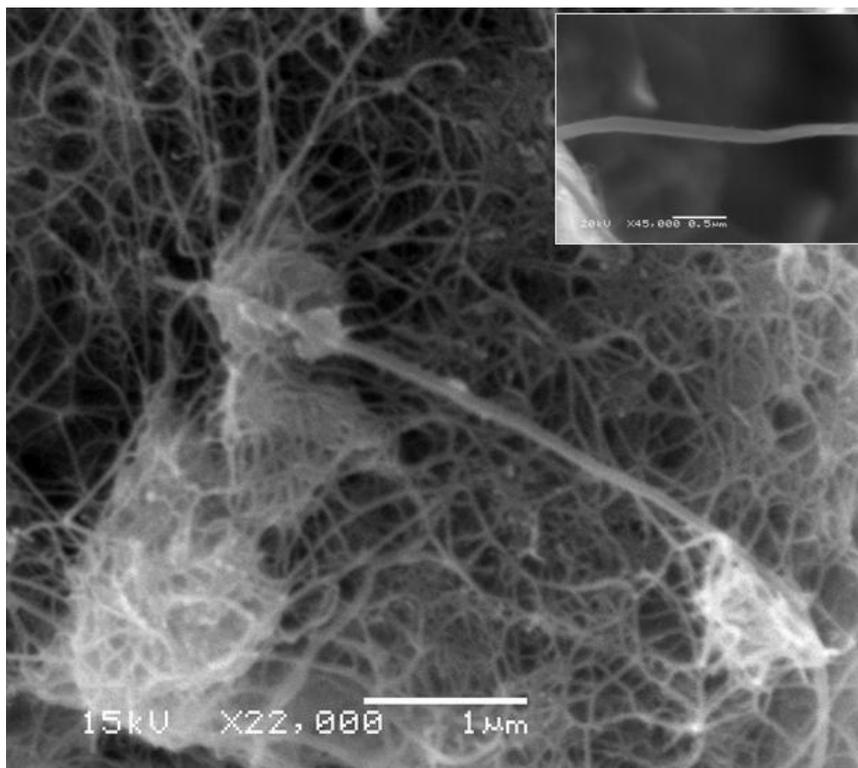


Figura 4.16: Micrografia obtida através de SEM de NTCPSs produzidos no LACER via técnica de DQVC.

4.2.6.2 Espectroscopia Raman

Dentre as técnicas empregadas na caracterização de NTC, a espectroscopia Raman é das mais valiosas. Essa permite a diferenciação entre NTC, grafite e carbono amorfo. É um método não destrutivo e bastante eficiente para determinar propriedades estruturais e eletrônicas dos nanotubos.

O espectro Raman de NTC é caracterizado por vários picos, sendo que associado a cada um deles existe uma grande riqueza de fenômenos agregados à estrutura eletrônica e vibracional do nanotubo. Os picos Raman ativos mais relevantes em NTC são: os modos de respiração radial (do inglês, *Radial Breathing Modes* - RBM), observados em regiões de baixo número de onda (visualizado em NTCs de diminuto diâmetro), modo de defeito D (*D-Disorder*), o modo de cisalhamento tangencial dos átomos de carbono G (*G-Graphite*) e modos de segunda ordem (entre 2450 e 2650 cm^{-1}) associados ao primeiro *overtone* do modo D, denominado modo G', observados em regiões de alto número de onda [128].

Enquanto os modos D, G e G' também são encontrados no grafite, o modo RBM (visualizado entre 100 e 300 cm^{-1}) é considerado a impressão digital dos NTCPS e NTCPD

(não visíveis em NTCs de grandes diâmetros). O modo RBM, que corresponde ao movimento radial coletivo dos átomos de carbono, fornece valiosas informações como qual o tipo de NTC e a distribuição de diâmetros de nanotubos em uma dada amostra (ver Figura 4.17 (a)). A frequência da posição dos picos na banda RBM está relacionada com o diâmetro do nanotubo. O diâmetro do pode ser calculado, através dos picos mais intenso do modo RBM, através da Equação (4.7) proposta por Jorio *et al.* [129]:

$$\omega_{RBM} = \frac{B}{d_t} + C \quad (4.7)$$

onde d_t é o diâmetro dos tubos e ω_{RBM} é frequência da posição dos picos no modo RBM e B e C são parâmetros determinados experimentalmente [129]. Para feixes de NTCPSs com diâmetro de $d_t = 1,5 \pm 0,2$ nm, foram encontrados valores experimentais de $B=234$ cm⁻¹ nm e $C=10$ cm⁻¹ (onde C é uma modificação no ω_{RBM} atribuída à interação tubo-tubo) [130]. Para um NTCPS isolado crescido em um substrato de Si, $B=248$ cm⁻¹ nm e $C=0$ cm⁻¹ foram encontrados [129].

Ao contrário do grafite, o modo G (observado em torno de 1600 cm⁻¹) em NTC dá origem a um recurso de multi-picos, também denominado de banda G, onde até seis picos Raman pode ser observado em um processo Raman de primeira ordem. No entanto, uma simples análise pode ser realizada considerando um ou dois picos mais intensos, que basicamente se originam a partir da quebra de simetria da vibração tangencial quando a folha de grafeno é dobrada para formar um tubo cilíndrico (ver Figura 4.17 (b)) [129]. Os dois picos mais intensos da banda G são: G^+ , para deslocamentos atômicos ao longo do eixo do tubo e G^- , para os modos de deslocamento atômico ao longo da direção circunferencial [129]. A partir da banda G, pode-se verificar o caráter metálico ou semicondutor do nanotubo. No caso de NTCs metálicos, o pico G^- é visualizado.

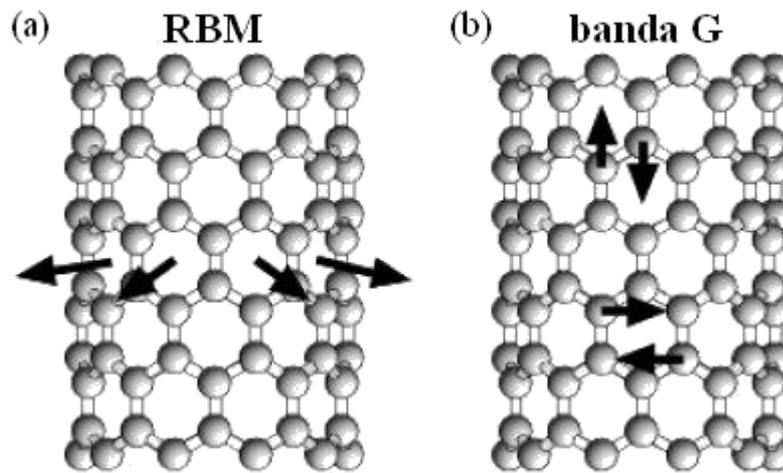


Figura 4.17: Esquema ilustrativo mostrando as vibrações atômicas para (a) região RBM e (b) os modos da banda G. (Adaptado de [129])

A banda D observada em aproximadamente 1300 cm^{-1} é o modo derivado da desordem estrutural e só aparece devido à quebra de simetria translacional do nanotubo, a qual pode ser originada pela presença de um defeito, carbono amorfo ou de uma ligação com alguma molécula [60,131]. O deslocamento em número de onda da banda G e a intensidade da banda D fornecem informações importantes sobre as mudanças na estrutura eletrônica dos nanotubos, quando interagem com espécies químicas [60]. As frequências desses modos são também bastante sensíveis ao processo de transferência de carga entre os nanotubos e espécies químicas ligadas aos nanotubos ou intercaladas entre os tubos [60]. Além disso, a relação entre as intensidades das bandas D e G, dada pela razão I_D/I_G , fornece um “parâmetro de qualidade”, que é um indicativo do número de defeitos em materiais carbonosos do tipo sp^2 , ou de impurezas carbonosas ricas em carbono com hibridização sp^3 , como o carbono amorfo, cascas poliédricas de carbono e nanofibras de carbono [132,133]. Quanto menor o valor do parâmetro I_D/I_G , menor o número de defeitos associados à estrutura do NTC. No entanto, como o espalhamento Raman é de natureza ressonante e a maneira diferente como responde ao diversos tipos de defeito, não é plausível estabelecer uma relação direta entre a concentração dos mesmos e o parâmetro I_D/I_G , sendo este apenas um critério comparativo. A Figura 4.18 apresenta exemplos de típicos espectros Raman de NTCs, onde as bandas RBM, D, G e G' são visualizadas.

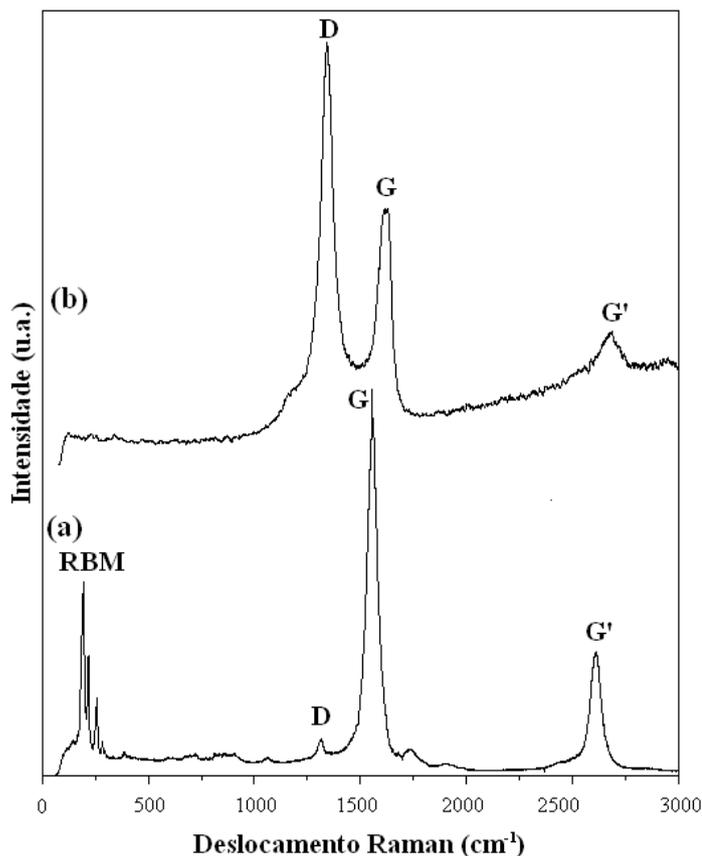


Figura 4.18: Espectro Raman típico de (a) NTCPS e (b) NTCPM.

4.2.6.3 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (do inglês *Thermogravimetric analysis* - TGA) é uma técnica analítica utilizada para determinar a estabilidade térmica de um material e sua fração de componentes voláteis pelo acompanhamento da variação da massa que ocorre quando uma amostra é aquecida [134]. As medidas são realizadas normalmente em ar ou em atmosfera inerte, como He ou Ar, e a massa é registrada como uma função do aumento da temperatura. Em alguns casos, as análises são realizadas em atmosfera com pouca quantidade de oxigênio (1 a 5% de O₂ em N₂ ou He) para retardar a oxidação. Além da variação de massa, alguns instrumentos também registram a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência (análise térmica diferencial, do inglês *Differential thermal analysis* - DTA) ou o fluxo de calor para a amostra comparado a um material de referência (calorimetria diferencial exploratória, do inglês *Differential scanning calorimetry* - DSC). Este último pode ser usado para controlar a energia liberada ou absorvida através de reações químicas durante o processo de aquecimento.

No caso particular de NTC, a mudança da massa em uma atmosfera de ar é normalmente uma superposição da perda de massa devido à oxidação de carbono em dióxido de carbono gasoso e o ganho de massa ocorre devido à oxidação de catalisadores metálicos residuais em óxidos sólido [135].

4.2.6.4 Espectroscopia de Infravermelho

A espectroscopia de infravermelho (do inglês *infrared spectroscopy* - IR) é um tipo de espectroscopia de absorção a qual usa a região do infravermelho do espectro eletromagnético. Como as demais técnicas espectroscópicas, ela pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra. Em NTCPSSs, existem entre 7 e 9 modos vibracionais ativos que dependem exclusivamente de sua simetria, isto é, *zigzag*, *quiral* e *armchair* [136]. Os principais modos vibracionais ativos em NTCs são os modos A_{2u} e E_{1u} [137]. Em NTCPMs, esses modos são observados em aproximadamente de 850 e 1590 cm^{-1} , respectivamente [138,139]. Esses modos vibracionais ativos são observados em todos os tipos de NTCs, independente da simetria e diâmetro [136]. Na caracterização de NTC, a espectroscopia de infravermelho é muitas vezes utilizada para determinar as impurezas remanescentes da síntese ou avaliar a presença de moléculas ancoradas à superfície do nanotubo [127].

4.2.7 Aplicações

Após duas décadas de sua descoberta, pesquisas indicam que os NTC podem ser utilizados em numerosas aplicações práticas. De fato, potenciais aplicações para os NTCs são propostas, incluindo a obtenção de compósitos condutores ou de alta resistência mecânica [70,71], dispositivos para armazenamento e conversão de energia [20,21], sensores e biossensores [140,141], dispositivos semicondutores em nano escala [64] ou ainda na produção de cabos ultra resistentes para o chamado elevador orbital [142].

De um ponto de vista de aplicações diretas, os NTCs podem ser ainda usados como meio para armazenamento de hidrogênio [20,21], como ponteiras para microscópio de varredura por tunelamento (do inglês *Scanning tunneling microscope* - STM) [40] ou, ainda, na medicina, como colonizadores de tecidos [143].

Particularmente interessante é a possibilidade de utilizar NTCs como nanoadsorventes de contaminantes em meios aquosos. De fato, NTC possuem elevada razão de aspecto e

grande área de superfície (que pode ser modificada), o que permite a adsorção de uma ampla variedade de moléculas e espécies químicas em suas superfícies interna e externa [29,125].

NTCs vêm atraindo crescente interesse como um novo adsorvente para o tratamento de água e efluentes residuais contendo íons de metais pesados tais como, Zn(II)[22], Ni(II)[23], Cd(II)[24], Pb(II)[25], Cr(VI)[26,27] e Cu(II)[28], contaminantes biológicos [29,30] e ácidos [24]. Recentemente, os NTCs se mostraram eficientes adsorventes com uma capacidade superior a do carvão ativo [22,27].

Para íons metálicos divalentes (Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II)), parâmetros tais como a superfície total oxidada, o pH da solução e a temperatura desempenham uma papel fundamental na adsorção em NCT [125]. Estudos mostram que a capacidade de adsorção em NTC aumenta notavelmente após a oxidação [22,24,28]. A habilidade de adsorção é também fortemente dependente do pH da solução. Para a adsorção de Cu(II), por exemplo, em NTCPMs oxidados aumenta consideravelmente em pH=6 [28]. Já para os íons Zn(II) e Ni(II), a capacidade de adsorção aumenta com o aumento do pH no intervalo entre 1 e 8, alcançando a máxima adsorção na faixa de pH entre 8 e 11 e diminuindo a partir do pH=12 [22,23].

A temperatura na qual o processo de adsorção é executado irá influenciar tanto a taxa de sorção como o grau em que a sorção ocorre. A capacidade de adsorção como, por exemplo, do Zn(II) e Pb(II), aumenta consideravelmente com um aumento da temperatura [22,25]. Segundo Lu *et al.*, o tempo necessário para a adsorção de aproximadamente 50% da capacidade máxima de sorção de Zn(II) é atingido mais rapidamente em temperaturas mais elevadas [22]. Os mecanismos pelos quais os íons metálicos são adsorvidos em NTC demonstram-se bastante complexos e podem ser atribuídos à: atração eletrostática, precipitação-sorção e interação química entre os íons metálicos e os grupos funcionais ancorados à superfície de NTCs [125]. Acredita-se que a interação química entre os íons metálicos e os grupos funcionais da superfície dos NTCs seja o principal mecanismo de adsorção [22,23].

A recuperação dos íons metálicos e a regeneração dos nanotubos de carbono podem ser facilmente alcançadas alterando, com o auxílio de ácidos ou bases, os valores de pH da solução, sem prejudicar significativamente o desempenho dos NTCs, indicando que os esses são promissores adsorventes para o tratamento de efluentes [22,25].

A remoção de cromo hexavalente (Cr(VI)) de soluções aquosas utilizando NTCPMs funcionalizados (oxidados) e não-funcionalizados também tem sido estudada [26,27]. O remoção do Cr(VI) por NTCPMs oxidados é favorecida em solução com baixo pH (com

remoção máxima em $\text{pH} < 2$ [26]). Os principais mecanismos de remoção de Cr(IV) são identificados como: interações eletrostáticas, troca iônica, e redução de Cr(VI) a Cr(III) e posterior interação dessa espécie com o NTC [26]. Esse último aparece como o principal mecanismo de adsorção de cromo por NTCPMs. A reação redox de adsorção entre o Cr(VI) e a superfície dos NTCPMs oxidados leva a formação de Cr(III) , e subseqüentemente a sorção desse Cr(III) sobre os NTCPMs (na superfície do NTCPM existe tanto o Cr(VI) e Cr(III)). A remoção do Cr(VI) é eficaz e sem a liberação significativa de Cr(III) para o meio. Os NTCPMs não funcionalizados demonstram uma capacidade de adsorção superior à dos funcionalizados [27]. Isto se deve ao fato de que os NTCPMs funcionalizados conterem átomos ricos em elétrons em seus grupos funcionais que repelem os íons dicromato carregados negativamente o que inibe o processo de adsorção. Tanto os NTCPMs funcionalizados quanto os não-funcionalizados possuem uma capacidade de adsorção superior à do CA [27].

Os NTCs demonstram elevada capacidade de adsorção na remoção de uma grande variedade de contaminantes biológicos como bactérias (como por exemplo, *Escherichia coli* e *Salmonela*), vírus, matéria orgânica natural (biomassa) e cianobactérias provenientes de sistemas aquáticos [29,30]. A capacidade elevada de adsorção dos NTC em comparação com outros adsorventes é atribuída principalmente à sua forma fibrosa com alta razão de aspecto e grande área superficial que pode ser facilmente acessada pelos contaminantes biológicos, e presença de mesoporos bem desenvolvidos [30].

A adsorção de ácido fúlvico por NTC também vem sendo estudado [31]. A adsorção de ácidos fúlvicos depende tanto da área superficial do adsorvente com do pH da solução. O ácido fúlvico se mostrou mais suscetível à adsorção por NTCPs do que por NTCPMs e CA [31]. Os mecanismos de interação aparente entre o ácido fúlvico e a superfície dos NTCs são bastante complexos e envolvem ligações de hidrogênio, interação eletrostática, interação hidrofóbicas (como por exemplo, forças van der Waals) e interações π - π [31]. A adsorção do ácido fúlvico foi reduzida significativamente com o aumento do pH devido ao aumento da repulsão eletrostática e da diminuição das interações hidrofóbicas e ligações de hidrogênio [31].

4.3 Corantes

A humanidade tem utilizado corantes por milhares de anos e o primeiro uso conhecido é creditado ao homem de Neandertal há 180.000 anos [9]. No entanto, o primeiro uso conhecido de um corante orgânico foi muito mais tarde, sendo quase há 4.000 anos, quando vestígios do corante azul índigo foram encontrados em múmias em túmulos egípcios [9].

Até o final do século XIX, todos os corantes eram de origem natural, tendo como principais fontes plantas, minerais, insetos e moluscos e eram preparados em pequena escala [9]. Foi somente após 1856, com a descoberta histórica do químico inglês *Sir William Henry Perkin*, do primeiro corante sintético, Mauveína, que os corantes começaram a ser fabricadas sinteticamente e em grande escala [144]. Em virtude da elevada demanda, vários milhões de compostos químicos coloridos têm sido sintetizados ao longo dos últimos 100 anos. Essa diversidade é justificada, uma vez que cada tipo de fibra a ser colorida requer corantes com características próprias e bem definidas.

Os corantes orgânicos podem ser definidos como substâncias intensamente coloridas que, quando aplicadas a um material lhe conferem cor. Esses compostos químicos orgânicos possuem a propriedade de absorver luz visível seletivamente, razão pela qual são coloridos, devido à presença de grupos cromóforos [9]. Grupos cromóforos tais como grupo nitro, nitroso e azo, são grupos covalentes, insaturados (com duplas ligações conjugadas), introduzidos em moléculas orgânicas do tipo hidrocarboneto, sendo esses grupamentos covalentes os responsáveis pela absorção de radiação eletromagnética, que possibilita a passagem de elétrons do nível fundamental ao um estado excitado, e essa diferença de energia corresponde à visualização da cor do composto orgânico. Embora os cromóforos forneçam cores às substâncias, a sua intensidade ou brilho da cor depende da presença de um ou mais grupos químicos, denominados auxocromos. Grupos auxocromos são grupamentos saturados que, quando ligados a um cromóforo, modificam o comprimento de onda para a intensidade máxima de absorção, promovendo assim o aumento da intensidade da cor [9]. Além disso, grupos auxocromos tais como etila, nitro, amino, sulfônico, hidroxila, metóxi, etóxi, cloro e bromo, tornam as moléculas solúveis em água e também, concedem a essas maior afinidade (para anexar) as fibras [9].

4.3.1 Classificação dos Corantes

Corantes exibem uma considerável diversidade estrutural e são classificados de diversas maneiras. Estes podem ser classificados, quer pela sua estrutura química, quer pela sua aplicação para o tipo de fibra. Os corantes podem também ser classificados em função da sua solubilidade: corantes solúveis, que incluem o ácido, mordaz, complexos metálicos, direto, corantes básicos e reativos; e corantes insolúveis incluindo corantes azóicos, enxofre e dispersos. Embora, a classificação dos corantes na base da estrutura seja adequada e possua diversas vantagens como identificar imediatamente corantes como pertencentes a um determinado grupo em que tenham propriedades características, por exemplo, corantes azo (forte, boas propriedades de conjunto, custo-benefício) e corantes antraquinona (fraco, caro), há um número razoável de grupos químicos. No entanto, a classificação com base na aplicação é vantajosa, antes de considerar as estruturas químicas em detalhes devido à complexidade da nomenclatura dos corantes a partir desse tipo de sistema. Também vale a pena salientar que a classificação por aplicação é o principal sistema adotado pelo *Colour Index* (CI) [9]. A Tabela 4.2 apresentada à classificação dos corantes segundo os critérios das classes químicas e do ponto de vista das aplicações.

De fato, os corantes podem ser classificados por diversas maneiras. Uma análise do CI mostra que, dentro de uma determinada classe, conforme a sua aplicação, compostos de mesma espécie química tendem a ser predominantes.

Não existe relação simples entre a espécie química e o método de aplicação, portanto, o CI pode listar o mesmo composto em várias classes de aplicação [145]. Algumas das classes de corantes apresentadas pelo CI, segundo a sua aplicação são: corantes ácidos, corantes mordentes, corantes básicos, corantes dispersos, corantes naturais, corantes alimentícios, corantes para couro, corantes diretos, corantes sulfurosos, corantes azóicos, corantes reativos e pré-metalizados [8]. Dentre esses, destaca-se os corantes reativos, que corresponde a aproximadamente 35% do mercado mundial de corantes destinados à indústria têxtil [10] e será tratado com maiores detalhes a seguir.

Tabela 4.2: Classificação dos corantes segundo as classes químicas e aplicações.

Classe Química	Classificação por Aplicação
Acridina	Básicos
Aminocetona	À tina, mordentes
Antraquinona	Ácidos, mordentes, à tina, dispersos, azóicos, básicos, diretos, reativos, pigmentos orgânicos
Ao enxofre	Enxofre, à cuba
Azina	Ácidos, básicos, solventes, pigmentos orgânicos
Azo	Ácidos, diretos, dispersos, básicos, mordentes, reativos
Azóico	Básicos, naftóis
Difenilmetano	Ácidos, básicos, mordentes
Estilbeno	Diretos, reativos, branqueadores ópticos
Ftalocianina	Pigmentos orgânicos, ácidos, diretos, azóicos, à cuba, reativos, solventes
Indamina e Indofenol	Básicos, solventes
Indigóide	À tina, pigmentos orgânicos
Metina e Polimetina	Básicos, dispersos
Nitro	Ácidos, dispersos, mordentes
Nitroso	Ácidos, dispersos, mordentes
Oxazina	Básicos, mordentes, pigmentos orgânicos
Quinolina	Ácidos, básicos
Tiazina	Básicos, mordentes
Tiazol	Branqueadores ópticos, básicos, diretos
Triarilmetano	Ácidos, básicos, mordentes
Xanteno	Ácidos, básicos, mordentes, branqueadores ópticos e solventes

4.3.2 Corantes Reativos

Os corantes reativos se caracterizam pela presença de um grupo eletrofilico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e, também, com grupos amino das poliamidas. Entre os principais corantes reativos, destacam-se os que contêm grupamentos cromóforo azo e/ou antraquinona e grupos reativos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila.

Nesse tipo de corante, a reação química se processa diretamente através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose. A Figura 4.19 apresenta os corantes reativos Azul de Prociona MX-R (Azul Reativo 4) da classe química antraquinona e Vermelho Reativo 194 (Rubi Reativo XLR-3) da classe química azo que foram utilizados neste trabalho.

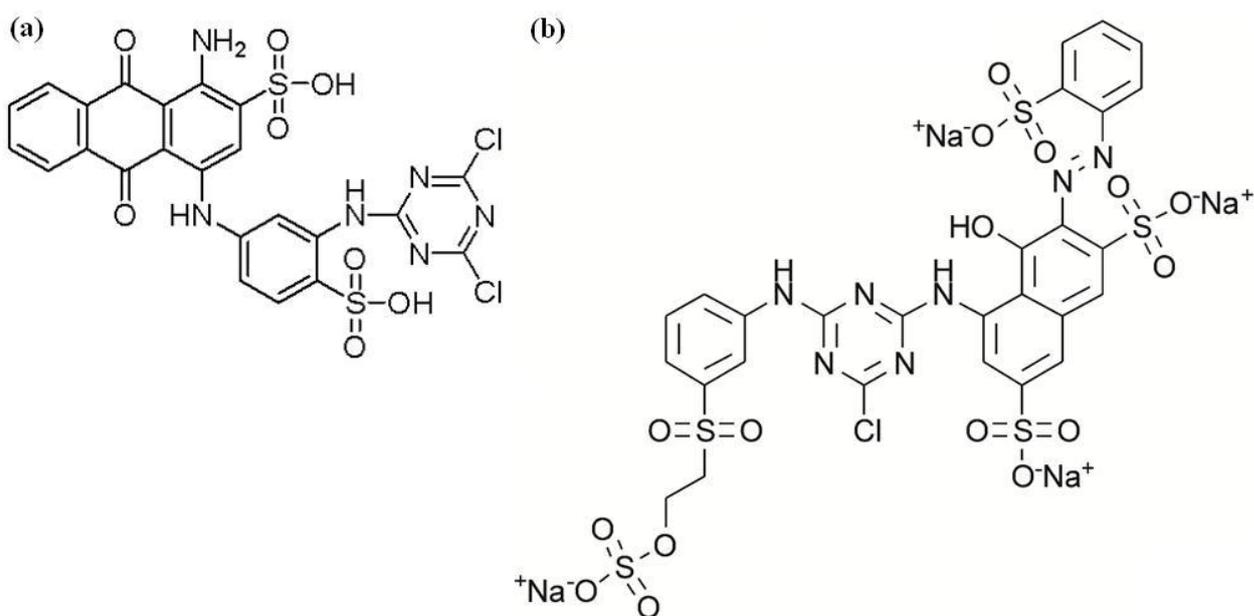


Figura 4.19: Corantes reativos (a) Azul de Prociona MX-R (Azul Reativo 4) e Vermelho Reativo 194 (Rubi Reativo XLR-3) contendo, respectivamente, grupos antraquinona e azo como grupos cromóforo.

Esse grupo de corantes se caracteriza pela alta solubilidade em água e o estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra, cuja ligação confere maior estabilidade na cor do tecido tingido quando comparado a outros tipos de corante em que o processo de coloração se opera através de ligações de maior intensidade.

4.4 Métodos de Tratamento de Efluentes

Há algumas décadas não era dada a devida importância no que diz respeito ao impacto ambiental que a aplicação e a utilização de corantes sintéticos podem acarretar. Esse descaso ocorria principalmente pelo fato da composição química de mais da metade dos corantes sintéticos utilizados na indústria não ser conhecida [9]. Décadas mais tarde, por volta dos anos 80, novas informações sobre os corantes sintéticos e também as consequências ambientais do uso desses se tornaram disponíveis, o que despertou a atenção dos usuários, pesquisadores e governos para as consequências que o descarte indevido de corantes poderia provocar. Diante desse quadro, diversos métodos para o tratamento desses efluentes têm sido objeto de estudo devido principalmente ao aumento da conscientização e da rigidez do controle ambiental. Estes métodos podem ser classificados em quatro grupos principais como os métodos de oxidação: método de oxidação eletroquímica, peróxidos e ozônio; físico-químicas: adsorção, troca iônica, coagulação/floculação e precipitação químicas; aplicação de membranas: nanofiltração, osmose reversa; e os métodos biológicos: descoloração enzimática [12].

Dentre esses métodos, destaca-se o método físico-químico de adsorção [32,33,34]. Esse tem provado ser um método promissor e extremamente eficaz para o tratamento destes efluentes contendo corantes devido à sua fácil disponibilidade, seu baixo custo, sua facilidade de operação, sua insensibilidade às substâncias tóxicas e sua capacidade para tratar corantes em elevada gama de concentração [9,32,33,34].

4.4.1 Adsorção

A adsorção em fase líquida consiste em um dos procedimentos mais eficientes para remoção de poluentes de efluentes e explora a capacidade que certos sólidos têm de agrupar em sua superfície substâncias específicas que estejam presentes em soluções aquosas. O fenômeno de adsorção em fase líquida consiste na transferência de massa de um soluto, o adsorvato, presente em uma fase líquida para a superfície porosa de uma fase sólida, o adsorvente, pela atração intermolecular recíproca [146]. A adsorção é um processo de interfaces no qual se cria um filme do adsorvato na superfície do material adsorvente. Análoga à tensão superficial, a adsorção é uma consequência da energia superficial. No interior do material adsorvente, todas as ligações requeridas (sejam covalentes, iônicas ou metálicas) dos átomos constituintes do material são preenchidas por outros átomos vizinhos. No entanto, os átomos da superfície do adsorvente não são totalmente cercados por outros átomos de adsorvente, isto é, estão ligados a um número menor de átomos vizinhos. Como a

energia de ligação diminui a energia potencial do sistema, a superfície tem energia extra, denominada energia de superfície. Desta forma, os átomos da superfície são mais reativos e, portanto, podem atrair adsorvatos. Esse efeito é mais acentuado em materiais em nano escala devido à grande fração de átomos na superfície.

A natureza exata da interação do adsorvente-adsorvato depende das espécies envolvidas, mas o processo de adsorção é geralmente classificado como: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção) [147]. Na quimissorção, as forças de atração químicas, geralmente ligações covalentes, agem entre a superfície do adsorvente e do adsorvato. Por outro lado, na fisissorção, as forças físicas como forças fracas de van der Waals ou eletrostáticas, atuam entre a superfície do adsorvente e do adsorvato. Embora essa distinção seja conceitualmente útil, existem muitos casos intermediários em que nem sempre é possível classificar um determinado sistema de forma inequívoca [13]. As características gerais que distinguem a quimissorção da fisissorção são apresentadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Características gerais da fisissorção e quimissorção.

Fisissorção	Quimissorção
- baixo calor de adsorção (< 2 ou 3 vezes o calor latente de evaporação)	- alto calor de adsorção (> 2 ou 3 vezes o calor latente de evaporação)
- não específica	- específica
- monocamada ou multicamadas	- preferencialmente monocamada
- não ocorre dissociação das espécies adsorvidas	- pode envolver dissociação
- significativa apenas em temperaturas relativamente baixas	- possível através de uma ampla faixa de temperatura
- rápida, não ativada e reversível	- pode ser lenta, ativada e irreversível
- não compartilhamento ou transferência de elétrons e o adsorvato retém sua identidade, embora possa ser deformado pela presença dos campos de força da superfície	- ocorre uma combinação química entre as superfícies do material adsorvente e do adsorvato, onde os elétrons são compartilhados e/ou transferidos e novas configurações eletrônicas podem se formar através desse processo

A remoção de cor de efluente é resultante dos mecanismos de adsorção e de troca iônica (sítios com cargas no adsorvente) e é influenciada por uma série de fatores, tais como o tipo de interação entre o adsorvato-adsorvente, a área superficial do adsorvente, o tamanho dos poros do adsorvente, o tamanho de partícula, a temperatura em que ocorre o processo, a acidez do meio (solução do adsorvato) e o tempo de contato entre as fases. Para a seleção adequada do adsorvente a ser empregado para um determinado adsorvato, faz-se necessário ter conhecimento dos dados de equilíbrio e de cinética de adsorção [148].

A adsorção tem sido considerada superior às demais técnicas de tratamento de efluente devido à facilidade de regeneração de muitos adsorventes após o uso, bem como pela reutilização da água após o tratamento [33]. No entanto, o fator determinante para um processo de adsorção eficiente é a escolha adequada de um adsorvente. Quando da escolha do adsorvente, deve-se levar em consideração capacidade de adsorção, resistência mecânica e inércia química do adsorvente, bem como a sua disponibilidade e o seu baixo custo. Em meio aos diversos adsorventes utilizados industrialmente no processo de adsorção destacam-se a alumina ativada, a sílica gel, as peneiras moleculares, algumas argilas ativadas e o CA [13]. De fato, o CA é o adsorvente mais utilizado para a remoção de corantes a partir da solução aquosa devido a sua alta capacidade de adsorção e elevada eficiência de remoção [14,15]. Essa capacidade se deve principalmente pela sua característica estrutural e pela estrutura dos poros, o que lhe concede uma grande área superficial e distribuição de tamanho de poros apropriada. Aliado a isso, sua natureza química permite que sua superfície seja facilmente modificada por tratamento químico, buscando a melhora de suas propriedades [149]. Por outro lado, o carvão ativo apresenta várias desvantagens tais como a ineficiência com alguns tipos de corantes e a dificuldade no processo de regeneração [16,17].

Diante disso, a Nanotecnologia e a Nanociência têm disponibilizado nanoadsorventes alternativos como os NTCs. Esses se tornam populares devido às suas inusitadas propriedades [40]. Sua elevada razão de aspecto, sua grande área superficial e sua alta porosidade, fornecem sítios de adsorção para, por exemplo, cátions e ânions nocivos, e outras impurezas orgânicas e inorgânicas presentes em algumas fontes naturais de água e efluentes industriais, tornando-os um promissor candidato a purificação de água [22,23,24,25,26,27,28,29,30]. Aliado a isso, os NTCs podem se unir uns aos outros formando feixes, no caso de NTCPSs ou agregados de poros formados pelo emaranhamento de NTCPMs individuais, fornecendo, assim, novos sítios de adsorção, o que altera expressivamente o processo de adsorção. Além de suas propriedades de textura serem propícias para adsorção, sua versatilidade pode ser

alterada através de funcionalização, buscando ganhos em seletividade, acessibilidade e desempenho, possibilitando, assim, uma maior interação entre NTC-adsorvato [125].

A superfície externa de um NTC individual, seja ele NTCPS ou NTCPM, prevê a distribuição uniforme de sítios hidrofóbicos para produtos químicos orgânicos. Diferentes autores sugerem que as interações hidrofóbicas não podem explicar completamente a interação entre os produtos químicos orgânicos e os NTCs [16,31] e indicam outros mecanismos tais como: interações $\pi-\pi$ entre um aglomerado de sistemas π na superfície dos NTCs e moléculas orgânicas com ligações duplas C = C ou anéis benzênicos, ligações de hidrogênio (devido a presença de grupos funcionais nas superfícies NTC oriundos da purificação e/ou funcionalização) e as interações eletrostáticas [16,31].

Neste trabalho, NTCs foram apresentados como nanoadsorvente altamente eficiente para a remoção de corantes de efluentes têxteis.

4.4.1.1 Isotermas de Adsorção

Enquanto o processo de adsorção se desenvolve, ocorre uma distribuição de soluto entre as duas fases (fluida e sólida), que pode ser mensurada a partir da concentração e da natureza do soluto, da natureza da solução, entre outros. As isotermas de adsorção representam as relações de equilíbrio entre a concentração de um componente na fase fluida e a concentração das partículas do adsorvente em uma determinada temperatura [150]. Essas isotermas expressam a quantidade (mg) de adsorvato extraída da fase líquida por unidade de massa de adsorvente original (g). O estudo do equilíbrio fornece informações fundamentais e necessárias para avaliar a afinidade ou a capacidade de um adsorvente, que é um dos critérios mais importantes na escolha do adsorvente adequado [151].

Vários modelos de equilíbrio são relatados na literatura e neste trabalho serão testados três modelos de isotermas de adsorção sendo esses: modelo de Freundlich [152], modelo de Langmuir [153] e modelo de Liu [154].

Modelo de Freundlich

Este modelo é bastante usado 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 [152]. O modelo de Freundlich é matematicamente expresso como (Equação (4.8)):

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n_F} \quad (4.8)$$

onde q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio [mg g^{-1}], C_e é a concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio (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).

Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir foi o primeiro a assumir a cobertura de uma monocamada na superfície do adsorvente [153]. 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 [153].

No modelo de Langmuir, a relação entre as fases é matematicamente descrita pela Equação (4.9):

$$q_e = \frac{Q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{(1 + K_L \cdot C_e)} \quad (4.9)$$

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.

Modelo de Liu

Outra proposição para descrever o comportamento de isotermas foi proposto por Liu *et al* [154]. Esse modelo corresponde à combinação dos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich [154] e é expresso segundo a Equação (4.10):

$$q_e = \frac{Q_{max} \cdot (K_g \cdot C_e)^{n_g}}{1 + (K_g \cdot C_e)^{n_g}} \quad (4.10)$$

onde K_g é a constante de equilíbrio de adsorção de Liu ($L \text{ mg}^{-1}$), 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 [154].

4.4.1.2 Cinética de Adsorção

No uso industrial de adsorventes, a dependência do tempo de adsorção em superfícies sólidas é denominada cinética de adsorção. Verifica-se que quando uma quantidade de sólido adsorvente entra em contato com uma fase fluida (gás ou líquido) contendo um componente que sofre adsorção (adsorvato), a concentração desse componente diminui com o tempo até alcançar a estabilidade (tempo de equilíbrio). Logo, o estudo da cinética de adsorção é realizado com a finalidade de determinar o tempo de equilíbrio de adsorção do adsorvato nos adsorventes.

O estudo da cinética de adsorção é importante, pois fornece informações a respeito do mecanismo da reação de adsorção, possibilitando avaliar a eficácia do procedimento. Para caracterizar o comportamento cinético da adsorção é necessário determinar como varia sua velocidade à medida que ela progride. Este dado é essencial para definir qual o mecanismo da adsorção, tendo em vista que diversos fatores afetam a cinética como, por exemplo, o tamanho das partículas do adsorvente, o pH e a concentração inicial de corante da solução, e a temperatura [155].

Modelo de Ordem Geral

Numa reação química ou processo, os expoentes da lei de velocidade da reação não apresentam relação com os coeficientes estequiométricos da equação química [156]. Quando isso ocorre é uma mera coincidência. Isso significa que não existe uma forma de prever a ordem da reação, sem a obtenção de dados experimentais de sua cinética. A fim de estabelecer uma equação de lei geral para a taxa de adsorção, o processo de adsorção na superfície do adsorvente é assumido como a etapa determinante (lenta) da taxa de adsorção. Neste caso,

foca-se na concentração de adsorvato na solução e na mudança do número efetivo de sítios ativos na superfície do adsorvente durante o processo de adsorção.

Se a lei de velocidade de adsorção é aplicada a Equação (4.11), a expressão da taxa de adsorção podem ser obtida:

$$\frac{dq}{dt} = k_N (q_e - q_t)^n \quad (4.11)$$

na qual k_N é a constante da taxa de adsorção [$\text{h}^{-1}(\text{g mg}^{-1})^{n-1}$]; n é a ordem da adsorção com relação a concentração efetiva dos sítios de adsorção disponíveis na superfície do adsorvente; q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio [mg g^{-1}] e q_t é a quantidade adsorvida a qualquer tempo t [mg g^{-1}]. A Equação (4.11) é o resultado da aplicação da lei universal da lei de velocidade de reação ao processo de adsorção e pode ser usada sem qualquer outro pressuposto adicional [156]. Teoricamente, o expoente n na Equação (4.11) pode ser um valor inteiro ou um número fracionário [156].

O número de sítios ativos (θ_t) disponíveis na superfície do adsorvente pode ser definido pela seguinte equação:

$$\theta_t = 1 - \frac{q_t}{q_e} \quad (4.12)$$

A Equação (4.13) descreve a taxa de adsorção em função da variável (θ_t).

$$\frac{d\theta_t}{dt} = -k \cdot \theta_t^n \quad (4.13)$$

onde por definição k é:

$$k = k_N (q_e)^{n-1} \quad (4.14)$$

Para um adsorvente virgem θ_t é igual a 1, e esse valor diminui durante a adsorção. Quando o processo de adsorção alcança o equilíbrio, θ_t torna-se zero.

Integrando-se a Equação (4.13):

$$\int_1^{\theta} \frac{d\theta_t}{\theta_t^n} = -k \int_0^t dt \quad (4.15)$$

leva-se a:

$$\frac{1}{1-n} \cdot [\theta_t^{1-n} - 1] = -k \cdot t \quad (4.16)$$

que resulta em:

$$\theta_t = [1 - k \cdot (1-n) \cdot t]^{1/(1-n)} \quad (4.17)$$

Aplicando-se as Equações (4.12) e (4.14) na Equação. (4.17), obtém-se:

$$q_t = q_e - \frac{q_e}{\left[k_N (q_e)^{n-1} \cdot t \cdot (n-1) + 1 \right]^{1/(n-1)}} \quad (4.18)$$

A Equação (4.18) é a equação de ordem geral cinética que é válida para $n \neq 1$.

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 [157].

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 [158]. Esse modelo assume ainda que a adsorção seja um processo de “falsa” ordem de reação química e a taxa de adsorção pode ser determinada pela Equação(4.19) [159]:

$$\frac{dq}{dt} = k_f (q_e - q_t) \quad (4.19)$$

onde q_t representa a quantidade de adsorvato removido no tempo t (mg g^{-1}), q_e a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1}), k_f a constante da taxa de pseudo-primeira ordem (min^{-1}) e t o tempo de contato (min) entre o adsorvente e o adsorvato. A integração da Equação (4.19) com as condições iniciais $q_t=0$ em $t=0$, e $q_t=q_t$ em $t=t$, leva a seguinte equação:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_f \cdot t \quad (4.20)$$

rearranjando a Equação (4.20) numa forma não linear de cinética de pseudo-primeira ordem, tem-se:

$$q_t = q_e \left[1 - \exp(-k_f \cdot t) \right] \quad (4.21)$$

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem é um caso especial da lei cinética de adsorção (Equação (4.11)), quando $n = 1$.

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 [157]. A taxa de adsorção, segundo esse modelo, pode ser determinada pela Equação (4.22) [159]:

$$\frac{dq}{dt} = k_s (q_e - q_t)^2 \quad (4.22)$$

onde, k_s é a constante da taxa de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$). Integrando a Equação (4.22) com as seguintes condições iniciais: $q_t=0$ em $t=0$, e $q_t=q_t$ em $t=t$, tem-se a seguinte expressão:

$$q_t = \frac{k_s \cdot q_e^2 \cdot t}{(1 + k_s \cdot q_e \cdot t)} \quad (4.23)$$

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem é um caso especial da Equação (4.18) (Equação de ordem cinética geral), quando $n=2$.

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 Equação ((4.24)):

$$h_o = k_s \cdot q_e^2 \quad (4.24)$$

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 [160]. Nessa esteira, Lopes *et al.* [160], 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. Essa é expressa através da Equação (4.25):

$$\alpha = 1 - \exp[-(k_{AV} \cdot t)]^{n_{AV}} \quad (4.25)$$

onde, α é a fração de adsorção (q_t/q_e) no tempo t , k_{AV} é a constante cinética de Avrami (min^{-1}) e n_{AV} é a ordem fracionária de reação relacionada ao mecanismo de adsorção [160]. Substituindo o valor de α na Equação (4.25), a equação de cinética de Avrami pode ser expressa através da Equação (4.26):

$$q_t = q_e \cdot \left\{ 1 - \exp \left[- (k_{AV} \cdot t)^{n_{AV}} \right] \right\} \quad (4.26)$$

Modelo de Difusão Intrapartícula

Cinéticas de adsorção são normalmente controladas por distintos mecanismos, geralmente de difusão [161]. Levando-se em consideração que o adsorvato é provavelmente transportado da solução líquida para a fase sólida através de difusão intrapartícula, as equações de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem não podem ser utilizadas para identificar o mecanismo de difusão [162]. Assim, recorre-se à teoria de difusão intrapartícula, derivada da segunda lei de Fick, a qual assume que a difusão do filme líquido que cerca o adsorvente é desprezível e a difusão intrapartícula é a única taxa que controla as etapas do processo de adsorção [159]. A expressão matemática obtida para o modelo de difusão intrapartícula é:

$$q_t = k_{id} \sqrt{t} + C_{DI} \quad (4.27)$$

onde k_{id} representa a taxa de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-0.5}$), e C_{DI} a constante relacionada com a espessura da camada de difusão (mg g^{-1}). Quando se constrói um gráfico de q_t em função de \sqrt{t} seria esperado um comportamento linear, mas o processo pode ser regido por múltiplas retas, o que dá a entender que a cinética possui várias taxas de adsorção. Materiais adsorventes que apresentam estrutura altamente porosa, caracterizados por grande área superficial e estrutura interna altamente desenvolvida, resultam em difusão intrapartícula [163].

4.4.2 Fatores que Influenciam no Processo de Adsorção

Diversos são os fatores e as condições experimentais que podem influenciar diretamente as propriedades de um sistema de adsorção [13]. A influência de um determinado fator é estudada através da variação deste ao longo do processo, enquanto os demais fatores permanecem constantes. Uma rápida análise dos principais fatores e suas influências no processo de adsorção é realizada a seguir.

4.4.2.1 Concentração Inicial do Corante

A concentração inicial do corante é de extrema importância, pois uma determinada massa de adsorvente adsorve uma quantidade fixa de corante em determinadas condições experimentais. Portanto, quanto mais concentrado for o efluente, menor será a massa que uma quantidade fixa de adsorvente pode remover [164]. Além disso, para soluções menos concentradas, a taxa de adsorção inicial é mais rápida e um aumento na concentração inicial da solução provoca um aumento no tempo necessário para atingir o equilíbrio [164].

4.4.2.2 Propriedades de Textura do Adsorvente

As propriedades de textura do adsorvente tais como área superficial específica, volume de poros e tamanho dos poros ou distribuição de volume de poros são fatores extremamente importantes no processo de adsorção, uma vez que esse é um fenômeno de superfície. De fato, a extensão da adsorção depende dos poros do adsorvente. O Adsorvato pode ser retido na superfície externa do adsorvente e ainda pode se difundir pelos poros do adsorvente (difusão intrapartícula). Nesse segundo mecanismo, os poros do adsorvente estão diretamente relacionados com a velocidade que as espécies se difundem e ainda, com a quantidade que pode ser adsorvida nos poros do material.

De acordo com a IUPAC, a porosidade total é geralmente classificada em três grupos, sendo estes: microporos, são definidos com diâmetros inferiores a 2 nm; mesoporos, são poros de diâmetro entre 2 e 50 nm e macroporos, representam os poros com diâmetros superiores a 50 nm. Hoje em dia, a expressão nanoporos é usada para englobar os microporos e mesoporos [165].

A influência de poros no processo de adsorção depende basicamente dos seus tamanhos. Como os tamanhos dos microporos do adsorvente são comparáveis às das moléculas de pequenos adsorvatos (gases ou íons inorgânicos), essa interação pode ocorrer.

Essa é a diferença fundamental entre a adsorção em microporos e poros maiores como meso e macroporos. Para moléculas maiores como os corantes, os mesoporos são fundamentais no processo de adsorção. Os macroporos também desempenham um papel importante no processo, pois esses possibilitam o acesso dos corantes aos mesoporos [165].

A área superficial específica é frequentemente maior para materiais microporosos. Portanto, quanto menor a granulometria do adsorvente e mais poroso for o material, maior será a disponibilidade de sítios para a adsorção de moléculas do adsorvato (somente se for uma molécula pequena). Para partículas maiores a resistência de difusão é maior e grande parte da superfície interna da partícula não é disponibilizada para a adsorção. O acesso para os sítios de adsorção é facilitado quanto menor for a partícula do adsorvente, o que acarreta níveis mais altos de adsorção [166].

Como visto nas Seções 4.2.4 e 4.2.5, as propriedades de textura dos NTCs como crescidos podem ser alteradas através de diferentes tipos de purificação e funcionalização.

4.4.2.3 Efeito do pH

Um dos fatores mais importantes nos estudos de adsorção é o efeito do pH do meio [167]. Diferentes espécies podem apresentar faixas divergentes de pH adequado, dependendo do adsorvente utilizado. A adsorção de corantes é influenciada pela carga superficial do adsorvente e pelo grau de ionização do corante, que por sua vez, é influenciado pelo pH da solução [168]. O pH da solução exerce influência sobre o processo global de adsorção e também na capacidade de adsorção.

Um índice conveniente da tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH, é o valor de pH requerido para que a carga líquida do adsorvente seja nula, denominado ponto de carga zero (pH_{ZPC}). Para valores de pH superiores ao pH_{ZPC} , a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida [169]. Por outro lado, em valores de pH inferiores ao pH_{ZPC} , a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida [169]. Neste trabalho foram utilizados corantes aniônicos, portanto, valores de pH inferiores ao pH_{ZPC} são desejados.

4.4.2.4 Efeito da Temperatura

A temperatura é um dos parâmetros mais significantes em sistemas de adsorção, tendo em vista que a velocidade de muitos processos é drasticamente afetada por suas variações. O

aumento da temperatura pode acarretar aumento na energia cinética e na mobilidade das moléculas do corante e, ainda, provocar aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato [170]. Logo, a alteração na temperatura de um processo de adsorção conduz a uma mudança na capacidade de adsorção.

Em processos de adsorção o efeito da temperatura sobre o sistema é refletido na constante de taxa de adsorção. Ao se realizar estudos em diversas faixas de temperaturas, obtém-se o valor das respectivas constantes de velocidade que permitem calcular a energia de ativação (E_a) do processo através da Equação (4.28), denominada equação de Arrhenius [161,168]:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (4.28)$$

onde k representa a constante de velocidade da reação, A a constante de Arrhenius, E_a a energia de ativação de Arrhenius (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 $\ln k$ versus $1/T$ deve mostrar uma relação linear com coeficiente angular $-E_a/R$, permitindo o cálculo da E_a do processo. Esse parâmetro é importante para descrever a natureza das interações entre a molécula do corante e o adsorvente [161].

Outros parâmetros de ativação tais como a variação da entalpia de ativação (ΔH^*) e a variação na entropia de ativação (ΔS^*) podem ser obtidos através da Equação (4.29) de Eyring:

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_B}{\hbar}\right) + \frac{\Delta S^*}{R} - \frac{\Delta H^*}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.29)$$

onde k_B ($1,381 \times 10^{-23} \text{ J mol}^{-1}$) e \hbar ($6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$) são, respectivamente, as constantes de Boltzmann e Planck. A relação linear $\ln(k/T)$ versus $1/T$ fornece como coeficiente angular o termo $-\Delta H^*/R$ a partir do qual a entalpia de ativação pode ser derivada, e como coeficiente linear, o termo $\ln(k_B/\hbar) + \Delta S^*/R$ a partir do qual a entropia de ativação pode ser derivada.

Tendo em mãos os parâmetros de ativação ΔH^* e ΔS^* , a energia livre de ativação (ΔG^*) pode ser calculada a partir da seguinte relação [161];

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \quad (4.30)$$

4.4.3 Estudo Termodinâmico

Os parâmetros termodinâmicos relacionados com o processo de adsorção, ou seja, a mudança de energia livre de adsorção (ΔG^o , kJ mol⁻¹), variação de entalpia de adsorção (ΔH^o , kJ mol⁻¹) e variação de entropia de adsorção (ΔS^o , J mol⁻¹ K⁻¹) são de extrema importância, pois denotam características sobre o estudo final do sistema. Além disso, o cálculo destes parâmetros permite avaliar se o processo é favorável ou não do ponto de vista termodinâmico, a espontaneidade do sistema e se a adsorção ocorre com absorção ou liberação de energia. O calor de adsorção (ΔH^o) pode ser obtido através da relação linearizada de van't Hoff (Equação (4.31)):

$$\ln K_e = \frac{-\Delta H^o}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^o}{R} \quad (4.31)$$

onde, K_e é a constante de equilíbrio em temperaturas determinadas provenientes da isoterma de adsorção utilizada no ajuste dos dados. Os valores de ΔH^o e ΔS^o podem ser calculados a partir da inclinação e da intercepção, respectivamente, da reta da relação $\ln K_e$ versus $1/T$. O aumento no valor de K_e com aumento da temperatura, caracteriza um processo de natureza endotérmica [171].

Quando o valor da entalpia ou calor de adsorção (ΔH^o) é conhecido, calcula-se a variação da entropia (ΔS^o) e da energia livre (ΔG^o) através das seguintes relações termodinâmicas:

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o \quad (4.32)$$

e

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln(K_e) \quad (4.33)$$

combinando as Equações (4.32) e (4.33), tem-se:

$$\ln(K_e) = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{R} \times \frac{1}{T} \quad (4.34)$$

Processos com ΔH° inferiores a 20 kJ mol^{-1} , caracterizam-se como processos de adsorção física como, por exemplo, interações do tipo van der Waals, enquanto maiores valores de ΔH° , entre 80 e 450 kJ mol^{-1} , sugerem adsorção química [32]. Interação eletrostática, na faixa de 20 até 80 kJ mol^{-1} são frequentemente classificados como fisissorção [32]. Valores positivos para ΔH° indicam um processo endotérmico que ocorre com absorção de energia [172]. Por outro lado, valores negativos para ΔH° denotam um processo exotérmico, ou seja, com liberação de energia [172]. Valores negativos para ΔG° indicam claramente que o processo é espontâneo, termodinamicamente favorável e que o adsorvato apresenta alta afinidade com o adsorvente [172]. Por isso, valores negativos para ΔG° implicam em uma maior força motriz do processo de adsorção, resultando em altas capacidades de adsorção [173]. Valores negativos para ΔS° indicam a diminuição da aleatoriedade na interface adsorvato - solução devido às interações existentes entre adsorvente e adsorvato [173].

4.5 Adsorção de Corantes Sintéticos em Nanotubos de Carbono

A utilização de NTCs como adsorventes em nano escala tem sido objeto de estudo de diversos pesquisadores [22-31]. Esses são uma alternativa atraente para a remoção de contaminantes de efluentes aquosos devido ao diminuto tamanho, alta razão de aspecto, estrutura tubular (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 NTCPs ou agregados de poros

formados pelo emaranhamento de NTCPMs, o que altera significativamente o processo de adsorção. No entanto, o uso de NTCs para a descontaminação de corantes de efluentes aquosos ainda não tem sido amplamente estudado [16,32,33,34,35,36,37], o que justifica o presente trabalho. Alguns dos trabalhos que versam sobre a adsorção de corantes sintéticos por NTCs são apresentador, de forma resumida, a seguir.

Mishra *et al.* [16] utilizaram NTCPMs funcionalizados para adsorver os corantes azos-aniônicos *Direct Congo Red*, *Reactive Green HE4BD* e *Golden Yellow MR*. Eles analisaram a influencia 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 por esses autores para estudar a adsorção de azocorantes sobre a superfície do NTCPMs funcionalizados. Os dados de equilíbrio de adsorção foram analisados usando as isothermas 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. Mishra *et al.* atribuíram a remoção dos corantes azos-aniônicos à interação eletrostática entre as superfícies dos NTCPMs funcionalizados e dos corantes, juntamente com interações do tipo van der Waals. Além disso, esses autores concluíram que 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.

Kuo *et al.* [32] examinaram a viabilidade de remoção dos corantes diretos *Direct Yellow 86* e *Direct Red 224* de soluções aquosas usando NTCPMs como nanoadsorventes. Esses autores analisaram os efeitos da concentração do corante, da dosagem de NTC, bem como os efeitos da força iônica e da temperatura na adsorção. 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. Kuo *et al.* observaram que o percentual de adsorção de 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

mg g⁻¹, respectivamente. Para *Direct Yellow* 86, a entalpia e a entropia foram 13,69 kJ mol⁻¹ e 139,51 J K⁻¹ mol⁻¹, respectivamente, e os para *Direct Red* 224 foram de 24,29 kJ mol⁻¹ e 172,06 J K⁻¹ 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.

Wu demonstrou a eficiência de NTCPMs em adsorver o corante *Procion Red* MX-5B em diferentes pHs e temperaturas [34]. Esse verificou que a capacidade de adsorção inicialmente aumenta com a massa até 0,25 g L⁻¹ de NTC e depois diminuiu para quantidades superiores a 0,25 g L⁻¹. 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. O estudo cinético foi realizado utilizando 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 por Wu. A entalpia e a entropia foram 31,55 kJ mol⁻¹ e 216,99 J K⁻¹ mol⁻¹, respectivamente, em pH=6,5 e 41,47 kJ mol⁻¹ e 244,64 J K⁻¹ mol⁻¹ em pH=10. A energia de ativação foi de 33,35 kJ mol⁻¹ em 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.

Yao *et al.* [33] analisaram o efeito da temperatura sobre o equilíbrio de adsorção do corante Azul de Metileno utilizando NTCs como adsorvente. 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 por esses autores foi de 18,54 kJ mol⁻¹. A variação da energia livre, variação da entalpia e variação da entropia foram calculadas usando as constantes de adsorção de equilíbrio obtidos 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 kJ mol⁻¹ e 64,6 J K⁻¹ mol⁻¹, respectivamente. Os resultados indicaram que a adsorção do corante Azul de Metileno em NTCs foi espontânea e endotérmica.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 5.1 apresenta o fluxograma da metodologia empregada neste trabalho.

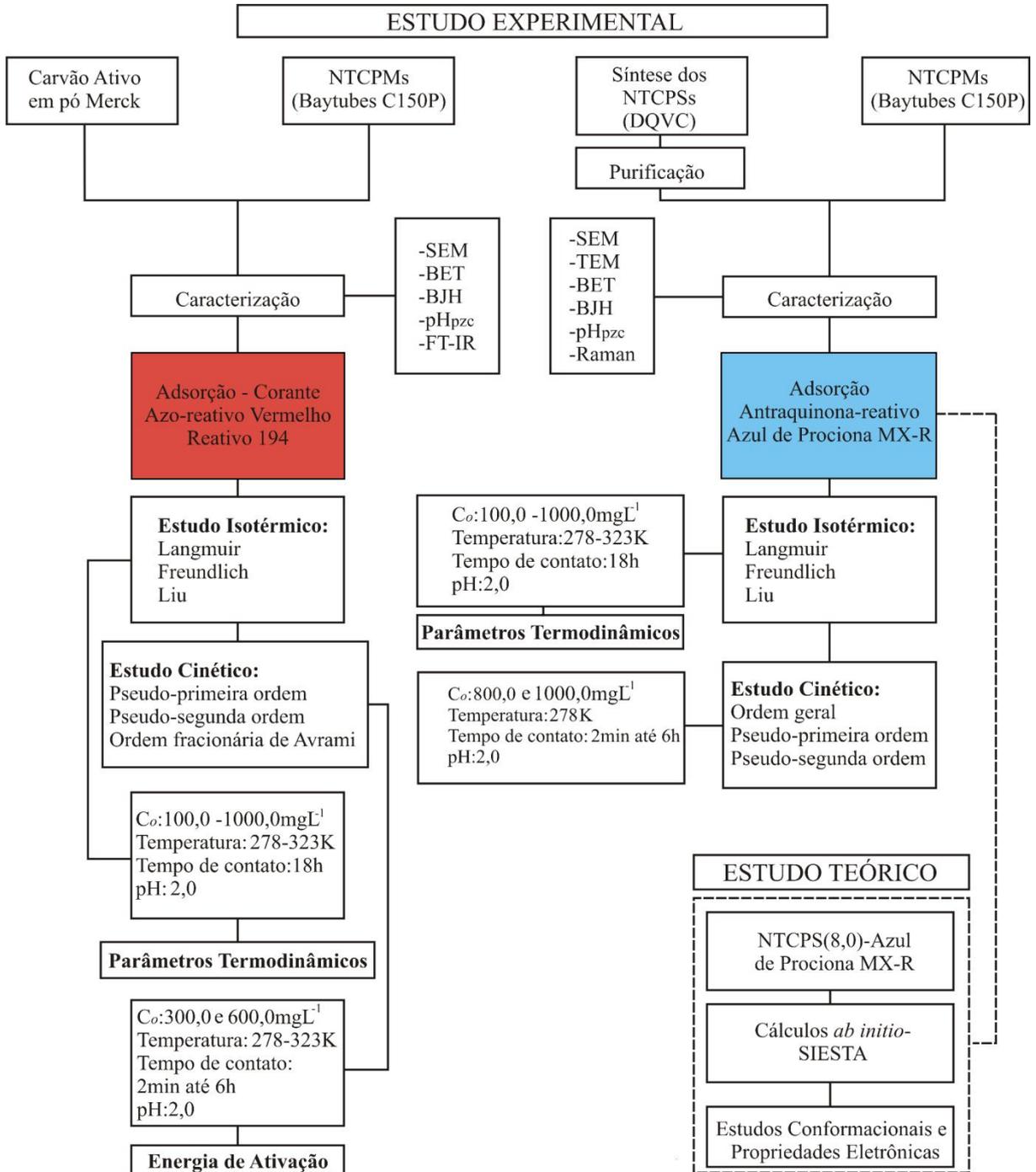


Figura 5.1: Fluxograma da metodologia empregada neste trabalho.

Primeiramente, foram realizados estudos comparativos cinéticos e de equilíbrio entre a capacidade de adsorção dos adsorventes NTCPM comercial e CA comercial, utilizando o corante azo-reativo Vermelho Reativo 194. Tendo em vista que os NTCPMs se mostraram mais eficientes na adsorção de corantes sintéticos quando comparados ao CA, o adsorvente de maior utilização industrial, em um segundo momento foi comparada a capacidade de adsorção do NTCPM comercial com a capacidade de adsorção de NTCPS na remoção do corante antraquinona-reativo Azul de Procion MX-R de soluções aquosas. O equilíbrio e a cinética dos processos de adsorção desse corante bem como as eficiências dos nanoadsorventes foram avaliados.

Os NTCPSs utilizados no segundo caso foram obtidos em escala laboratorial através da técnica DQVC e sua caracterização estrutural e de propriedades tecnológicas foram avaliadas.

No estudo comparativo entre a capacidade de adsorção dos diferentes NTCs, mudou-se o corante sintético porque em uma etapa complementar foi investigada, através de simulação computacional, a adsorção do corante AP-4 em NTCPS (8,0) *zigzag*. Essa troca foi realizada tendo em vista a dificuldade (custo computacional) que seria em realizar cálculos *ab initio* utilizando o corante VR-194, devido à grande quantidade de átomos de sua molécula se comparada à molécula do AP-4 (Figura 4.19). Vale salientar que ambos corantes pertencem à mesma classe, portanto, possuem características semelhantes como visto na Seção 4.3.2.

A etapa de simulação foi realizada no Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho CENAPAD – UNICAMP/SP, tendo como objetivo um maior entendimento das características e dos comportamentos destes materiais, bem como dos processos e das teorias envolvidas.

5.1 Materiais

5.1.1 Adsorventes

5.1.1.1 Nanotubos de Carbono de Parede Simples

Os NTCPSs utilizados no presente trabalho foram sintetizados via método de DQVC em um reator de leito horizontal. Tal reator foi construído utilizando um tubo de mulita sinterizada ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), com diâmetro interno 50 mm e 700 mm de comprimento (câmara de reação) [93].

Para o crescimento dos NTCPSs, foram usados ferro e molibdênio como metal catalisador, e óxido de magnésio como óxido suporte. O sistema que compreende os metais catalisadores (Fe e Mo) e o óxido suporte (MgO) foram produzidos pela técnica de síntese por combustão de solução (SCS). Foram utilizados como precursores do MgO, Fe₂O₃ e MoO₃: Mg(NO₃)₂.6H₂O (Merck), Fe(NO₃)₃.9H₂O (Merck) e (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O (Synth) [174].

Hexano (*n*-hexano, Merck 98,5%) foi utilizado como fonte de carbono para o crescimento dos NTCPSs. O tempo de síntese padrão foi 10 minutos e a temperatura de síntese foi de 900°C. Como gás carregador e de purga foi utilizado argônio (AGA, 99,995%). Hidrogênio (AGA 99,99%) foi usado para reduzir o óxido metálico, ou seja, reduzir o óxido de Ferro em Fe metálico. A utilização do hidrogênio tem como função não apenas reduzir o óxido metálico, mas também, melhorar a molhabilidade das partículas do catalisador [104].

Considerando que o precursor de carbono (hexano) era líquido em temperatura ambiente, o vapor de hexano foi injetado no interior do reator através da passagem de uma fração controlada do gás carregador (argônio) utilizando um borbulhador contendo esse precursor. O controle do fluxo dos gases utilizados nas sínteses se deu através de três fluxômetros digitais (Omega Inc.).

A Figura 5.2 e a Figura 5.3 apresentam um desenho esquemático e uma fotografia do reator utilizado, respectivamente.

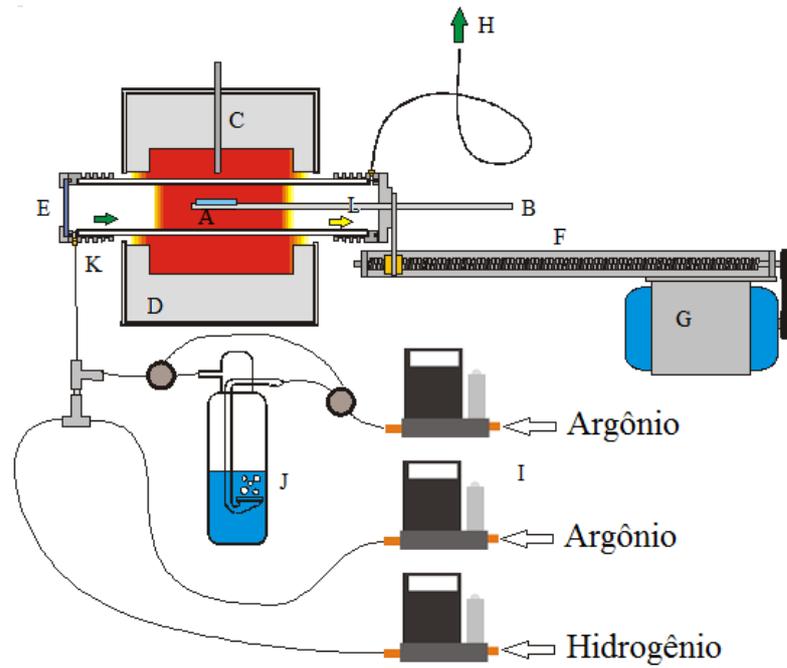


Figura 5.2: Reator de leito horizontal do tipo DQVC: (A) porta amostras, (B) termopar e haste para sustentação do termopar interno, (C) termopar do forno elétrico, (D) forno elétrico, (E) visor de quartzo, (F) mecanismo para remover e inserir a amostra, (G) motor elétrico acionador do mecanismo de inserção/remoção da amostra, (H) exaustão dos gases do forno, (I) controladores digitais de fluxo de gases, (J) borbulhador contendo o hexano líquido, (K) ponto de entrada de gases no reator e (L) área de resfriamento do porta amostra. (Adaptado de [93])

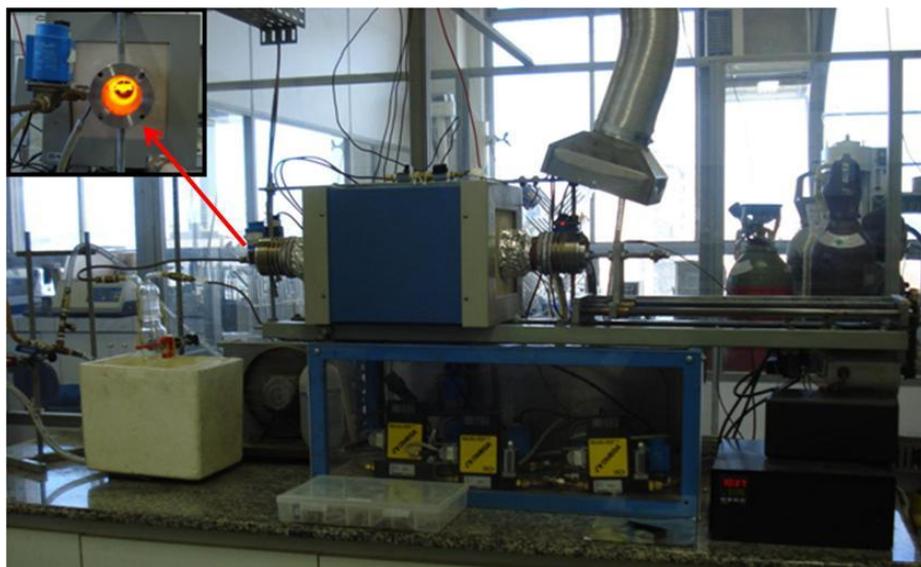


Figura 5.3: Fotografia do reator de leito horizontal do tipo DQVC. No detalhe, o interior do forno quando na temperatura de trabalho.

Como crescidos, os NTCPSs apresentam em sua composição óxido suporte, metais (Fe e Mo) provenientes do catalisador, nanofibras e carbono amorfo. Tendo em vista a remoção do MgO e parte dos catalisadores (abertura dos poros interno), os NTCPSs foram dispersos em uma solução aquosa de ácido clorídrico (38% VETEC), sob agitação magnética, por aproximadamente 1 h [175]. Em seguida, os NTCPSs foram filtrados com auxílio de uma membrana de nitrato de celulose com porosidade 0,45 μm (Sartorius) e lavados com água deionizada várias vezes até atingirem o pH de aproximadamente 5,5. No final de processo, os nanotubos lavados e filtrados foram colocados em uma estufa sob uma temperatura de 100 °C por 24 h.

5.1.1.2 Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas

Os NTCPMs com pureza de 95% (Baytubes[®] C 150 P), também crescidos através do método DQVC [100], foram adquiridos junto a Bayer e utilizados sem purificação prévia.

5.1.1.3 Carvão Ativo

O carvão ativo em pó foi fornecido pela Merck e foram utilizados sem purificação adicional.

5.1.2 Caracterização dos Adsorventes

A microestrutura dos adsorventes (NTCs e CA) foi avaliada usando um microscópio eletrônico de varredura 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. Tendo com objetivo uma análise mais detalhada da morfologia dos NTCs, esses foram avaliados usando um microscópio de transmissão eletrônica Jeol, modelo 2010. A voltagem de aceleração utilizada no TEM foi de 40 a 120 kV e a faixa de magnificação de 500 a 600.000 vezes.

Os NTCPS e NTCPM foram caracterizados por espectrometria Raman. Foi utilizado um espectrômetro Raman modelo LabRam, fabricado pela Horiba Jobin Yvon. As medições de espectroscopia Raman foram realizadas com uma objetiva de 20x usando linha de excitação laser com comprimento de onda de 632,8 nm, com potência de 4 mW. Os espectros foram obtidos com uma resolução de 1 cm^{-1} e varredura de 100 até 3.000 cm^{-1} , para os

NTCPSs e de 100 a 4.000 cm^{-1} , para os NTCPMs. Para cada amostra de NTCs foram mensurados pelo menos cinco pontos e a partir dessas medidas, foram realizadas médias aritméticas desses cinco pontos para construção dos espectros Raman. Todos os espectros foram normalizados para os valores de G' (entre 2610 e 2650 cm^{-1}), pois essa banda independe da concentração de defeitos [176]. A partir do espectro Raman normalizado dos NTCs, a razão entre as intensidades das bandas D e G foram calculadas, determinando o parâmetro adimensional. A banda RBM do espectro Raman dos NTCPSs também foi analisada, tendo como objetivo avaliar a distribuição de diâmetros dos tubos da amostra e determinar a presença ou não de NTCPD. Contudo, foi levado em consideração que esta análise dos diâmetros é limitada, pois apenas os NTCPSs que possuam energias das transições eletrônicas opticamente permitidas próximas à energia de excitação (linha laser) se tornaram visíveis na banda RBM.

As análises de área superficial e porosidade dos adsorventes 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) [177] e os volumes e diâmetros médios de poros foram obtidos usando o método de Barrett, Joyner e Halenda (BJH) [178].

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

Para a determinação do potencial de carga zero (pH_{PZC}) dos adsorventes, foram adicionados 20,00 mL de solução de NaCl 0,050 mol L^{-1} com pH inicial (pH_i) previamente ajustado (o pH_i foi ajustado de 2 a 10 pela adição de 0,1 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 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 uma mesa agitadora, com agitação recíproca, modelo TE-240, produzido pela Tecnal, 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 (pH_f) sobrenadantes foram registrados. O valor de pH_{PZC} é o ponto em que a curva de ΔpH ($\text{pH}_f - \text{pH}_i$) em função do pH_i cruza a linha de zero [179].

5.1.3 Corantes

O corante azo-reativo Vermelho Reativo 194 (Rubi Reativo XLR-3) (CI 18214, $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{N}_7\text{O}_{16}\text{S}_5\text{ClNa}_4$, MM 984,21 g mol^{-1}), chamado aqui de VR-194, foi obtido através da Dynasty Colourants. Tal corante apresenta três grupos sulfônicos e um grupo sulfato-etil-sulfônico, que o tornam solúvel em solução aquosa (ver Figura 4.19 (b)). O corante antraquinona-reativo Azul de Procion MX-R (Azul Reativo 4) (CI 61205, $\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_8\text{S}_2$, 637,44 g mol^{-1}), aqui chamado de AP-4, foi adquirido junto a Sigma-Aldrich (padrão Fluka). Esse corante apresenta dois grupos sulfônicos que o tornam solúvel em água (ver Figura 4.19 (a)). Os grupos sulfônico e sulfato-etil-sulfônico apresentam cargas negativas em soluções altamente ácidas devido aos seus valores pK_a inferiores a zero [180].

5.2 Métodos

5.2.1 Preparação das Soluções Estoque

As soluções estoque foram preparadas pela dissolução dos corantes (VR-194 ou AP-4) precisamente pesados em água deionizada numa concentração de 5.000 mg L^{-1} . A partir das soluções estoques dos corantes, 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 e do AP-4 foram obtidas por diluição serial das soluções estoque. Os ajustes de pH das soluções foram feitas com alíquotas de soluções de HCl e NaOH 0,1 mol L^{-1} , utilizando um pHmetro de Schott Lab 850.

5.2.2 Estudo Cinético de Adsorção

Os estudos cinéticos de adsorção para a avaliação dos adsorventes CA, NTCPSs e NTCPMs na remoção dos corantes sintéticos VR-194 e AP-4 foram realizados colocando 30,0

mg de adsorventes em 19 frascos cilíndricos de polipropileno de alta densidade, com tampa, de 50,0 mL (117 mm de altura e diâmetro de 30 mm). A fim de obter uma granulometria padrão, todos os adsorventes foram moídos, com o auxílio de um pistilo e um almofariz, e peneirados com uma peneira *mesh* 150.

Foram adicionados nos frascos 20,0 mL da solução contendo o corante (VR-194 ou AP-4), com concentração fixa (foram utilizadas duas concentrações: 300,0 e 600,0 mg L⁻¹ para o caso do VR-194 e 800,0 e 1000,0 mg L⁻¹ para o caso do AP-4), que foram agitados em uma mesa agitadora, com agitação recíproca, modelo TE-240, produzido pela Tecnal, a 150 rpm pelo tempo de 2 min a 6 h, nas temperaturas de 298, 303, 308, 313, 318 e 323 K no caso onde foi empregado o VR-194 e na temperatura de 298 K, no caso onde foi empregado o corante AP-4. Posteriormente, foram utilizadas membranas de acetato de celulose, com porosidade de 0,45 µm (Sartorius) para separar os adsorventes das soluções aquosas e alíquotas de 1 a 10 mL dos sobrenadantes foram propriamente retiradas para posteriores leituras. Foram realizados testes prévios a fim de verificar se as membranas de acetato de celulose tinham capacidade de reter os corantes em seus poros, no entanto, essas não possuíam tal capacidade.

A concentração final do corante que permaneceu na solução foi determinada por espectrofotometria visível usando um T90 + espectrofotômetro na região do ultravioleta-visível (UV-VIS) produzido por PG Instruments, equipado com células de quartzo óptico. As medidas de absorvância foram feitas nos comprimentos de onda máximo dos corantes VR-194 e AP-4 em 505 e 594 nm, respectivamente.

A quantidade do corante adsorvido e a porcentagem de remoção de corante pelos adsorventes foram calculadas mediante aplicação das Equações (5.1) e (5.2), respectivamente:

$$q = \frac{(C_o - C_f)}{m} \cdot V \quad (5.1)$$

e

$$\% \text{ Remoção} = 100 \times \frac{(C_o - C_f)}{C_o} \quad (5.2)$$

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

5.2.3 Isotermas de Adsorção

O levantamento das isotermas de equilíbrio dos adsorventes foi realizado em concentrações que variam entre 100,0 e 1000,0 mg L^{-1} a partir de soluções contendo os corantes VR-194 e AP-4. O experimento consistiu em pesar 30,0 mg de adsorvente em 13 frascos cilíndricos de polipropileno de alta densidade, com tampa, de 50,0 mL (117 mm de altura e diâmetro de 30 mm). Foram adicionados 20,0 mL da solução contendo os corantes, nas diferentes concentrações, em cada frasco, permitindo a obtenção simultânea de vários pontos experimentais. Devidamente tampados, os frascos foram colocados em uma mesa agitadora, com agitação recíprocante, modelo TE-240, produzido pela Tecnal, a 150 rpm nas temperaturas de 298, 303, 308, 313, 318 e 323 K, e mantida nestas condições até garantir que foi atingido o equilíbrio termodinâmico (aproximadamente 18 h).

Após o tempo de agitação, os frascos contendo as soluções foram centrifugados a 16.000 rpm por 10 min usando uma centrífuga Herolab UNICEN M. e alíquotas de 1 a 10 mL do sobrenadante foram propriamente retiradas para leituras. As medidas de concentração foram feitas através de espectrofotometria visível usando um T90 + espectrofotômetro UV-VIS produzido por PG Instruments. As medidas de absorvância foram feitas nos comprimentos de onda máximo dos corantes VR-194 e AP-4 em 505 e 594 nm, respectivamente.

5.2.4 Simulação de Efluente Têxtil

Segundo as informações práticas, geralmente, 10% dos corantes reativos e 100% dos auxiliares permanecem nas águas de lavagem e sua composição sofre de 5 a 30 diluições durante as subseqüentes lavagens [179]. Portanto, para simular um efluente contaminado por corantes empregados no tingimento de tecidos, foram pesados 30,0 mg de cada adsorvente em frascos cilíndricos de polipropileno de alta densidade, com tampa, de 50,0 mL (117 mm de altura e diâmetro de 30 mm) e adicionados 20,0 mL de uma solução contendo diversos corantes e seus correspondentes auxiliares químicos (Na_2SO_4 , NaCl , Na_2CO_3 , CH_3COONa ,

CH₃COOH). As soluções aquosas foram preparadas em diferentes valores de pH (pH 2,0 e/ou 5,0). Os frascos foram colocados em uma mesa agitadora, com agitação recíproca, modelo TE-240, produzido pela Tecnal, a 150 rpm na temperatura de 298 K, e mantida nestas condições por 1h. Após o tempo de agitação, os frascos contendo as soluções foram centrifugados a 16.000 rpm por 10 min usando uma centrífuga Herolab UNICEN M. e alíquotas de 1 a 10 mL do sobrenadante foram propriamente retiradas para leituras. As medidas de concentração foram feitas através de espectrofotometria visível usando um T90 + espectrofotômetro UV-VIS produzido por PG Instruments. As medidas de absorvância foram registradas no intervalo entre 350 nm e 800 nm.

5.2.5 Estudos de Dessorção

Para os experimentos de dessorção, 50,0 mg dos adsorventes CA e NTCPM foram colocados em um balão de Erlenmeyer, com volume de 500,0 mL, contendo 200,0 mL da solução com corante VR-194 (concentração de 200,0 mg L⁻¹). Esses balões foram agitados por 1 h. Passado o tempo de agitação, os adsorventes carregados com o corante foram filtrados com o auxílio de uma membrana de acetato de celulose, com porosidade de 0,45 µm (Sertorius). Posteriormente, os adsorventes foram lavados com água deionizada, tendo como objetivo a remoção do corante não adsorvido. Então, os adsorventes carregados foram agitados com 20,0 mL de: *n*-heptano, *n*-propanol, metanol, soluções aquosas de NaOH (1,0-3,0 mol L⁻¹) e mistura de metanol + NaOH (1,0-7,0 mol L⁻¹) por 15-60 min. O corante desorvido dos adsorventes foi separado, utilizando uma membrana de acetato de celulose com porosidade de 0,45 µm (Sertorius), e sua concentração foi estimada por espectrofotometria visível usando um espectrofotômetro T90 + UV-VIS [179].

5.2.6 Avaliação Estatística dos Parâmetros Cinéticos e das Isotermas de Adsorção

Para estabelecer precisão, confiabilidade e reprodutibilidade dos dados coletados, todas as medidas de adsorção em batelada foram realizadas em triplicata. Todos os corantes foram armazenados em frascos de vidro, que foram limpos por imersão em 1,4 mol L⁻¹ HNO₃ por 24 h, lavados cinco vezes com água deionizada, secos e armazenados em um local adequado.

Para a calibração analítica, as soluções padrão com concentrações variando entre 5,00 e 50,0 mg L⁻¹ dos corantes VR-194 e AP-4 foram empregadas, juntamente com um branco de

água padrão com pH ajustado em 2,0. A calibração analítica linear das curvas foram fornecidas pelo *software* UVWin do T90 + espectrofotômetro PG Instruments.

Os modelos cinéticos e de equilíbrio foram ajustados empregando um método não-linear, com interações sucessivas, calculadas pelo método de Levenberg-Marquardt. Também foram calculadas, a partir do *software* Microcal Origin 7.0 interações não-lineares do método Simplex. Além disso, os modelos também foram avaliados pela função de determinação ajustada (R_{ajust}^2), bem como por uma função objetiva (F_{error}) [181], que mede as diferenças entre a quantidade de corante adsorvida, previstas pelos modelos, e as quantidades medidas experimentalmente. As equações de F_{error} (Equação (5.3)) e R_{ajust}^2 (Equação (5.4)) são apresentadas a seguir, respectivamente [181]:

$$F_{error} = \sqrt{\sum_i^n (q_{i,experimental} - q_{modelo})^2 \cdot \left(\frac{1}{n_p - p}\right)} \quad (5.3)$$

e

$$R_{ajust}^2 = \left\{ 1 - \left[1 - \frac{\left(\sum_i^n (q_{i,experimental} - \bar{q}_{i,experimental})^2 - \sum_i^n (q_{i,experimental} - q_{modelo})^2 \right)}{\sum_i^n (q_{i,experimental} - \bar{q}_{i,experimental})^2} \right] \cdot \left(\frac{n_p - 1}{n_p - p}\right) \right\} \quad (5.4)$$

Na Equação (5.3), 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_p é o número de pontos experimentais realizados. Na Equação (5.4), $\bar{q}_{i,experimental}$ representa a media de todos os valores de $q_{i,experimental}$.

Deve ser salientado que as funções objetiva e de determinação ajustada utilizadas neste trabalho levou em consideração o número de parâmetros do modelo (termo p das Equações (5.3) e (5.4)), uma vez que foi relatado na literatura [182] 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 nos cálculos das funções objetiva e de determinação ajustada.

Os modelos que possuïrem menores valores de F_{error} e valores de R_{ajust}^2 mais próximos de 1 são os mais adequados para descrever o comportamento experimental.

5.3 Simulações Computacionais

Abordagens teóricas, em particular modelagens computacionais, são ferramentas fundamentais em Nanociência em geral e, especialmente na área de Nanotecnologia, podem ser diretamente interligadas com resultados experimentais. De fato, poucas áreas da ciência se beneficiam tanto dos cálculos computacionais. Não por acaso, as grandes iniciativas mundiais nesta área sempre enfatizam e fomentam a estreita interação teoria-experimento.

Atualmente, com o avanço de computadores super potentes e o uso de ferramentas de aproximação para cálculos de mecânica quântica, consegue-se realizar simulações com moléculas de até milhares de átomos.

No caso das simulações de sistemas nanométricos, em geral, para se determinar o estado de um sistema e deduzir os valores esperados e as distintas propriedades físico-químicas é necessário conhecer a função de onda do objeto em estudo. Para se obter a função de onda é preciso resolver a equação de Schrödinger, o que leva a equações para sistemas de muitos corpos [183], sendo necessário fazer uso de algumas aproximações, tais como aproximação de Born-Oppenheimer, DFT [184], pseudopotencial [185], supercélula [186] e funções de base [187]. Essas aproximações são utilizadas em diversos códigos computacionais, como no caso do Programa SIESTA (*Spanish initiative for electronic simulations with thousand of atoms*) [187], com o qual são realizados cálculos autoconsistentes para resolver as equações de Kohn-Sham.

Portando, tendo como objetivo o maior entendimento da interação entre os NTCs e as moléculas de corantes, foram realizados estudos conformacionais e das propriedades eletrônicas de um NTCPS (8,0) do tipo *zigzag*, interagindo com uma molécula do corante reativo AP-4 (Figura 5.4), de maneira que alterações nas propriedades estruturais e eletrônicas deste sistema foram observadas. Para isso, foram realizadas simulações utilizando cálculos *ab initio* baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) [184], implementado no código SIESTA [187]. O código SIESTA usa uma Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO)

a fim de resolver as equações de Kohn-Sham de forma autoconsistente. No SIESTA, o alcance dos pseudoorbitais atômicos é regulado através de um parâmetro chamado *energy shift*, sendo que para os sistemas aqui estudados se utilizou o valor de 0,05 eV para tal parâmetro.

Os elétrons do núcleo são representados pelos pseudopotenciais de Troullier-Martins [185], e bases *double- ζ* mais um orbital de polarização (DZP) [187] a fim de expandir os orbitais moleculares.

Para o funcional de troca e correlação, foi adotada a aproximação da densidade local (LDA), conforme estabelecido no esquema de parametrização de Perdew-Zunger [188] construída a partir dos resultados obtidos por Ceperley e Alder [189]. Apesar do fato que o funcional possui uma tendência a superestimar energias de ligação, bem como transferência de carga, esse tem se mostrado adequado para estudar a adsorção de moléculas orgânicas em nanotubos de carbono. Para representar a densidade de carga, um raio de corte de 200 Ry para a integração na rede foi adotada.

Para a realização deste estudo, foi utilizado um NTCPS (8,0) *zigzag* com condições periódicas de contorno, sendo que a supercélula utilizada possui 160 átomos de carbono, correspondendo a um comprimento de 24,26 Å na supercélula. A distância de separação lateral entre os centros dos tubos foi o dobro do comprimento do tubo, para assegurar que não haja interação entre as imagens periódicas. As integrações ao longo da primeira *zona de Brillouin* foram realizadas com 12 *pontos K* de Monkhorst-Pack [190] ao longo do eixo do tubo. As posições de todos os átomos foram relaxadas usando o algoritmo de gradiente conjugado (CG) até que a força residual agindo em cada átomo fosse menor do que 0,05 eV/Å.

As energias de ligação (E_{lig}) entre a molécula e o nanotubo em diferentes configurações foram calculadas usando a correção do erro da superposição de bases (do inglês *Basis Set Superposition Error* - BSSE) [191]. Esta correção é feita através do método de contagem utilizando átomos “fantasma”, como mostra a Equação ((5.5)):

$$E_{lig} = E_T(\text{NTCPS} + X) - E_T(\text{NTCPS} + X^{\text{fantasma}}) - E_T(\text{NTCPS}^{\text{fantasma}} + X) \quad (5.5)$$

onde $X = \text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{O}_8\text{S}_2$ (molécula do corante AP-4), $E_T(\text{NTCPS} + X)$ é a energia total do NTCPS mais a molécula X , $E_T(\text{NTCPS} + X^{\text{fantasma}})$ é a energia total do nanotubo isolado e

$E_T(NTCPS^{fantasma} + X)$ é a energia total da molécula X . O $NTCPS^{fantasma}$ ou $X^{fantasma}$ se refere à base atômica adicional das funções de onda centrada na posição do NTCPS ou da molécula do AP-4, sem nenhum potencial atômico.

Os valores de distância mínima entre a molécula do corante Azul de Procione MX-R e o NTCPS (8,0) foram medidos a partir de um plano tangente ao tubo até o átomo mais próximo da molécula do corante AP-4.

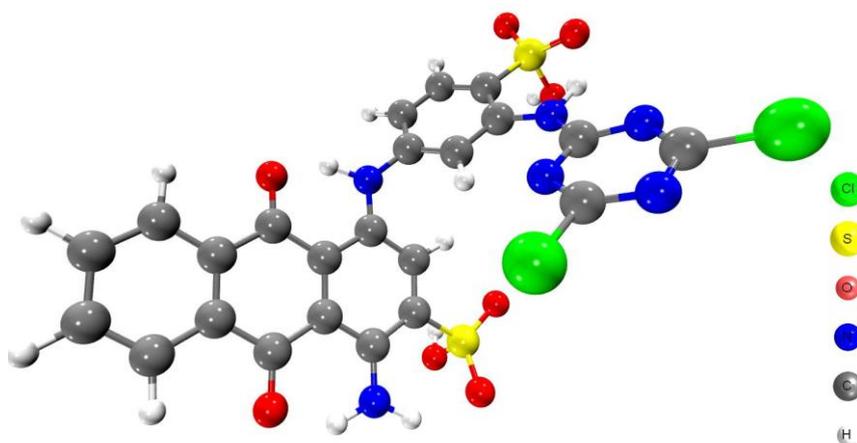


Figura 5.4: Estrutura tridimensional da molécula do corante AP-4 construída a partir do programa gráfico Chemcraft.

A estrutura do AP-4 foi escolhida para as simulações computacionais, em detrimento da estrutura do VR-194, por possuir quantidade menor de átomos (55 a molécula de AP-4 e 78 a de VR-194), o que diminui consideravelmente o custo computacional.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Caracterização dos Adsorventes

As propriedades de textura dos adsorventes NTCPS, NTCPM e CA são apresentadas na Tabela 6.1. Nessa tabela, destaca-se o elevado valor de área superficial do CA, quando comparada a dos NTCs. Por outro lado, o diâmetro médio de poros dos NTCs é relativamente grande, quando comparado ao do CA, o que favorece a maior acomodação das moléculas dos corantes. Portanto, espera-se que os mesoporos dos NTCs possam acomodar um maior número de moléculas de corante, quando comparado ao CA. Também foi observado que os NTCPMs apresentam um diâmetro médio de poros um pouco maior, quando comparado aos NTCPSs. Esse maior parâmetro de textura dos NTCPMs pode ser atribuído aos agregados de poros [84]. No entanto, os NTCPSs possuem maior área superficial específica e também, maior volume total de poros, quando comparado aos NTCPMs.

Tabela 6.1: Propriedades de textura dos adsorventes.

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)
NTCPS	390,1	0,670	6,87
NTCPM comercial	180,9	0,345	7,62
CA comercial	728,7	0,641	3,52

A morfologia dos adsorventes que foram produzidos/adquiridos para este trabalho foi investigada utilizando a técnica de SEM (Figura 6.1). As micrografias apresentadas na Figura 6.1 sugerem que os NTCs poderiam ser expandidos quando imersos em solução aquosa, pois esses adsorventes são formados por feixes de NTCPSs (Figura 6.1 (A)) e por emaranhado de NTCPMs (Figura 6.1(B)) dispersos aleatoriamente [29]. Por outro lado, o CA é um material mais compacto, formado por fragmentos de carbono (Figura 6.1(C)).

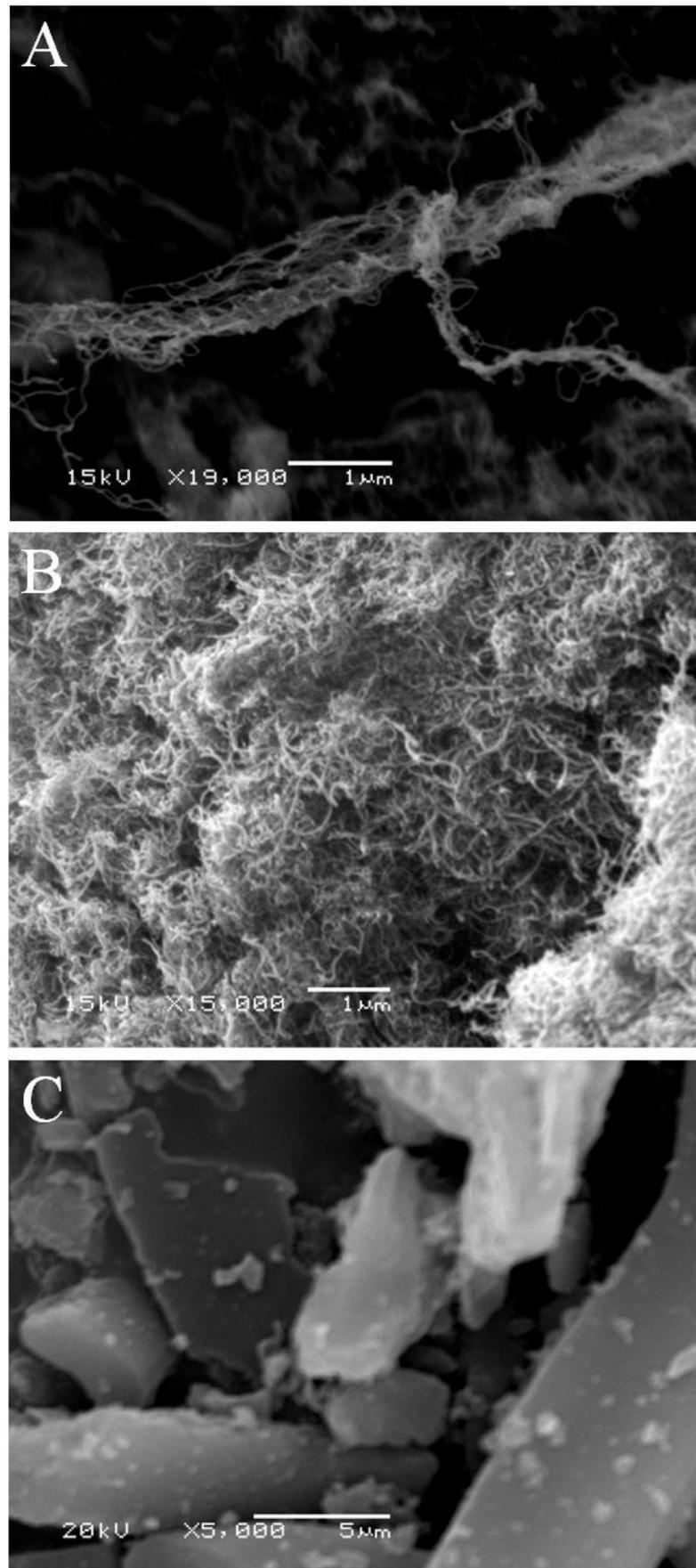


Figura 6.1: Micrografias obtidas por SEM dos (A) NTCPSs produzidos no LACER, (B) NTCPMs comercial e (C) CA comercial.

A Figura 6.2 apresenta micrografias, obtidas através da técnica de TEM, dos NTCs. A Figura 6.2 (A), mostra o aspecto dos NTCPSs obtidos pelo método de DQVC, em que chama a atenção o diminuto diâmetro, entorno de 1,0-2,0 nm, desses nanotubos. A partir da análise da Figura 6.2 (B), é possível verificar a presença de NTCPMs com vários diâmetros distintos (entre 4,0-30,0 nm) e também, a estrutura “tipo bambu” desses NTCPMs. A formação dessa estrutura, com ângulo coniforme ao longo do tubo, é atribuída ao efeito catalítico de gotículas do metal catalisador derretido durante o processo de crescimento dos tubos [192].

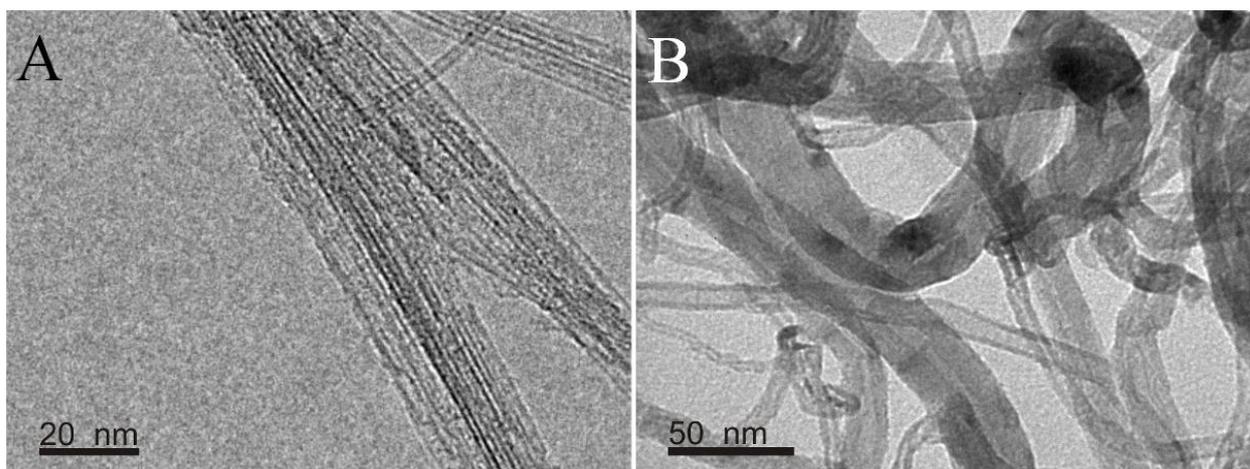


Figura 6.2: Micrografias obtidas por TEM dos (A) NTCPSs produzidos no LACER e (B) NTCPMs comercial.

Os espectros Raman dos NTCPSs crescidos através do método DQVC e dos NTCPMs comercial utilizados no presente trabalho são apresentados, respectivamente, na Figura 6.3 e na Figura 6.4.

Os modos vibracionais RBM dos NTCPSs são observados em baixos números de onda, entre 100 e 300 cm^{-1} (ver detalhe Figura 6.3). Os picos característicos em elevado comprimento de onda como a banda D em 1324,7 cm^{-1} , a banda G em 1584,6 cm^{-1} e a banda G' em 2612,0 cm^{-1} também são identificados. A partir da banda G, verifica-se que os tubos Raman ativos (para a fonte de laser de 632,8 nm) são do tipo semicondutores, pois essa banda possui uma forma estreita [193].

O parâmetro de qualidade foi calculado através da relação das intensidades das bandas D e G, e o valor obtido foi de $I_D/I_G = 0,09$. Esse baixo valor é um indicativo de que os NTCPSs produzidos para o presente estudo possuem um número muito baixo de defeitos em sua estrutura do tipo sp^2 . Além disso, esses NTCPSs são praticamente livres de impurezas

carbonosas hibridizadas em sp^3 , como o carbono amorfo, cascas poliédricas de carbono e nanofibras de carbono e também, do óxido suporte (MgO).

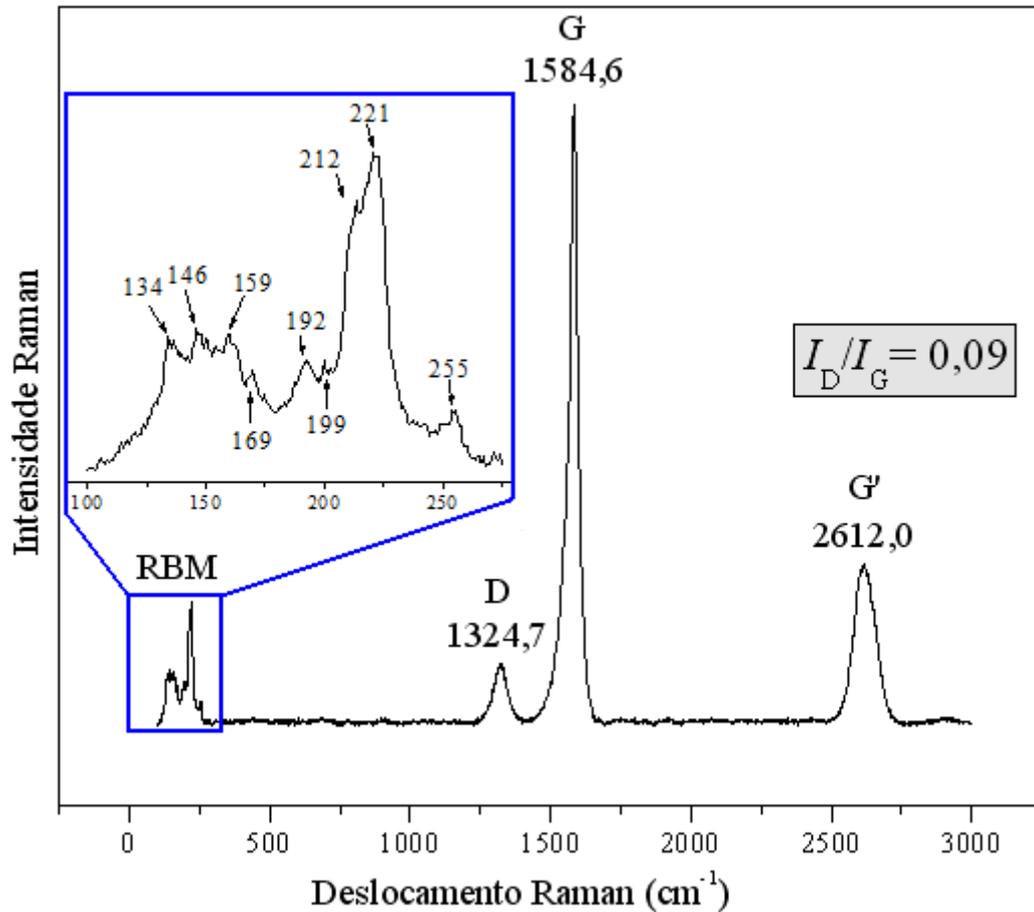


Figura 6.3: Espectrometria Raman da região RBM (detalhe a esquerda) e das bandas D, G e G' do NTCPSs. Fonte de laser: 632,8 nm.

O diâmetro médio dos NTCPSs, foi calculado a partir dos picos da banda RBM (detalhe Figura 6.3), usando a Equação (4.7) proposta por Jorio *et al.* [129], levando em consideração o efeito de deslocamento causado pela interação entre tubos. O diâmetro médio encontrado para a amostra analisada, utilizando o comprimento de onda de 632,8 nm, foi de 1,37 nm. Para identificar prováveis pares de NTCs que constituam NTCPDs, foram primeiramente calculados os diâmetros dos principais picos referentes à linha de excitação de 632,8 nm. Em seguida, verificou-se a existência de tubos com a diferença de 0,7 nm entre os diâmetros calculados (distância de 0,35 nm inter-tubos) [194]. Caso existissem tubos com esses requisitos, tais poderiam possivelmente constituir um NTCPD. No entanto, não foi

encontrado nenhum par de NTC com diferença de diâmetro de 0,7 nm, descartando, assim, a presença de NTCPD na amostra analisada.

A partir da Figura 6.4, verificam-se os picos característicos do espectro Raman dos NTCPMs comercial: a banda D em $1330,0\text{ cm}^{-1}$, a banda G em $1611,3\text{ cm}^{-1}$ e a banda G' em $2646,5\text{ cm}^{-1}$. Para espalhamento Raman, os NTCPMs podem ser considerados como um conjunto de NTCs com diâmetros variando de pequenos a muito grandes [129]. Devido ao grande diâmetro do tubo externo, para um NTCPM típico, a maioria das diferenças características que distinguem espectros Raman de NTC e de grafite não são tão evidentes nos NTCPMs [129]. Os espectros Raman dos NTCPMs (Figura 6.4) diferem dos espectros dos NTCPSS (Figura 6.3) principalmente pela ausência dos modos vibracionais RBM, que não foram percebidos devido ao grande diâmetro dos tubos, o que torna essa região imperceptível [129]. O parâmetro de qualidade obtido para os NTCPMs foi de $I_D/I_G = 1,79$. Esse elevado valor pode ser atribuído a estrutura desordenada do “tipo bambu” desses NTCPMs. Isso coincide com as observações da Figura 6.2 (B). Além da estrutura desordenada do “tipo bambu”, também deve ser levada em consideração a presença de eventuais defeitos na superfície do tubo e a interação entre as camadas de grafeno.

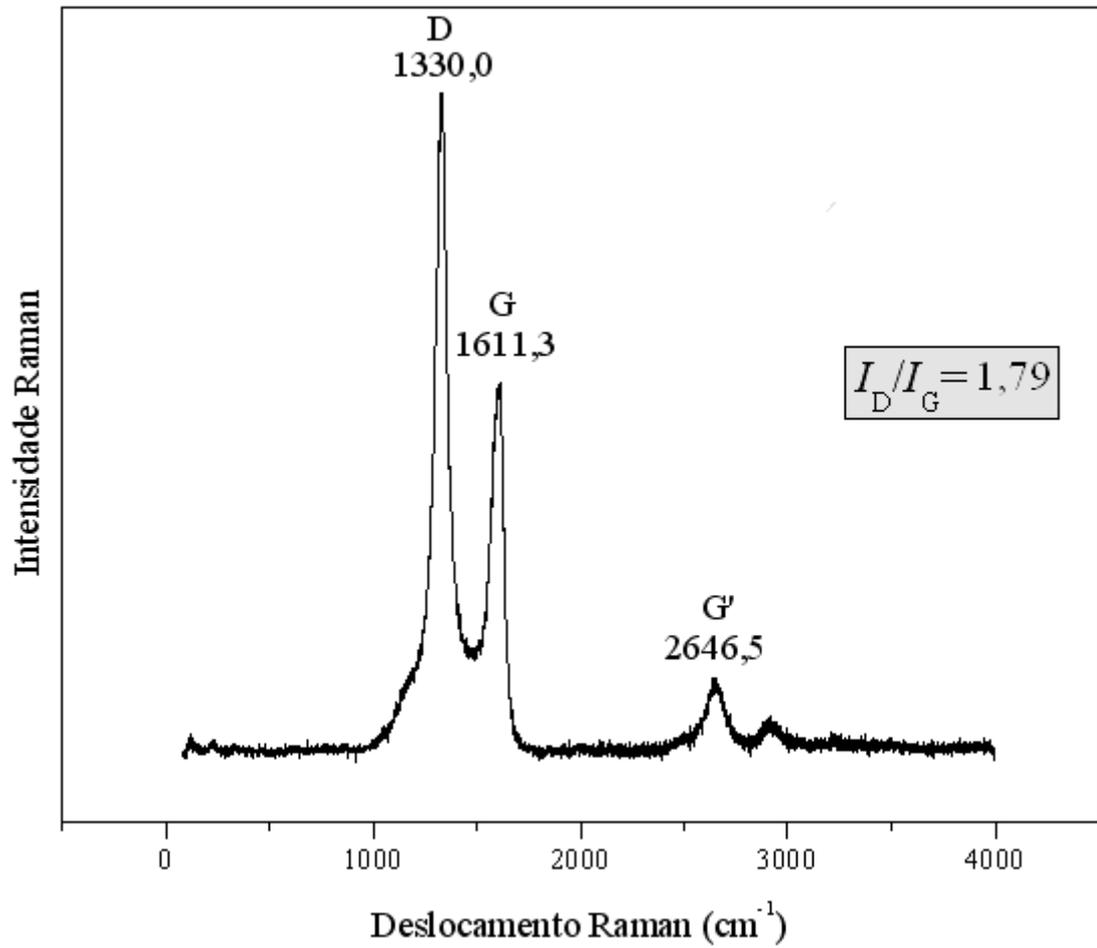


Figura 6.4: Espectrometria Raman das bandas D, G e G' do NTCPMs comercial. Fonte de laser: 632,8 nm.

6.2 Adsorção do Corante VR-194 por NTCPM e CA

Em uma primeira etapa, foram realizados estudos comparativos entre a capacidade de adsorção do corante Vermelho Reativo 194 em NTCPM comercial e o CA, o adsorvente com maior emprego industrial. Foram realizados estudos comparativos cinéticos e de equilíbrio entre os dois adsorventes.

Inicialmente, tendo como objetivo verificar os grupos presentes nas superfícies dos adsorventes e também, identificar os possíveis grupos responsáveis pela adsorção do corante VR-194, foi realizada nos adsorventes, NTCPM e CA antes da adsorção e carregados com o corante VR-194 (NTCPM + VR-194) após a adsorção, espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (Figura 6.5).

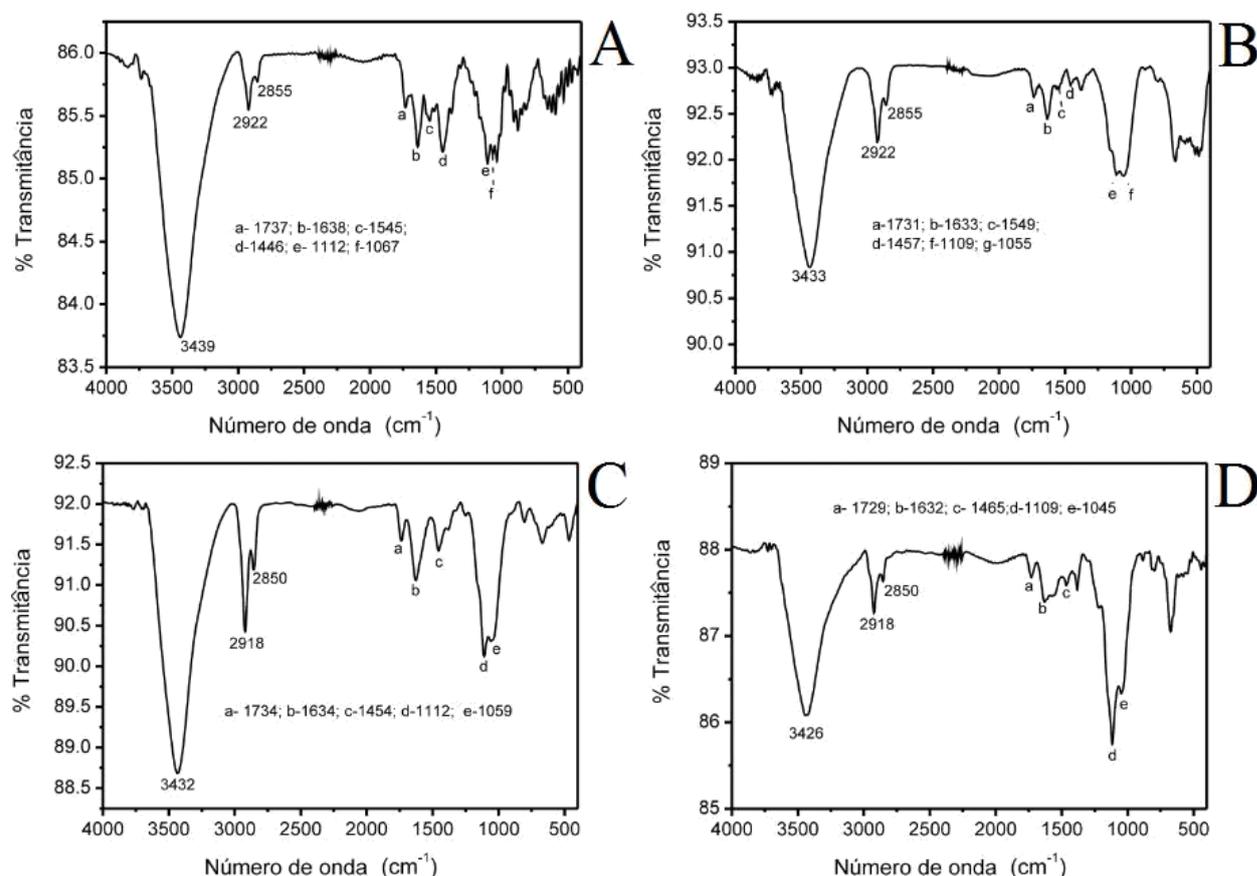


Figura 6.5: Espectros vibracionais FTIR do adsorventes: (A) NTCPM; (B) NTCPM + VR-194, (C) CA; (D) CA+ VR-194.

Como relatado na literatura para o CA [195], 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 FTIR são deslocadas para números de onda mais elevados [195].

As imagens (A) e (B) da Figura 6.5 mostram os espectros vibracionais FTIR 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 cm^{-1} são atribuídas às ligações O-H (estiramento), antes e depois da interação, respectivamente [195,196], que indica que esse grupo desempenha um importante papel na adsorção do corante VR-194. As duas bandas em 2922 e 2855 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico de grupo CH_2 , respectivamente [195,196], 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 cm^{-1} , antes e após a adsorção, respectivamente, são atribuídos aos grupos carbonila do ácido carboxílico [195,196]. Bandas agudas e intensas observadas em 1638 e 1633 cm^{-1} , antes e após a adsorção, respectivamente, são atribuídas ao estiramento assimétrico de grupos carboxilato [196]. As bandas em 1545 e 1446 cm^{-1} apresentadas sobre os NTCPMs foram atribuídas aos modos dos anéis aromáticos [196], deslocaram-se para números de onda maiores (1549 e 1457 cm^{-1} , respectivamente), e também, a intensidade relativa dessas bandas foi notavelmente diminuída após a adsorção do corante VR-194. Estas mudanças das bandas FTIR após a adsorção do corante (Figura 6.5(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 [195], além das interações com outros grupos funcionais (OH, COOH). Adicionalmente, as fortes bandas verificadas em 1112-1067 cm^{-1} e 1109-1055 cm^{-1} antes e depois de adsorção, respectivamente, confirmaram a presença de ligação C-O (Figura 6.5((B)) [195,196], reforçando a interação do corante com os grupos carboxilato. Com base nas bandas do FTIR, pode-se concluir que a adsorção do corante VR-194 pelo NTCPM ocorre principalmente pela ação dos grupos OH, COOH e os anéis aromáticos. Vale salientar que a presença dos grupos OH e COOH na superfície do NTPCM se devem, provavelmente, ao tipo de purificação utilizado na obtenção desses [100].

Os espectros vibracionais do CA puro e carregado com o corante VR-194 (CA + VR-194) apresentaram bandas de absorção em 3432 e 3426 cm^{-1} , que são atribuídas às ligações O-H (estiramento), antes (Figura 6.5 (C)) e depois de adsorção (Figura 6.5(D)), respectivamente [196], indicando que esse grupo exerce um papel importante na adsorção do corante VR-194. As bandas em 2918 e 2850 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico,

respectivamente, de grupo CH_2 [195,196], 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 $1734\text{-}1729\text{ cm}^{-1}$ atribuídas aos grupos carbonila do ácido carboxílico [195,196]. Bandas agudas em 1634 e 1632 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 6.5(D)). Portanto, o mecanismo de interação do corante VR-194 com o carvão ativo deve ocorrer. A banda a 1454 cm^{-1} , atribuída aos grupamentos $\text{C}=\text{C}$ dos anéis aromáticos [196], é deslocada para números de onda mais altos (1465 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 [195], como foi observado para os NTCPMs. Além disso, as fortes bandas nos intervalos $1112\text{-}1059$ e $1109\text{-}1045\text{ cm}^{-1}$, antes e depois de adsorção, respectivamente, confirmaram a presença de ligação C-O (Figura 6.5(D)) [195,196], reforçando a interação do corante VR-194 com os grupos carboxilatos presente no adsorvente CA.

Pelos resultados apresentados na Figura 6.5, 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.

6.2.1 Efeitos da Acidez na Adsorção do Corante VR-194

Os efeitos do pH inicial sobre a porcentagem de remoção do corante VR-194 usando NTCPM e CA como adsorventes foram avaliados dentro da faixa de pH variando de 2,0 até 10,0, conforme mostra a Figura 6.6.

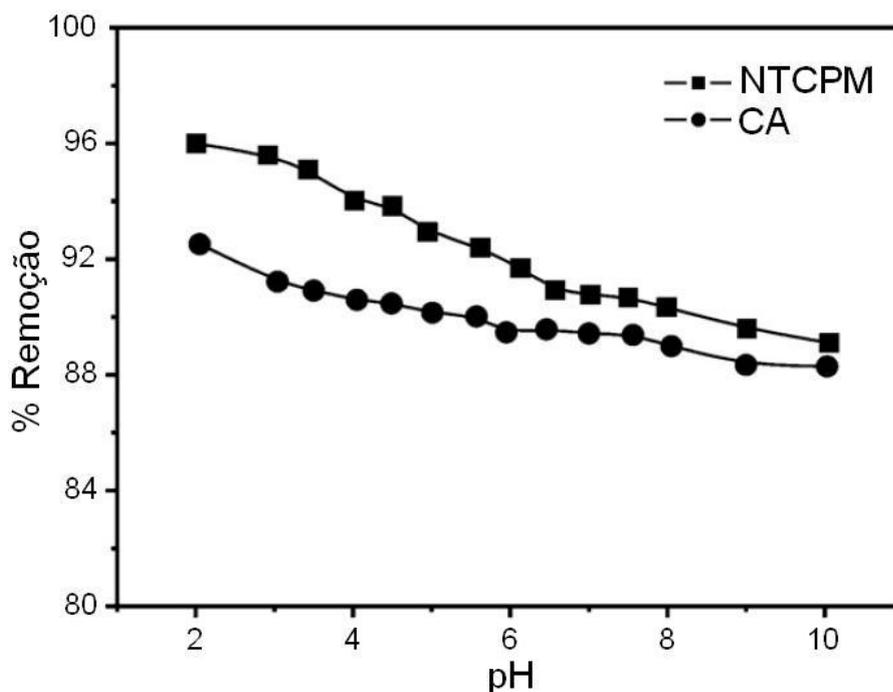


Figura 6.6: Efeito do pH na adsorção do corante VR-194 por NTCPM e CA. Condições: C_0 350,0 mg L⁻¹ de solução de corante, massa de adsorvente de 30,0 mg e temperatura de 298 K.

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. O corante VR-194 dissolvido em solução aquosa é negativamente carregado, pois esse possui três grupos sulfônicos e um grupo sulfato-etil-sulfônico [180]. 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 [179]. Este comportamento explica a alta capacidade de adsorção do corante VR-194 por ambos adsorventes (NTCPM e CA) abaixo do pH_{PZC} . 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. Vale salientar que os efluentes industriais possuem, geralmente, pH alcalino [179].

6.2.2 Estudos Cinéticos de Adsorção do Corante VR-194

Para descrever a adsorção do corante reativo VR-194 nos adsorventes NTCPM e CA, foram testados os modelos cinéticos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e ordem fracionária de Avrami, como mostra a Figura 6.7.

É importante ressaltar que as concentrações iniciais do VR-194 empregadas durante este estudo foram relativamente altas ($300,0$ e $600,0$ mg L^{-1}) quando comparadas a outros estudos relatados na literatura [179,197,198]. 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^{-1} .

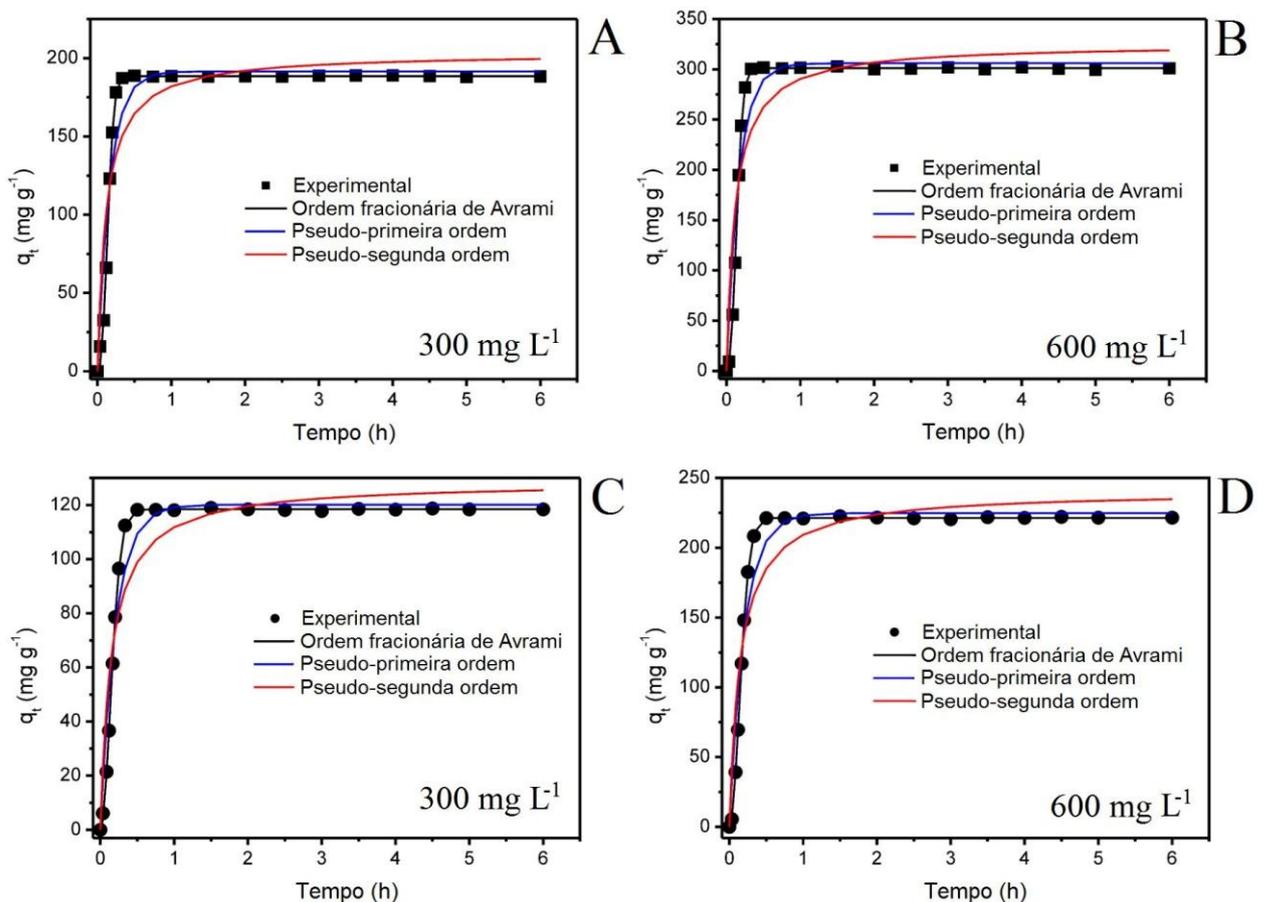


Figura 6.7: Curvas de cinéticas de adsorção do corante VR-194 a 298 K em (A, B) NTCPM e (C,D) CA: (A) e (C) C_o 300 mg L^{-1} ; (B) e (D) C_o 600 mg L^{-1} . Condições: pH 2,0 e massa de adsorvente $30,0$ mg.

Os parâmetros cinéticos, dos modelos empregados nesse estudo, para remoção do corante VR-194 empregando NTCPM e CA como adsorventes são apresentados na Tabela 6.2 e na Tabela 6.3, respectivamente.

Tabela 6.2: 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
300 mg L⁻¹						
Ordem Fracionária						
k_{AV} (h ⁻¹)	188,4	205,1	224,9	240,4	259,7	285,5
q_e (mg g ⁻¹)	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 ⁻¹ h ⁻¹)	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
Pseudo-primeira ordem						
k_f (h ⁻¹)	22,91	20,35	15,8	14,58	14,17	12,95
q_e (mg g ⁻¹)	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
Pseudo-segunda ordem						
k_s (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	1,554	0,9814	0,4157	0,325	0,2901	0,23
q_e (mg g ⁻¹)	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
600 mg L⁻¹						
Ordem Fracionária						
k_{AV} (h ⁻¹)	176,2	199,8	214,5	239,8	260,2	285,4
q_e (mg g ⁻¹)	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 ⁻¹ h ⁻¹)	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
Pseudo-primeira ordem						
k_f (h ⁻¹)	22,38	20,96	15,79	14,57	14,15	12,98
q_e (mg g ⁻¹)	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
Pseudo-segunda ordem						
k_s (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	0,904	0,7001	0,2672	0,2125	0,1894	0,1512
q_e (mg g ⁻¹)	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 6.3: 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
300 mg L⁻¹						
Ordem Fracionária						
k_{AV} (h ⁻¹)	13,49	15,31	17,65	20,6	24,24	28,01
q_e (mg g ⁻¹)	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 ⁻¹ h ⁻¹)	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
Pseudo-primeira ordem						
k_f (h ⁻¹)	19,79	19,78	19,93	19,76	19,7	19,55
q_e (mg g ⁻¹)	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
Pseudo-segunda ordem						
k_s (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	1,806	1,753	1,766	1,662	1,604	1,504
q_e (mg g ⁻¹)	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
600 mg L⁻¹						
Ordem Fracionária						
k_{AV} (h ⁻¹)	12,55	14,63	17,47	20,81	24,7	29,29
q_e (mg g ⁻¹)	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 ⁻¹ h ⁻¹)	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
Pseudo-primeira ordem						
k_f (h ⁻¹)	19,8	19,81	19,19	19,25	19,31	19,36
q_e (mg g ⁻¹)	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
Pseudo-segunda ordem						
k_s (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	0,9693	0,9502	0,7787	0,7731	0,7638	0,7598
q_e (mg g ⁻¹)	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

Segundo os dados expostos na Tabela 6.2 e na Tabela 6.3, o modelo de Avrami foi o que proporcionou o melhor ajuste de dados, apresentando o menor valor para F_{error} e mais próximo de 1 para R^2_{ajust} , para as duas concentrações de VR-194 com ambos adsorventes. Os modelos cinéticos de pseudo-primeira e 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 a F_{error} , menor será a diferença do valor de q_e calculado pelo modelo e do q_e medido experimentalmente [199]. Além disso, apenas o modelo de ordem fracionária mostrou um aumento na constante cinética de Avrami (k_{AV}) com o aumento da temperatura de 298 K até 323 K (Tabela 6.2 e Tabela 6.3). 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 em 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 velocidade de Avrami pode ser expressa como uma função da temperatura pela relação de Arrhenius usando a Equação (4.28). 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⁻¹ (ver Figura 6.8 (A) e (B)) para as concentrações iniciais de 300 e 600 mg L⁻¹, respectivamente. Para a adsorção do corante VR-194 pelo CA, os valores de E_a encontrados foram 23,3 e 21,5 kJ mol⁻¹, para concentrações iniciais de 300 e 600 mg L⁻¹, respectivamente (ver Figura 6.8 (C) e (D)). 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.

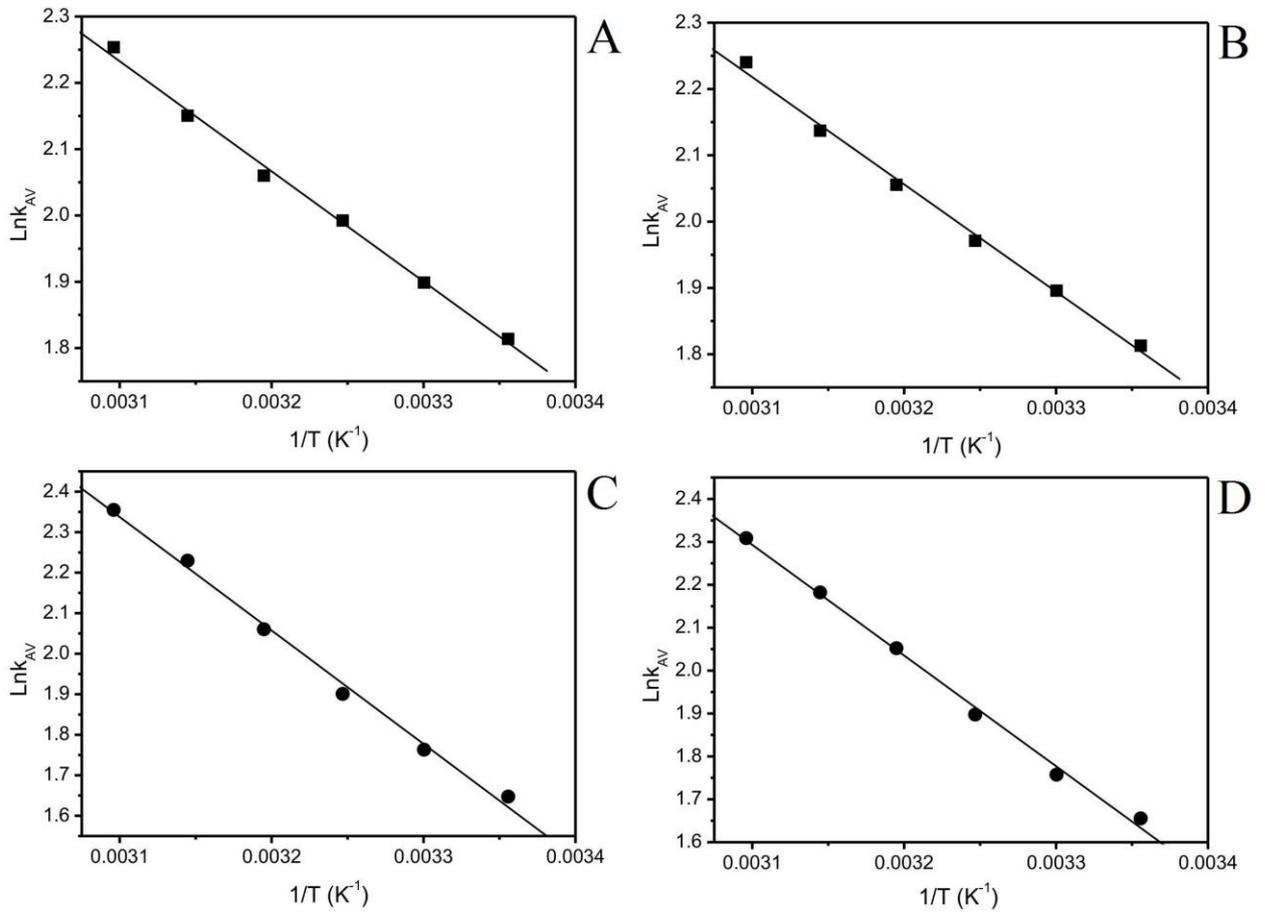


Figura 6.8: Gráfico de Arrhenius para a corante VR-194 em (A, B) NTCPM e (C,D) CA: (A) e (C) C_o 300 mg L⁻¹; (B) e (D) C_o 600 mg L⁻¹.

6.2.3 Estudos de Equilíbrio e Mecanismo de Adsorção do Corante VR-194

Para este caso, foram testados os modelos de isoterma de Freundlich [152], de Langmuir [153] e de Liu [154], como pode ser verificado na Figura 6.9 para o NTCPM e na Figura 6.10 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 5.2.3.

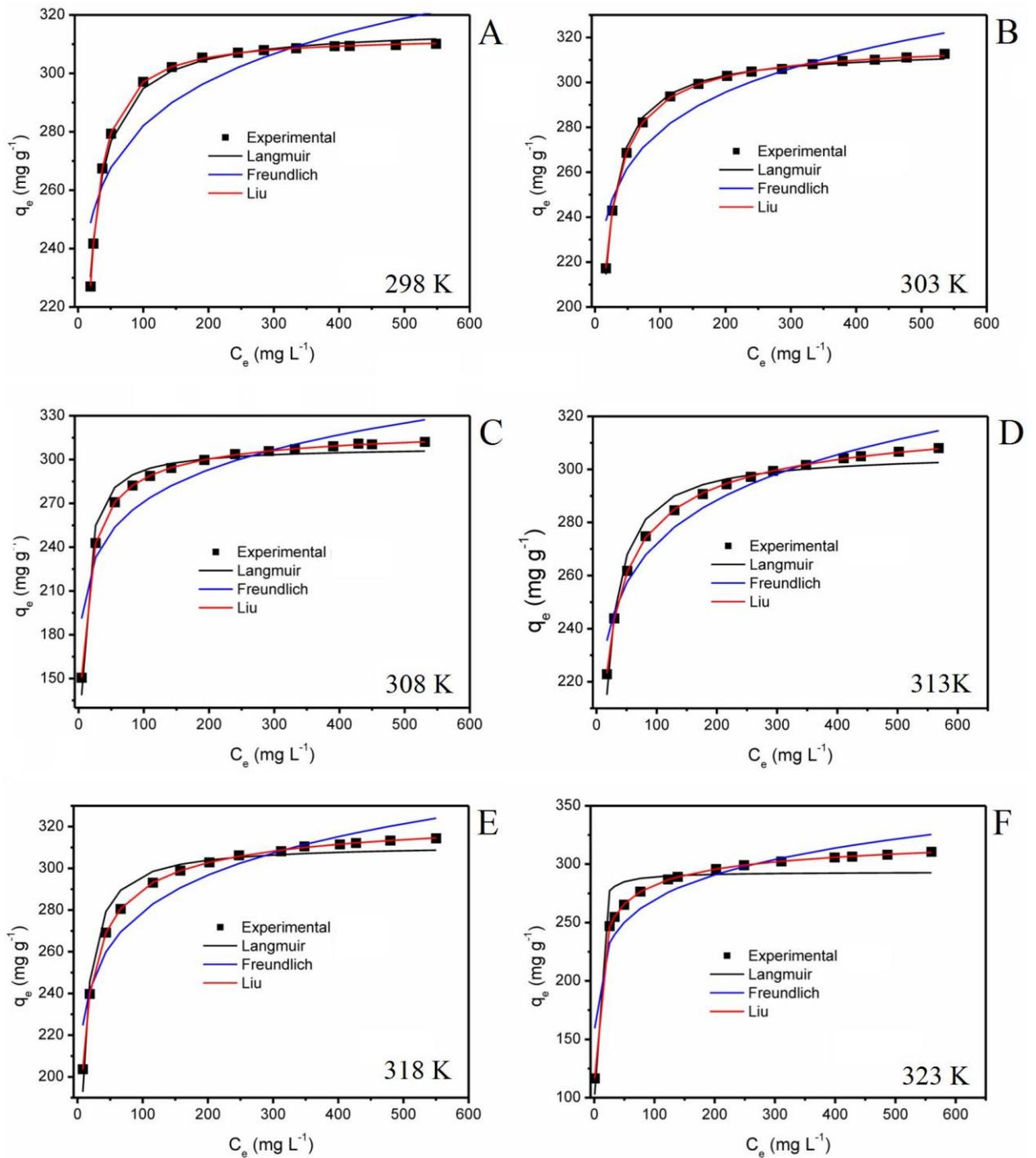


Figura 6.9: Isotermas de adsorção para remoção de VR-194 empregando NTCPM. (A) $T = 298$ K, (B) $T = 303$ K, (C) $T = 308$ K, (D) $T = 313$ K, (E) $T = 318$ K e (F) $T = 323$ K.

Condições: pH 2,0, massa de adsorvente 30,0 mg e 1 h de tempo de contato.

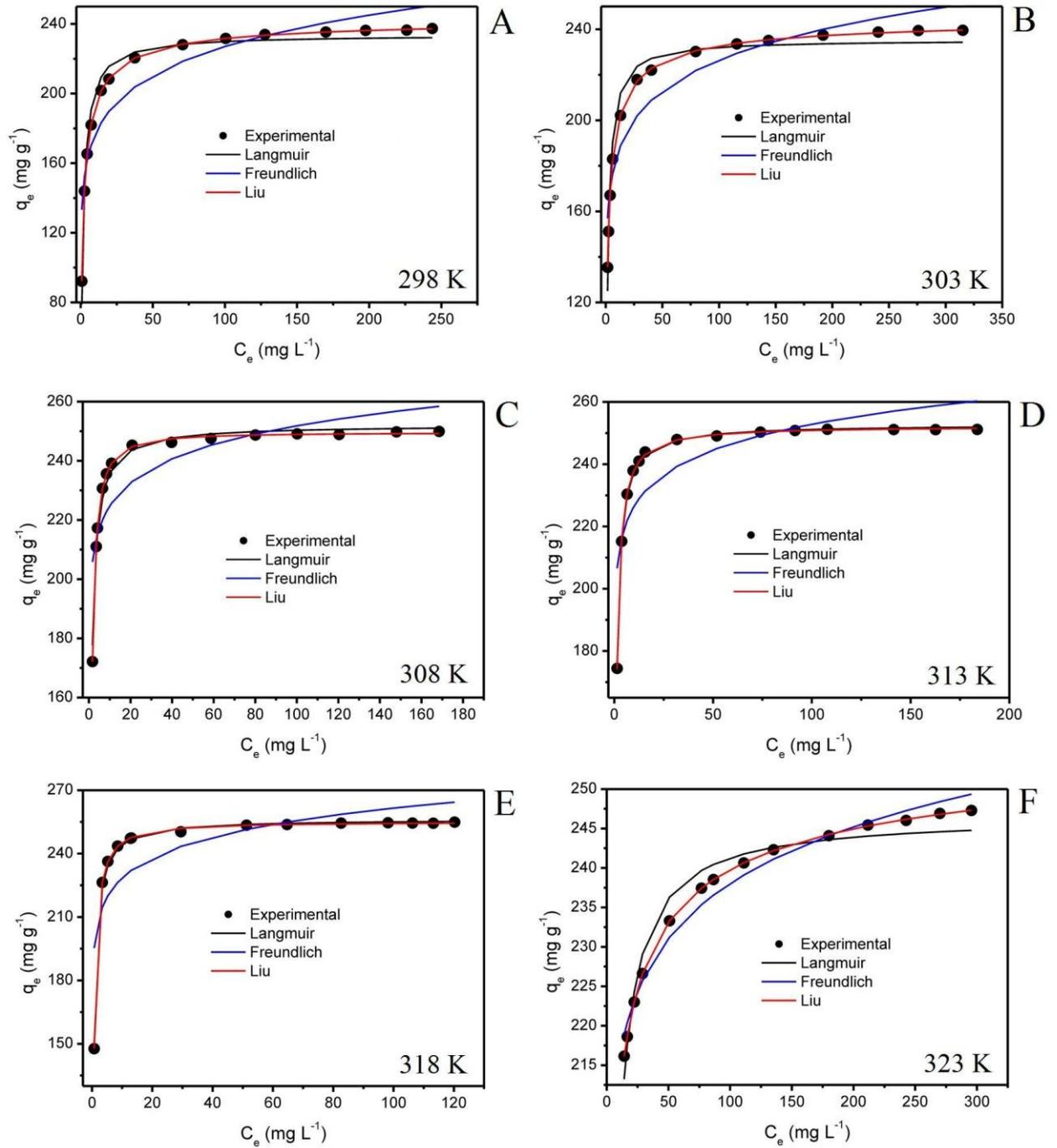


Figura 6.10: Isothermas de adsorção para remoção de VR-194 empregando CA. (A) T = 298 K, (B) T = 303 K, (C) T = 308 K, (D) T = 313 K, (E) T = 318 K e (F) T = 323 K. Condições: pH 2,0, massa de adsorvente 30,0 mg e 1 h de tempo de contato.

Com base na função F_{error} (Tabela 6.4 e Tabela 6.5), 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} , o

que significa que o q_e ajustado pelo modelo foi bem aproximado ao q_e medido experimentalmente.

Tabela 6.4: Parâmetros das isotermas de adsorção do VR-194 empregando NTCPM. Condições: pH 2,0, massa de adsorvente 30,0 mg e 1 h de tempo de contato.

	298 K	303 K	308 K	313 K	318 K	323 K
Liu						
Q_{max} (mg g ⁻¹)	312,3	319,2	325,1	327,8	330,0	335,7
K_g (L mg ⁻¹)	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
Langmuir						
Q_{max} (mg g ⁻¹)	315,8	314,9	308,9	306,5	311,5	293,4
K_L (L mg ⁻¹)	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
Freudlich						
K_F ((mg g ⁻¹ .(mg L ⁻¹) ^{-1/n_F})	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 6.5: Parâmetros das isotermas de adsorção do VR-194 empregando CA. Condições: pH 2,0, massa de adsorvente 30,0 mg e 1 h de tempo de contato.

	298 K	303 K	308 K	313 K	318 K	323 K
Liu						
Q_{max} (mg g ⁻¹)	243,9	246,5	249,6	252,2	255,1	260,7
K_g (L mg ⁻¹)	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
Langmuir						
Q_{max} (mg g ⁻¹)	233,6	235,36	252,0	252,7	256,2	246,6
K_L (L mg ⁻¹)	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
Freudlich						
K_F ((mg g ⁻¹ .(mg L ⁻¹) ^{-1/n_F})	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

Conforme mostra a Tabela 6.4 e a Tabela 6.5, 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.

A quantidade máxima de adsorção do VR-194 pelos adsorventes NTCPM e CA foram 335,7 e 260,7 mg g⁻¹, respectivamente, a 323 K. Estes valores indicam que estes adsorventes são muito bons para a remoção do corante VR-194 de soluções aquosas, desde que o pH da solução seja ácido.

Conhecendo a dificuldade em comparar a capacidade de adsorção de corantes por diferentes adsorventes, visto que os corantes relatados na literatura são dados como corantes comerciais, e também, considerando que um mesmo corante pode apresentar diferentes nomes comerciais, dependendo do seu fabricante, a Tabela 6.6 apresentada uma comparação das capacidades de adsorção de corantes por diferentes adsorventes [16,179,195,197,198,200,201, 202,203,204,205,206,207,208].

Com base na Tabela 6.6, verifica-se que tanto o NTCPM quanto o CA apresentam boa capacidade de adsorção quando comparada aos demais adsorventes dispostos na literatura.

Tabela 6.6: Comparação da capacidade máxima de adsorção de corantes utilizando diferentes adsorventes. Os valores foram obtidos nas melhores condições experimentais de cada trabalho.

Adsorvente	Corante adsorvido	Q_{max} (mg g⁻¹)	Ref.
Casca de Pinhão	Vermelho Reativo 194	20,8	200
Casca de Pinhão	Azul de Metileno	252,0	198
3-trimethoxysilyl-propylurea grafted on octosilicate Na-RUB-18	Preto Reativo 5	76,8	197
CA preparado com Casca de Pinhão	Vermelho Reativo 120	275,0	179
CA preparado com Casca de Pinhão	Verde Básico 1	219,0	201
Keniaíta organofuncionalizada	Laranja Brilhante 3R	70,7	202
Sílica gel	Amarelo Direto 4	57,3	203
NTCPM	Vermelho do Congo	140,1	16
NTCPM	Verde Reativo HE4BD	151,9	16
NTCPM	Ouro Amarelo MR (Amarelo Reativo MR)	141,6	16
Casca de Cupuaçu	Vermelho Reativo 194	64,1	204
Casca de Cupuaçu	Azul Direto 53	37,5	204
CA preparado com Casca de Pinhão	Preto de Remazol B (Preto Reativo)	74,6	195
Magadeíta Acidificada	Azul de Metileno	174,0	205
Lignina complexada com Fe	Vermelho Brilhante 2BE	73,6	206
Nanotubos de haloisita de argila mineral	Vermelho do Congo	200,0	207
Grânulos de Hidrogel de Quitosana revestidos com NTCPM	Violeta de Metila	113,6	208
CA	Vermelho Reativo 194	260,7	*
NTCPM	Vermelho Reativo 194	335,7	*

* Valores obtidos no presente trabalho.

Deve-se ressaltar que a quantidade máxima adsorvida do corante VR-194 pelo NTCPM foi 28,8% superior ao valor obtido pelo CA. As características de textura dos NTCPMs, discutidas na Seção 6.1 explicam essa diferença. O comprimento máximo da diagonal do corante VR-194 é de 2,05 nm (ver Figura 6.11). 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 mesoporo do NTCPM pode acomodar até três moléculas de VR-194 enquanto o CA pode acomodar apenas uma.

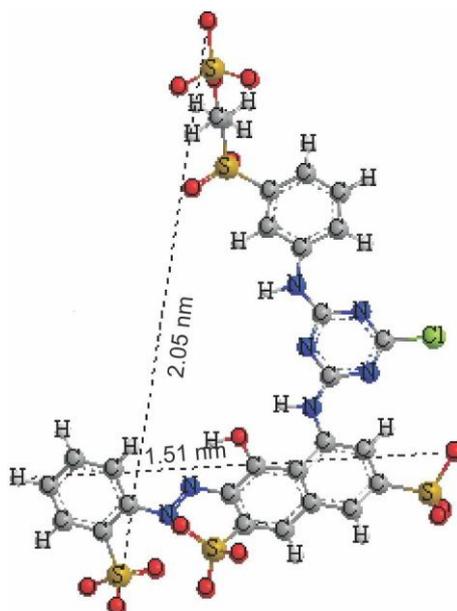
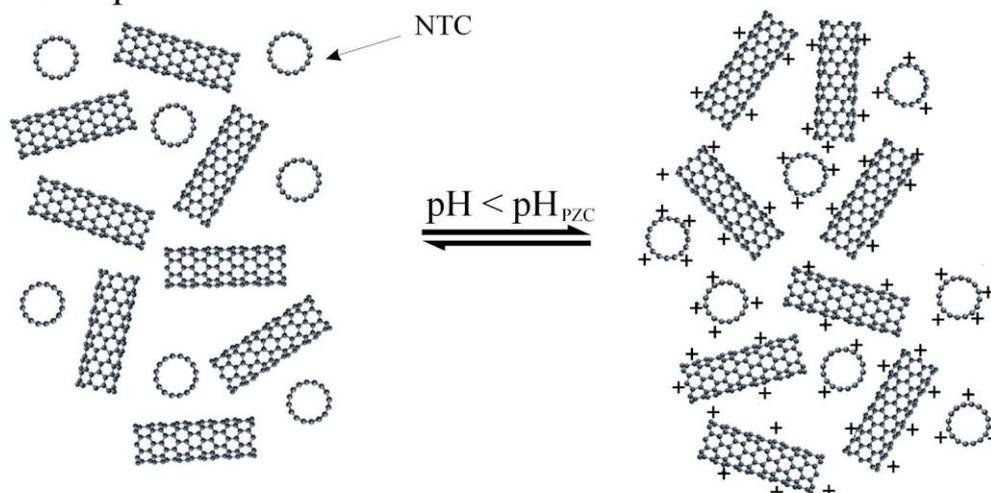


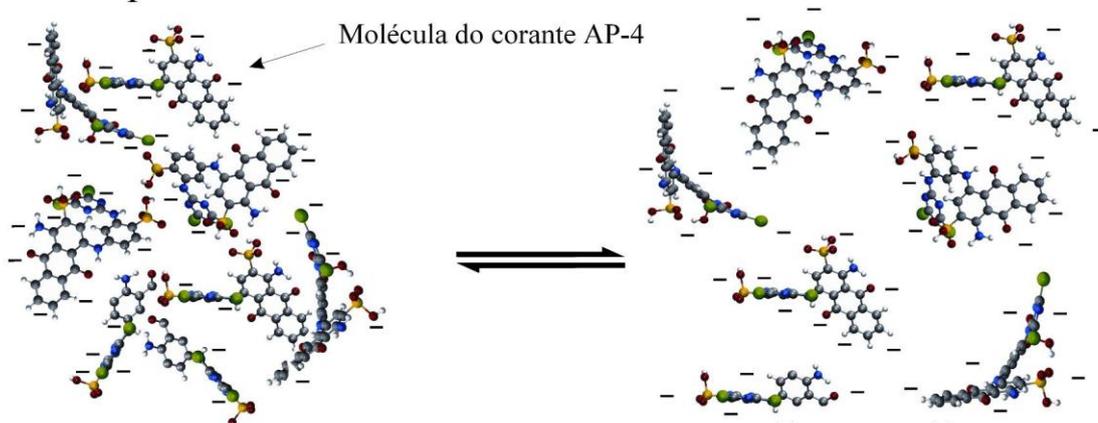
Figura 6.11: Fórmula estrutural tridimensional do VR-194. As dimensões da molécula foram calculadas utilizando o *software* ACD/LABS versão 10.0.

Um mecanismo de adsorção do corante VR-194 pelo NTCPM é proposto na Figura 6.12. Na primeira etapa, os NTCPMs estão imersos em uma solução com $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ ($\text{pH} 2,0$), sendo os grupos funcionais OH e carboxilatos (ver Figura 6.5), os grupos presentes no adsorvente protonado. Esta etapa é rápida. Na segunda etapa ocorre a separação dos aglomerados de corantes em solução aquosa. As moléculas dos corantes estão em um estado organizado na solução aquosa, além de estarem hidratadas [204]. Esta auto-associação do corante em solução aquosa deve ser dissociada antes da adsorção. Além disso, as moléculas do corante devem ser desidratadas antes de serem adsorvidas. Para o corante VR-194, esta etapa é relativamente rápida. Na terceira etapa ocorre a atração eletrostática entre as moléculas do corante carregadas negativamente e a superfície dos NTCPMs carregadas positivamente em $\text{pH} 2,0$. Esse último passo deve ser a etapa de taxa controlada.

Primeira etapa



Segunda etapa



Terceira etapa

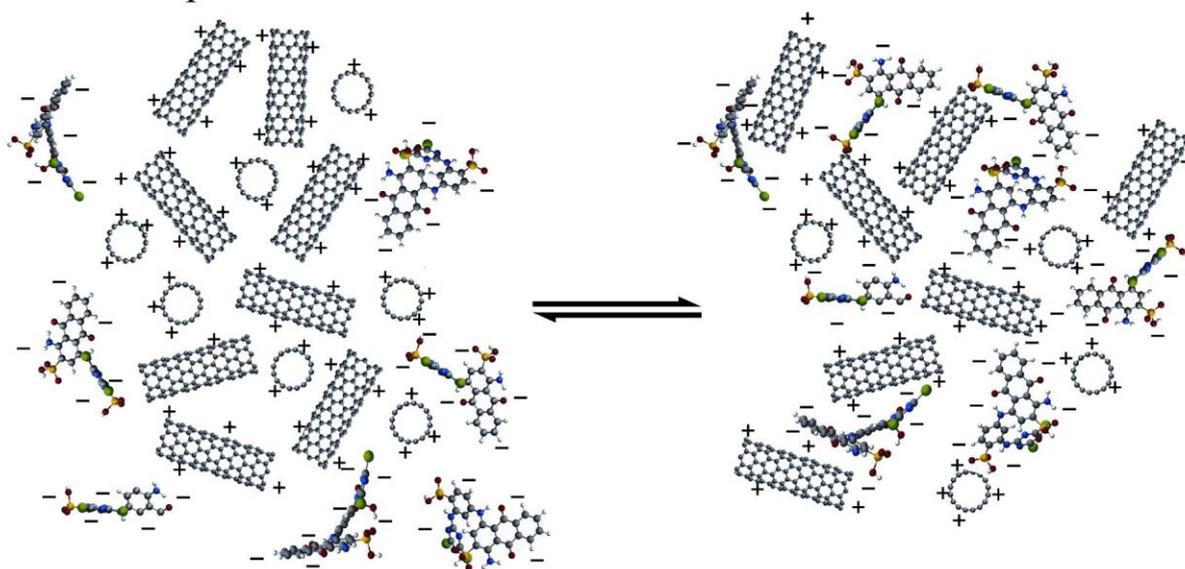


Figura 6.12: Mecanismo de adsorção do corante VR-194 por NTCs.

6.2.3.1 Estudos Termodinâmicos de Adsorção do Corante VR-194

Os parâmetros termodinâmicos relacionados com o processo de adsorção do corante VR-194 pelos adsorventes NTCPM e CA, isto é, energia livre de Gibbs (ΔG°), variação de entalpia (ΔH°) e variação de entropia (ΔS°), foram determinados a partir das Equações (4.32), (4.33) e (4.34).

Na literatura, tem sido relatado diferentes constantes de equilíbrio de adsorção (K) obtidas a partir de diferentes modelos isotérmicos [179,199,201,203,204]. Os parâmetros termodinâmicos de adsorção podem ser estimados a partir dos K_g (constante de equilíbrio de adsorção de Liu), como relatado na literatura [179,199,201,203,204]. Como visto anteriormente, os valores de ΔH° e ΔS° podem ser calculados a partir da inclinação e da interceptação, respectivamente, da reta da relação $\ln(K)$ versus $1/T$ (Equação (4.34)). Os resultados termodinâmicos da adsorção do corante VR-194 pelos adsorventes NTCPM e CA são apresentados na Tabela 6.7. Foram considerados somente os valores da constante de equilíbrio de Liu (modelo que melhor se adaptou aos dados experimentais), na faixa de temperatura de 298 K até 323 K.

Tabela 6.7: Parâmetros termodinâmicos da adsorção do corante VR-194 com os adsorventes NTCPM e CA.

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

Os valores de R_{ajust}^2 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 [32], o que reforça o mecanismo sugerido na Figura 6.12.

Os valores negativos de ΔG° indicaram que a adsorção do corante reativo VR-194 pelos adsorventes foi espontânea e favorável para todas as temperaturas estudadas. Os valores positivos de ΔS° confirmam a preferência das moléculas do VR-194 pela superfície dos adsorventes e sugerem a possibilidade de algumas mudanças estruturais ou acomodações no complexo de adsorção carbono-corante [209]. Além disso, os parâmetros também são coerentes com a desidratação da molécula do corante antes da sua adsorção à superfície do adsorvente e a liberação das moléculas de água para a solução, como salientado no mecanismo sugerido (Figura 6.12). O aumento no valor de K_g com aumento da temperatura indicam que processo de adsorção do corante VR-194 pelos adsorventes NTCPM e CA é de natureza endotérmica [171].

O aumento da capacidade de adsorção dos adsorventes com o aumento da temperatura 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 [209].

6.2.4 Tratamento do Efluente Sintético Utilizando NTCPM e CA

A fim de verificar a eficiência dos adsorventes NTCPM e CA, como adsorventes para a remoção de corantes de efluentes têxteis, foram preparados soluções sintéticas, em diferentes pHs (2,0 e 5,0), contendo quatro corantes reativos além do corante VR-194. As concentrações dos corantes e dos auxiliares químicos selecionados para simulação da água do banho de lavagem (efluente sintético) são apresentadas na Tabela 6.8.

Tabela 6.8: Composição química das soluções sintéticos em pH 2,0 e 5,0.

Corante	Comprimento de onda (nm)	Concentração (mg L⁻¹)	Concentração (mg L⁻¹)
Vermelho Reativo 194	505	50	50
Amarelo Brilhante de Cibracona 3G-P	400	10	10
Laranja Reativo 16	493	10	10
Vermelho Reativo 120	535	10	10
Azul de Procion MX-R	594	10	10
Auxiliares Químicos			
Na ₂ SO ₄	-	120	120
NaCl	-	120	120
Na ₂ CO ₃	-	70	70
CH ₃ COONa	-	70	800
CH ₃ COOH	-	70	700
pH	-	2,0	5,0

*pH da solução ajustado com 0,10 mol L⁻¹ de HCl e/ou NaOH.

Os espectros de absorção molecular das soluções na região do ultravioleta-visível das soluções não tratados e tratados com NTCPM e CA em pH 2,0 e 5,0 foram registrados entre 350 nm e 800 nm (Figura 6.13). As bandas de absorção a 350-800 nm foram utilizadas para controlar o percentual de corantes removidos do efluente sintético.

O NTCPM foi capaz de remover 99,8% da mistura de corante em pH 2,0 (Figura 6.13 (A)) e 98,7 %, em pH 5,0 (Figura 6.13 (B)). O CA removeu 87,6% da mistura de corantes (Figura 6.13 (A)) em pH 2,0 e, 90,8 % em pH 5,0 (Figura 6.13 (B)). Os NTCPMs apresentaram uma maior capacidade de adsorção e de remoção dos corantes das soluções contendo corantes nos diferentes pHs, quando comparado com o CA. Este resultado está de acordo com os resultados anteriores obtidos neste estudo (ver Seção 6.2.3).

Sendo assim, tanto o NTPCM quanto o CA, que apresentou um desempenho ligeiramente inferior para adsorção e remoção dos corantes dos efluentes industriais, podem ser utilizados para o tratamento eficiente de efluentes têxteis como denuncia a Figura 6.14.

Vale salientar que a grade maioria dos efluentes de indústrias têxtil possuem pH básico. Sendo assim, para uma maior eficiência na adsorção dos adsorventes aqui propostos, os pHs dos efluentes industriais devem ser reduzidos antes da aplicação dos adsorventes.

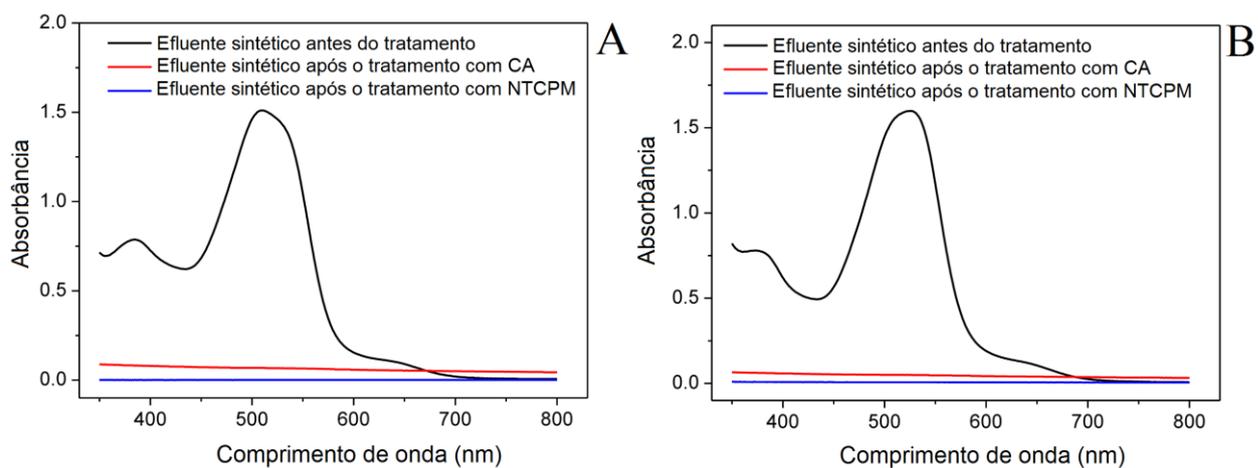


Figura 6.13: Espectros de absorção molecular na região UV-VIS das soluções sintéticas, antes e após a adsorção com NTCPM a CA. Condições: (A) pH 2,0 e (B) pH 5,0, e temperatura de 298 K.

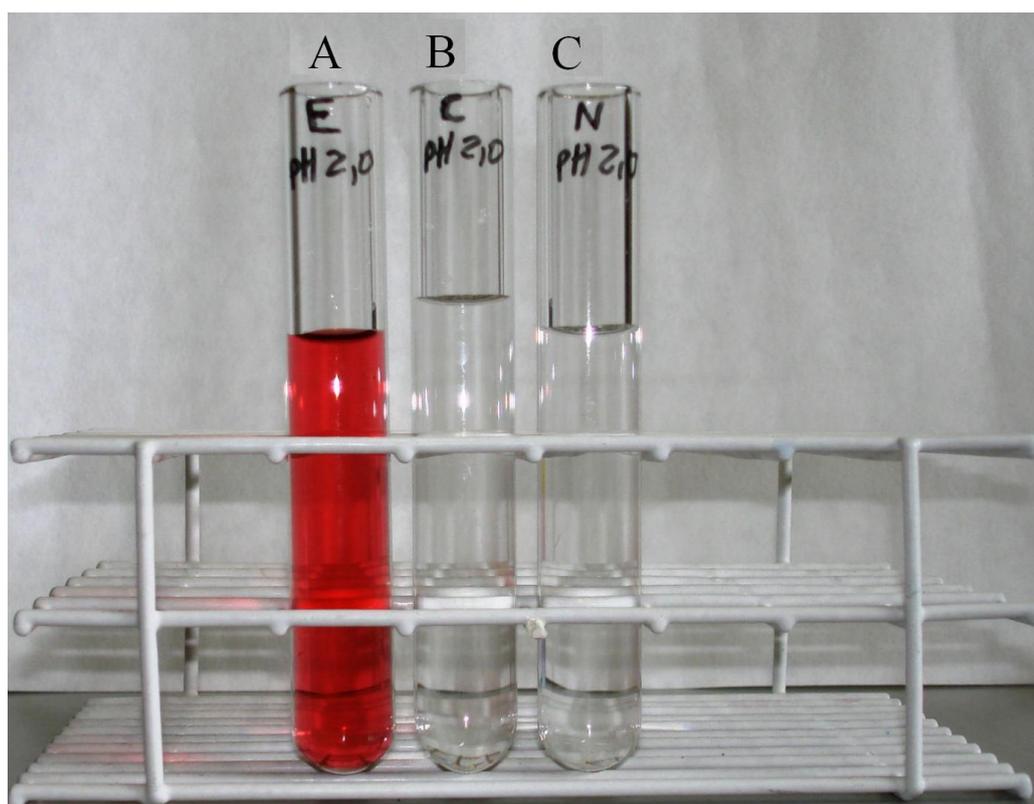


Figura 6.14: Simulação de efluente sintético: (A) solução sintético em pH 2,0 (B) solução após o tratamento com o CA e (C) solução após o tratamento com NTCPM.

6.2.5 Experimentos de Dessorção do Corante VR-194

Com o intuito de conferir a possível reutilização do NTCPM e do CA como adsorventes para a adsorção do corante VR-194, foram realizados experimentos de dessorção. Diversos eluentes, tais como, *n*-heptano, *n*-propanol, soluções aquosas de NaOH (1,0-3,0 mol L⁻¹), metanol e mistura de metanol + NaOH (1,0-7,0 mol L⁻¹), foram testados para a regeneração dos adsorventes carregados com o corante VR-194 (ver Tabela 6.9). Para o NTCPM, deve-se mencionar que a mistura de metanol + soluções aquosas de NaOH (1,0-7,0 mol L⁻¹) desorve imediatamente o corante captado pelo adsorvente, por outro lado, a recuperação do adsorvente utilizando soluções aquosas de NaOH em diferentes concentrações não promoveu a regeneração de forma eficiente, mesmo após 1 h de agitação (recuperações <9%). Solventes orgânicos tais como metanol, *n*-propanol e *n*-heptano também não foram eficientes para a dessorção do corante dos NTCPMs carregados (recuperações <14%). A melhor eficiência de eluição foi obtido com uma mistura de metanol + 4,0 mol L⁻¹ NaOH. Este resultado corrobora os resultados obtidos através da técnica de FTIR e os estudos de pH descritos nas Seções 6.1 e 6.2.1, respectivamente.

O corante VR-194 em pH 2,0 é atraído eletrostaticamente pela NTCPM. Essa interação foi quebrada pela solução de NaOH. No entanto, além dessa interação eletrostática, também existem algumas interações entre os grupos aromáticos presentes na superfície dos NTCPMs com os anéis aromáticos do corante. Para quebrar essas interações, foi utilizado metanol, melhorando, assim, a eficiência de eluição, que atingiu até 87,5% com a mistura de metanol + 4,0 mol L⁻¹ NaOH.

A eficiência de eluição do CA foi inferior a 12% para todos os eluentes testados, indicando que esse não pode ser reaproveitado para fins de adsorção. Por outro lado os NTCPMs, eluídos com a mistura de metanol + 4,0 mol L⁻¹ podem ser reaproveitados para a adsorção do corante VR-194, atingindo uma eficiência de adsorção de aproximadamente 83% no segundo ciclo, 80% no terceiro ciclo e 78% no quarto ciclo de adsorção/dessorção quando comparada com o primeiro ciclo de adsorção/dessorção. Portanto, o uso de NTCPM com adsorvente do corante VR-194 pode ser economicamente viável, tendo em vista sua regeneração e reutilização.

Tabela 6.9: Estudo de dessorção dos adsorventes NTCPM e CA carregados com o corante VR-194. Condições de adsorção: C_o de VR-194 de $200,0 \text{ mg L}^{-1}$, $50,0 \text{ mg}$ de massa de adsorvente, pH 2,0 e 1 h de tempo de contato.

Eluentes	% Dessorção	
	NTCPM	CA
<i>n</i> - heptano	0,5	0,2
<i>n</i> -propanol	12,5	11,9
Metanol	10,9	9,7
$1,0 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH (solução aquosa)	6,4	4,3
$2,0 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH (solução aquosa)	7,5	4,5
$3,0 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH (solução aquosa)	8,6	4,6
Metanol + $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH	20,6	2,2
Metanol + $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH	35,5	2,5
Metanol + $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH	65,5	2,9
Metanol + $4,0 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH	87,5	2,5
Metanol + $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH	75,3	3,3
Metanol + $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH	56,3	3,1
Metanol + $7,0 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH	32,2	2,9

6.3 Adsorção do Corante AP-4 por NTCPM e NTCPS

Tendo em vista que o NTCPM se mostrou mais eficiente que o CA, nessa segunda etapa, foi comparada a capacidade de adsorção de NTCPM comercial com a capacidade de adsorção de NTCPS, na remoção do corante antraquinona-reativo Azul de Procion MX-R, de soluções aquosas. O equilíbrio e a cinética dos processos de adsorção desse corante bem como as eficiências dos nanoadsorventes são descritos a seguir.

6.3.1 Efeitos da Acidez na Adsorção do Corante AP-4

Os efeitos da acidez do meio sobre a porcentagem de remoção do corante reativo AP-4 usando NTCPM e NTCPS como adsorventes foram avaliados dentro da faixa de pH 2,0 até 10,0, conforme mostra a Figura 6.15.

Para ambos nanoadsorventes, o percentual de corante removido decresce com o aumento do pH de 2,0 para 10,0. A queda na porcentagem de remoção de corante quando o pH variou de 2,0 até 10,0 foi de 6,81% e 6,91% para o NTCPM e o NTCPS, respectivamente.

Os valores de pH_{PZC} determinados para os nanoadsorventes NTCPM e NTCPS foram de 6,85 e 6,73, respectivamente. Em valores de pH abaixo do pH_{PZC} , os nanoadsorventes apresentam carga de superfície positiva [179]. Além disso, o corante reativo AP-4 dissolvido em solução aquosa é negativamente carregado, pois esse possui dois grupos sulfônicos [180]. Portanto, a adsorção desse corante ocorre quando os nanoadsorventes apresentam carga superficial positiva. A interação eletrostática ocorre para $pH < 6,85$ e $6,73$ para NTCPM e NTCPS, respectivamente. Quanto menor o valor de pH do pH_{PZC} , mais positiva a superfície dos nanoadsorventes [179,204]. Este comportamento elucidou a alta capacidade de adsorção do corante AP-4 pelos nanoadsorventes abaixo do pH_{PZC} . Assim sendo, como no caso onde foi utilizado o corante VR-194, para os estudos de adsorção, o pH inicial foi fixado em 2,0.

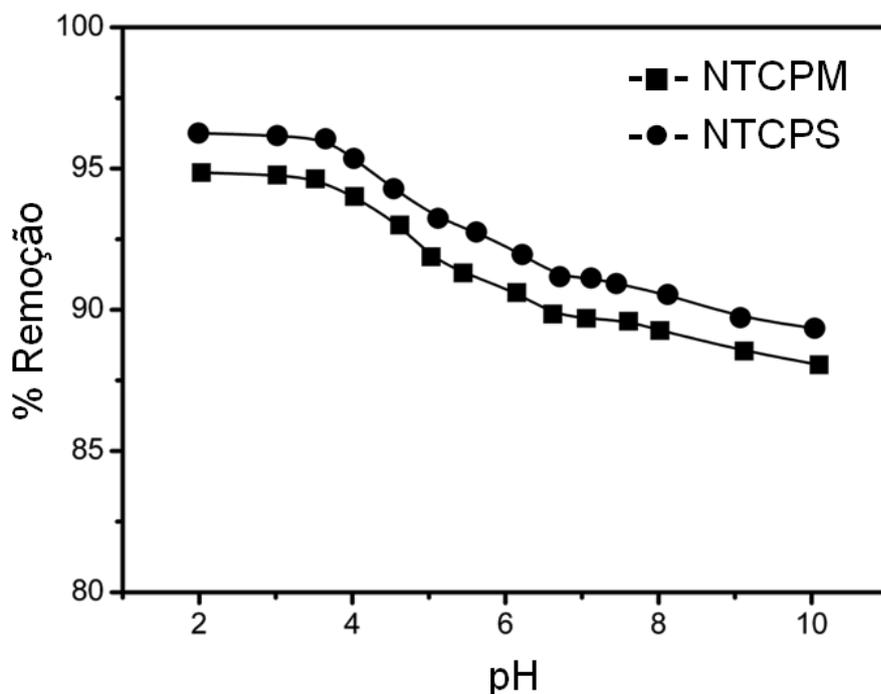


Figura 6.15: Efeito da acidez do meio na adsorção do corante AP-4 pelos nanoadsorventes NTCPM e NTCPS. Condições: C_o 1000,0 mg L⁻¹ de solução de corante, massa de adsorvente de 30,0 mg e temperatura de 298 K.

6.3.2 Estudos Cinéticos de Adsorção do Corante AP-4

Na tentativa de descrever a cinética de adsorção do corante AP-4 usando NTCPM e NTCPS como nanoadsorventes, três modelos cinéticos foram testados, sendo esses: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e ordem geral. As curvas e os parâmetros cinéticos desses modelos são apresentados na Figura 6.16 e na Tabela 6.10, respectivamente.

As concentrações iniciais do corante AP-4 usadas durante os estudos cinéticos foram bastante altas (800,0 e 1000,0 mg L⁻¹) quando comparadas a outros estudos descritos na literatura [179,197,198] ou até mesmo, quando comparado ao caso onde foi empregado o corante VR-194. Tanto os NTCPMs quanto os NTCPSs têm alta capacidade de adsorção e adsorvem praticamente todo o corante AP-4 quando as concentrações iniciais são abaixo de 300 mg L⁻¹.

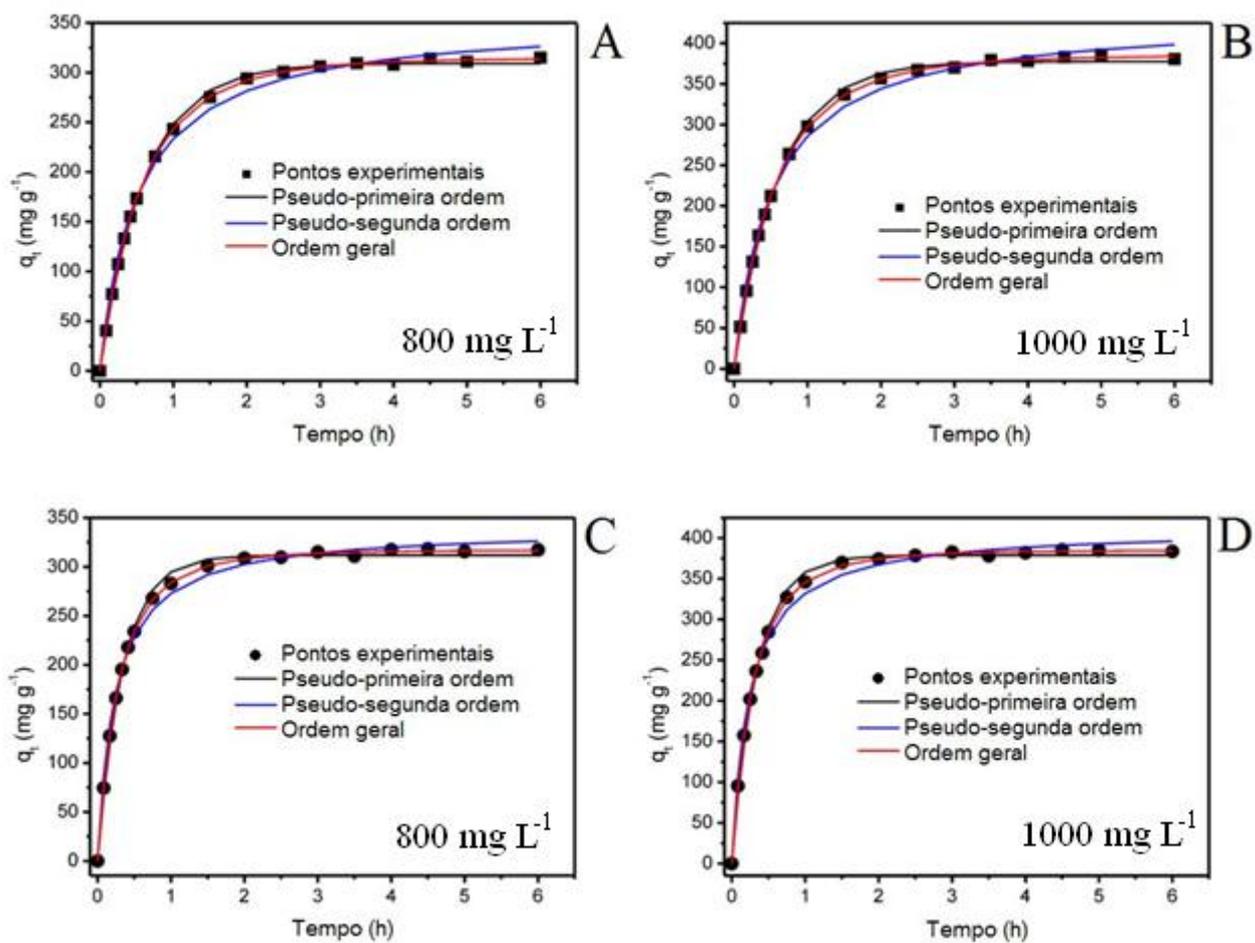


Figura 6.16: Curvas cinéticas de adsorção do corante AP-4 a 298 K pelos nanoadsorventes (A e B) NTCPM e (C e D) NTCPS: (A) e (C) C_o 800 mg L^{-1} ; (B) e (D) C_o 1000 mg L^{-1} .

Condições: pH 2,0 e massa de adsorvente 30,0 mg.

Tabela 6.10: Parâmetros cinéticos para remoção do corante AP-4 empregando NTCPM e NTCPS como nanoadsorvente. Condições: pH 2,0 e massa de adsorvente 30,0 mg a 278 K.

	NTCPM		NTCPS	
	C_o 800 mg L ⁻¹	C_o 1000 mg L ⁻¹	C_o 800 mg L ⁻¹	C_o 1000 mg L ⁻¹
Pseudo-primeira ordem				
k_1 (h ⁻¹)	1,627	1,636	2,906	2,910
q_e (mg g ⁻¹)	309,2	377,5	311,7	378,8
h (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	503,2	617,7	905,8	1102
R^2_{ajust}	0,9988	0,9984	0,9961	0,9960
F_{error}	3,734	5,188	5,961	7,292
Pseudo-segunda ordem				
k_2 (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	5,450 x 10 ⁻³	4,500 x 10 ⁻³	1,209 x 10 ⁻²	1,007 x 10 ⁻²
q_e (mg g ⁻¹)	354,4	432,5	339,4	411,9
h (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	684,5	841,6	1392	1709
R^2_{ajust}	0,9943	0,9948	0,9939	0,9935
F_{error}	8,044	9,329	7,491	9,345
Ordem geral				
k_N [h ⁻¹ (g mg ⁻¹) ⁿ⁻¹]	0,5476	0,4435	0,4852	0,4798
q_e (mg g ⁻¹)	314,8	385,7	317,5	385,5
N	1,201	1,231	1,337	1,328
h (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	546,6	678,9	1072	1303
R^2_{ajust}	0,9999	0,9998	0,9998	0,9995
F_{error}	1,274	1,756	1,553	2,637
Intrapartícula				
k_{id} (mg g ⁻¹ h ^{-0,5})*	141,6	168,3	142,8	159,8

* Segundo estágio.

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem apresentou valores de F_{error} 2,93-2,95 e 2,77-3,84 vezes maior do que os valores alcançados pelo modelo de ordem geral de adsorção, usando os nanoadsorventes NTCPM e NTCPS, respectivamente. Além disso, para o modelo de pseudo-segunda ordem, os valores de F_{error} variaram de 5,31 até 6,31 e de 3,54 até 4,82 vezes maiores do que os valores obtidos para a F_{error} do modelo cinético de ordem geral de adsorção usando NTCPM e NTCPS, respectivamente. Verifica-se também que os valores encontrados para q_e pelo modelo cinético de ordem geral foram muito próximos aos valores experimentais de q_e , quando comparado com aos demais modelos cinéticos empregados. Estes resultados indicam que o modelo cinético de ordem geral explica, provavelmente, o processo de adsorção do corante AP-4 usando o NTCPM e NTCPS como nanoadsorventes.

Além disso, na Figura 6.16, pode-se observar que o tempo mínimo de contato do AP-4 com os nanoadsorventes NTCPM e NTCPS para alcançar o equilíbrio foi cerca de 3 h. Para

este estudo, o tempo de contato entre o nanoadsorventes e o corante AP-4 foi fixado em 4 h. Esse aumento no tempo de contato foi realizado a fim de garantir que o equilíbrio do corante AP-4 fosse alcançado, mesmo em concentrações mais elevadas.

Sabendo que a equação cinética de ordem geral apresenta diferentes ordens (n), quando a concentração do adsorvato é alterada (ver Tabela 6.10), torna-se difícil comparar os parâmetros cinéticos do modelo. Portanto, é bastante útil usar a taxa de adsorção h [210] para avaliar a cinética de um determinado modelo, usando a Equação (6.1);

$$h = k_N \cdot q_e^n \quad (6.1)$$

onde h é a taxa de adsorção ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$), k_N constante da taxa de adsorção [$\text{h}^{-1} \cdot (\text{g mg}^{-1})^{n-1}$], q_e quantidade de adsorvato removido no equilíbrio [mg g^{-1}] e n a ordem da adsorção com relação a concentração efetiva dos sítios de adsorção disponíveis na superfície do adsorvente. Deve se salientar que quando $n=2$, a Equação (6.1) é a mesma da taxa inicial de adsorção (Equação (4.24)) introduzida primeiramente por Ho e Mckay em 1988 [210]. Observou-se que com o aumento da concentração inicial do corante, a taxa de adsorção também aumentou, para todos os modelos cinéticos, como esperado, indicando que há coerência com os dados experimentais. Considerando que os dados cinéticos foram melhores ajustados pelo modelo cinético de ordem geral, uma vez que a ordem de um processo de adsorção deve seguir a mesma lógica de uma reação química, onde a ordem é medida experimentalmente [189], ao em vez de serem previamente estipuladas por um determinado modelo, as taxas mais confiáveis de adsorção (h) foram obtidas pelo modelo cinético de ordem geral.

Como os resultados cinéticos se encaixam muito bem ao modelo de ordem geral, o modelo de difusão intrapartícula (Equação (4.27)) [159] foi aplicado para verificar a influência da resistência da transferência de massa no processo de adsorção do corante AP-4 para os nanoadsorventes (Tabela 6.10 e Figura 6.17). A constante de difusão intrapartícula, k_{id} ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-0,5}$), pode ser obtida a partir do coeficiente angular de q_t (adsorvido a qualquer tempo em mg g^{-1}) em função da raiz quadrada do tempo. Se a reta passar pela origem, a difusão intrapartícula passa a ser a etapa lenta e controladora do processo de adsorção.

Na Figura 6.17, são apresentados os gráficos de q_t em função de $t^{1/2}$, que apresentaram multilinearidade para a adsorção do corante AP-4, utilizando NTCPM e NTCPS.

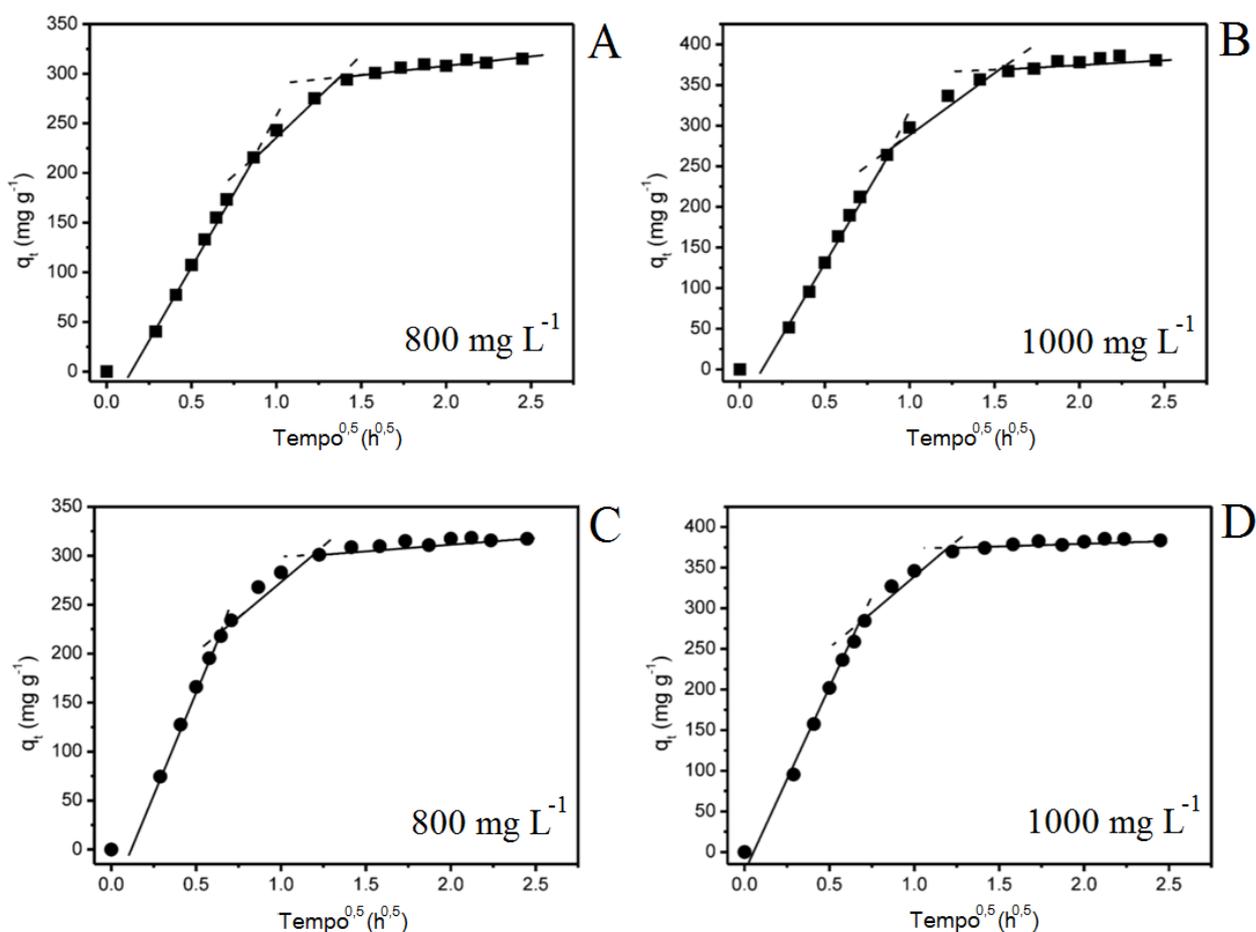


Figura 6.17: Ajuste dos dados experimentais da adsorção do corante AP-4 pelos nanoadsorventes (A e B) NTCPM e (C e D) NTCPS segundo o modelo de difusão intrapartícula: (A) e (C) C_0 800 mg L⁻¹; (B) e (D) C_0 1000 mg L⁻¹. Condições: pH 2,0 e massa de adsorvente 30,0 mg e temperatura de 298 K.

Os resultados da Figura 6.17 sugerem que o processo envolve mais de uma etapa cinética (ou taxa de adsorção) [211]. Para ambos nanoadsorventes, o processo de adsorção apresenta três estágios, que podem ser atribuídos a cada porção linear dos gráficos da Figura 6.17. O primeiro estágio linear foi atribuído ao processo de difusão do corante à superfície do nanoadsorvente, e foi o estágio de adsorção mais rápido [211]. A segunda etapa é atribuída à difusão intrapartícula, que é lenta [211]. A terceira e última etapa pode ser atribuída à difusão através dos poros de menores diâmetros dos nanoadsorventes seguida pelo estabelecimento do equilíbrio [211].

6.3.3 Estudos de Equilíbrio de Adsorção do Corante AP-4

Assim como no estudo de equilíbrio do corante VR-194, aqui também foram testados os modelos isotérmicos de Freundlich [152], de Langmuir [153] e de Liu [154], como pode ser verificado na Figura 6.18 para o NTCPM e na Figura 6.19 para o NTCPS.

As isotermas de adsorção do AP-4 com os dois nanoadsorventes foram realizadas na faixa de temperatura entre 298 até 323 K e foram realizados utilizando as melhores condições experimentais descritas anteriormente. Parâmetros das isotermas de adsorção do AP-4 empregando NTCPM e NTCPS são apresentados na Tabela 6.11 e na Tabela 6.12, respectivamente.

Assim como no caso anterior, o modelo de Liu foi o modelo de isoterma que melhor se ajustou aos dados experimentais em todas as seis temperaturas estudadas. Esse modelo apresentou os valores mais baixos de F_{error} , o que significa que o q_e ajustado pelo modelo foi muito próximo ao q_e medido experimentalmente.

Os modelos de Freundlich e de Langmuir não foram adequados para descrever o comportamento experimental do AP-4 com os dois nanoadsorventes. O modelo de isoterma de Langmuir apresentou valores de F_{error} que variam de 3,75-17,8 e 2,54-27,2 vezes maior do que os valores de F_{error} obtidas pelo modelo de Liu, usando NTCPMs e NTCPSs como nanoadsorventes, respectivamente. O modelo de Freundlich apresentou valores de F_{error} 2,52-19,4 e 7,03-14,1 vezes maior do que os valores de F_{error} obtidos pelo modelo isotérmico de Liu usando, respectivamente, NTCPMs e NTCPSs como nanoadsorventes.

Com base no modelo de Liu, a quantidade máxima de AP-4 adsorvido pelo NTCPM foi de 502,5 mg g⁻¹, enquanto que, o NTCPS, esse valor foi de 567,7 mg g⁻¹, a 323 K. Estes valores indicam que tanto os NTCPMs quanto os NTCPSs são muito bons adsorventes para a remoção do corante AP-4 de soluções aquosas.

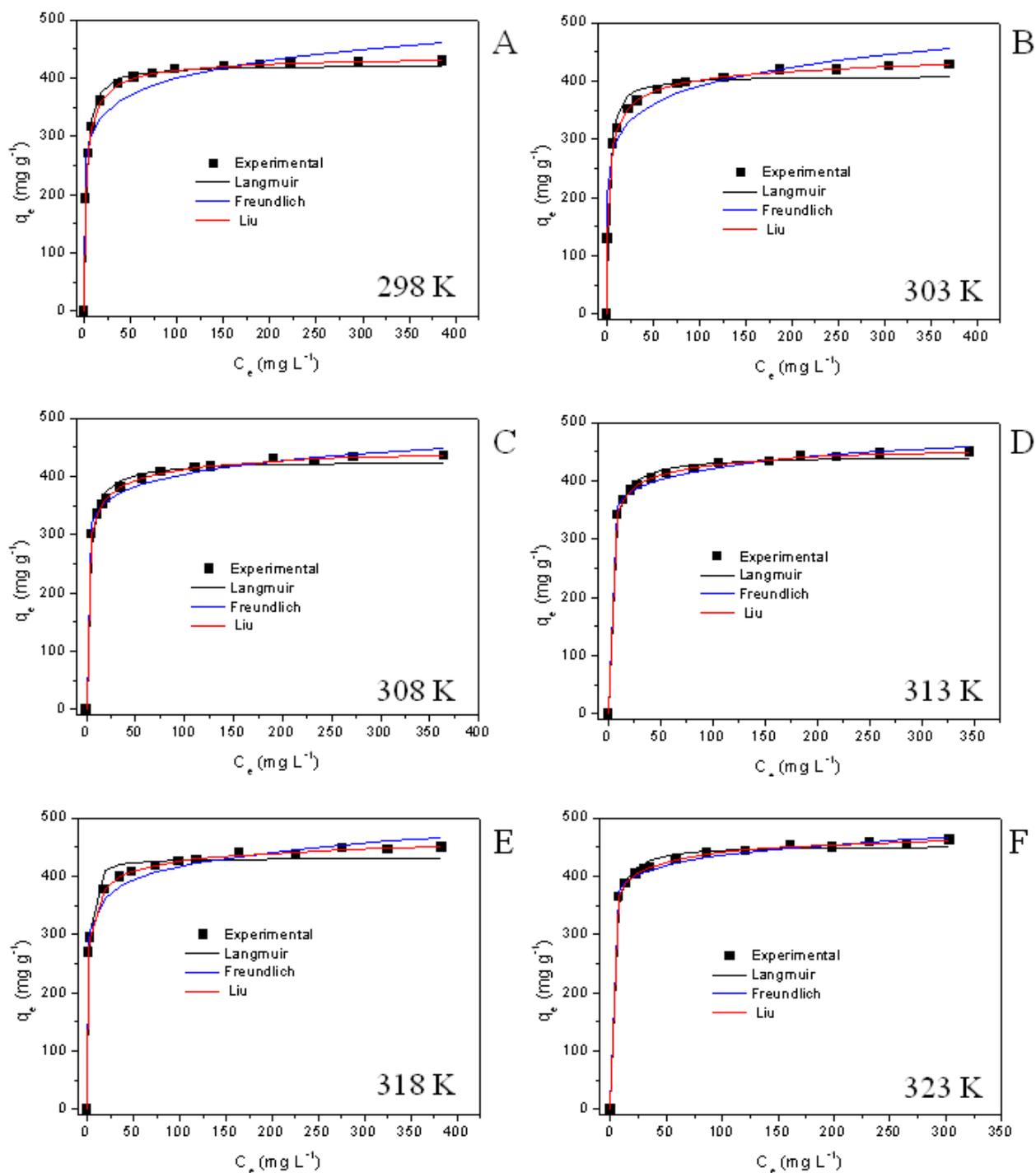


Figura 6.18: Isotermas de adsorção para remoção de AP-4 empregando NTCPM. (A) $T = 298$ K, (B) $T = 303$ K, (C) $T = 308$ K, (D) $T = 313$ K, (E) $T = 318$ K e (F) $T = 323$ K. Condições: pH 2,0, massa de nanoadsorvente 30,0 mg e 4 h de tempo de contato.

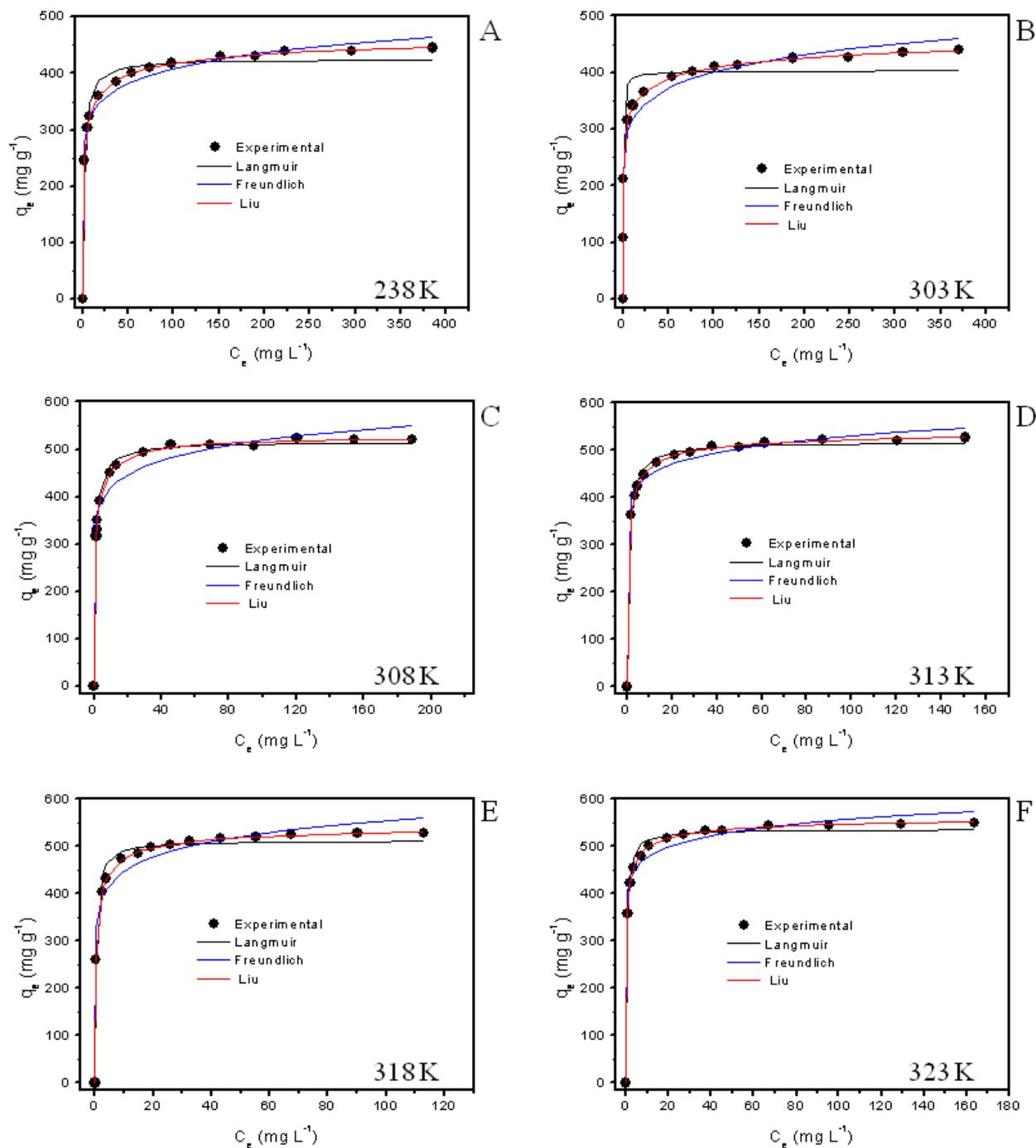


Figura 6.19: Isothermas de adsorção para remoção de AP-4 empregando NTCPS. (A) $T = 298$ K, (B) $T = 303$ K, (C) $T = 308$ K, (D) $T = 313$ K, (E) $T = 318$ K e (F) $T = 323$ K. Condições: pH 2,0, massa de nanoadsorvente 30,0 mg e 4 h de tempo de contato.

Tabela 6.11: Parâmetros das isotermas de adsorção do AP-4 empregando NTCPM. Condições: pH 2,0, massa de adsorvente 30,0 mg e 4 h de tempo de contato.

	298 K	303 K	308 K	313 K	318 K	323 K
Liu						
Q_{max} (mg g ⁻¹)	442,0	457,4	467,9	478,8	488,1	502,5
K_g (L mg ⁻¹)	0,5825	0,6633	0,7707	0,9042	1,062	1,249
n_g	0,7021	0,5182	0,4901	0,4827	0,4032	0,3789
R^2_{ajust}	0,9998	0,9999	0,9996	0,9997	0,9997	0,9997
F_{error}	1,802	1,421	2,260	2,112	2,218	2,111
Langmuir						
Q_{max} (mg g ⁻¹)	422,9	408,9	426,6	442,6	431,7	452,8
K_L (L mg ⁻¹)	0,446	0,467	0,343	0,346	0,972	0,472
R^2_{ajust}	0,9915	0,9591	0,9909	0,9953	0,9823	0,9938
F_{error}	11,313	25,303	10,713	7,915	7,267	9,2741
Freudlich						
K_F ((mg g ⁻¹ .(mg L ⁻¹) ^{-1/n_F})	244,0	226,5	279,37	309,9	284,7	334,6
n_F	9,3451	8,445	12,434	14,823	12,089	17,286
R^2_{ajust}	0,9503	0,514	0,9927	0,9963	0,9869	0,9980
F_{error}	27,306	27,572	9,578	6,950	6,263	5,328

Tabela 6.12: Parâmetros das isotermas de adsorção do AP-4 empregando NTCPS. Condições: pH 2,0, massa de adsorvente 30,0 mg e 4 h de tempo de contato.

	298 K	303 K	308 K	313 K	318 K	323 K
Liu						
Q_{max} (mg g ⁻¹)	487,6	518,6	532,4	544,2	552,5	567,7
K_g (L mg ⁻¹)	0,8092	0,9490	1,115	1,341	1,681	2,008
n_g	0,4343	0,2965	0,7203	0,6196	0,5649	0,5480
R^2_{ajust}	0,9997	0,9999	0,9994	0,9997	0,9998	0,9997
F_{error}	1,985	1,495	3,614	2,199	2,105	2,480
Langmuir						
Q_{max} (mg g ⁻¹)	425,5	403,2	515,8	518,7	512,2	536,3
K_L (L mg ⁻¹)	0,569	2,863	0,996	1,055	2,489	2,204
R^2_{ajust}	0,9718	0,9091	0,9959	0,9954	0,9814	0,9899
F_{error}	20,034	40,727	9,172	9,309	19,936	15,548
Freudlich						
K_F ((mg g ⁻¹ .(mg L ⁻¹) ^{-1/n_F})	264,1	247,3	341,3	376,7	363,1	410,5
n_F	10,548	9,498	11,001	13,455	10,870	15,227
R^2_{ajust}	0,9853	0,9755	0,9682	0,987	0,9662	0,9822
F_{error}	14,469	21,141	25,394	15,601	26,870	19,322

Deve-se destacar que a quantidade máxima adsorvida do corante AP-4 sobre os NTCPSs foi 13,0% superior ao valor obtido pelos NTCPMs (ver Tabela 6.11e Tabela 6.12). As características de textura dos NTCPSs, discutidas na Seção 6.1 (Tabela 6.1), explicam tal

diferença. O comprimento máximo da diagonal do corante AP-4 é 1,59 nm (Figura 6.20), enquanto que os diâmetros médios de poros dos adsorventes NTCPM e NTCPS são 7,62 nm e 6,87 nm, respectivamente (ver Tabela 6.1). As razões dos diâmetros médios dos poros dos adsorventes NTCPM e NTCPS para o comprimento máximo da diagonal do corante são 4,8 e 4,2, respectivamente. Apesar dos NTCPMs possuírem diâmetro médio de poros um pouco maior que dos NTCPSs, esses últimos apresentam uma maior capacidade de adsorção do que os NTCPMs uma vez que a área superficial específica e volume total de poros dos NTCPSs são 114,3% e 91,9% superiores aos dos NTCPMs, respectivamente.

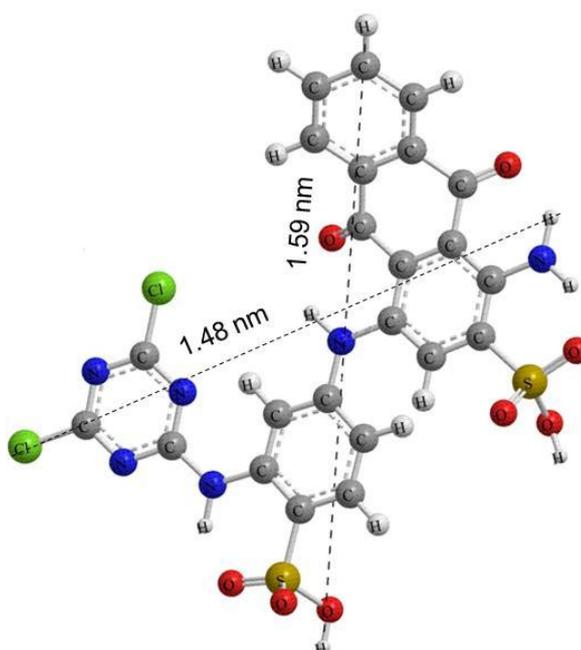


Figura 6.20: Fórmula estrutural tridimensional do corante AP-4. As dimensões da molécula foram calculadas utilizando o *software* ACD/LABS versão 10.0.

A Figura 6.21 mostra micrografias obtidas utilizando a técnica de TEM do corante adsorvido em NTCPMs. *Clusters* do corante AP-4 podem ser visualizados sobre as superfícies dos NTCPMs.

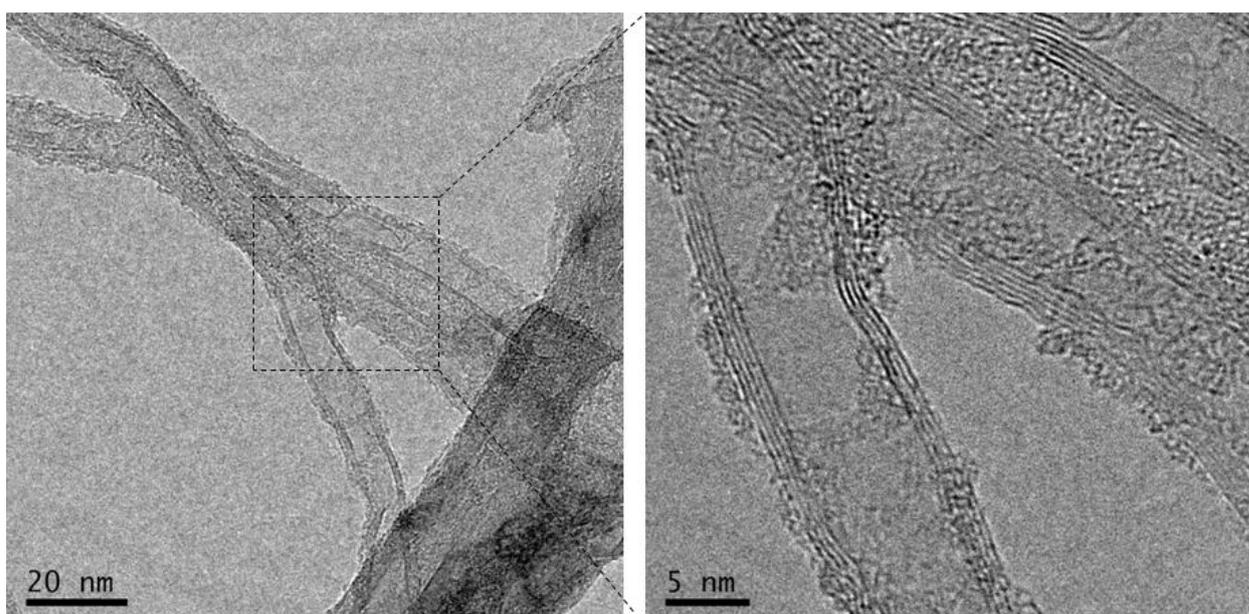


Figura 6.21: Micrografias obtidas por TEM das moléculas do corante AP-4 adsorvidas sobre as superfícies dos NTCPMs.

6.3.3.1 Estudos Termodinâmicos de Adsorção do Corante AP-4

Os resultados dos estudos termodinâmicos de adsorção do corante AP-4 nos nanoadsorventes NTCPM e NTCPS são descritos na Tabela 6.13. Sabendo que o modelo isotérmico de Liu foi o que melhor se adaptou aos valores experimentais, foram considerados aqui somente os valores da constante de equilíbrio de Liu (K_g), na faixa de temperatura de 298-323 K.

Tabela 6.13: Parâmetros termodinâmicos da adsorção do corante AP-4 com os nanoadsorventes NTCPM e NTCPS.

	298 K	303 K	308 K	313 K	318 K	323 K
NTCPM						
K_g (L mol ⁻¹)	3,71x10 ⁵	4,23x10 ⁵	4,91x10 ⁵	5,76x10 ⁵	6,77x10 ⁵	7,96x10 ⁵
ΔG° (kJ mol ⁻¹)	-31,77	-32,63	-33,56	-34,52	-35,50	-36,49
ΔH° (kJ mol ⁻¹)	24,60	-	-	-	-	-
ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	189,0	-	-	-	-	-
R^2_{ajust}	0,9964	-	-	-	-	-
NTCPS						
K_g (L mol ⁻¹)	5,16x10 ⁵	6,05x10 ⁵	7,11x10 ⁵	8,55x10 ⁵	1,07x10 ⁶	1,28x10 ⁶
ΔG° (kJ mol ⁻¹)	-32,59	-33,54	-34,50	-35,54	-36,71	-37,76
ΔH° (kJ mol ⁻¹)	29,43	-	-	-	-	-
ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	207,9	-	-	-	-	-
R^2_{ajust}	0,9935	-	-	-	-	-

Os valores de entalpia e entropia calculados para ambos nanoadsorventes são bastante confiáveis, tendo em vista que os valores alcançados para R^2_{ajust} , através do ajuste linear, foram de pelo menos 0,99. Assim com no caso onde foi empregado o corante VR-194, a magnitude da entalpia é compatível com uma interação eletrostática entre o adsorvente e o adsorvato.

Os valores negativos de ΔG° indicam que a adsorção do corante reativo AP-4 pelos nanoadsorventes NTCPM e NTCPS foi um processo espontâneo e favorável para todas as temperaturas estudadas. Os valores positivos de ΔS° confirmam a preferência das moléculas do AP-4 pela superfície dos nanoadsorventes e também, sugerem a possibilidade de algumas mudanças estruturais ou acomodações no complexo de adsorção carbono-corante. Além disso, os parâmetros termodinâmicos também são coerentes com a desidratação da molécula do corante antes da sua adsorção à superfície do adsorvente e a liberação das moléculas de água para a solução, o que também valida para esse caso o mecanismo proposto e discutido na Seção 6.2.3 (Figura 6.12).

O aumento no valor de K_g com aumento da temperatura de 298 K para 323 K e os valores positivos de ΔH° sugerem que o processo de adsorção do corante AP-4 por ambos nanoadsorventes é de natureza endotérmica [171]. O acréscimo na capacidade de adsorção em temperaturas mais elevadas pode ser conferido à mobilidade e a penetração das moléculas do corante nas estruturas dos nanoadsorventes porosos, superando a barreira da energia de ativação e aumentando a taxa de difusão intrapartícula.

6.3.4 Tratamento do efluente sintético utilizando NTCPM e NTCPS

Tendo como objetivo avaliar a eficiência dos nanoadsorventes NTCPM e NTCPS para remoção de corantes de efluentes têxteis, foi preparado uma solução sintética contendo três corantes reativos, além do AP-4 e um corante direto. A concentração dos corantes e dos auxiliares químicos selecionados para simulação da água do banho de lavagem é apresentada na Tabela 6.14.

Os espectros de absorção molecular das soluções na região do UV-VIS das soluções não tratadas e tratados com os nanoadsorvente em pH 2,0 foram registrados no intervalo entre 350 nm e 800 nm. As bandas de absorção a 350-800 nm foram utilizadas para monitorar o percentual de corantes removidos do efluente sintético (Figura 6.22).

Tabela 6.14: Composição química da solução sintética em pH 2,0.

Corante	Comprimento de onda λ (nm)	Concentração (mg L ⁻¹) em pH 2,0*
Corante Reativo		
Azul de Procion MX-R	594	200,0
Amarelo Brillhante de Cibracona 3G-P	400	50,0
Laranja Reativo 16	493	50,0
Preto Reativo 5	535	50,0
Corante Direto		
Azul Direto 53	607	50,0
Auxiliares Químicos		
Na ₂ SO ₄	-	150,0
NaCl	-	150,0
Na ₂ CO ₃	-	80,0
CH ₃ COONa	-	50,0
CH ₃ COOH	-	300,0

* pH da solução ajustado com 0,10 mol L⁻¹ de HCl e/ou NaOH.

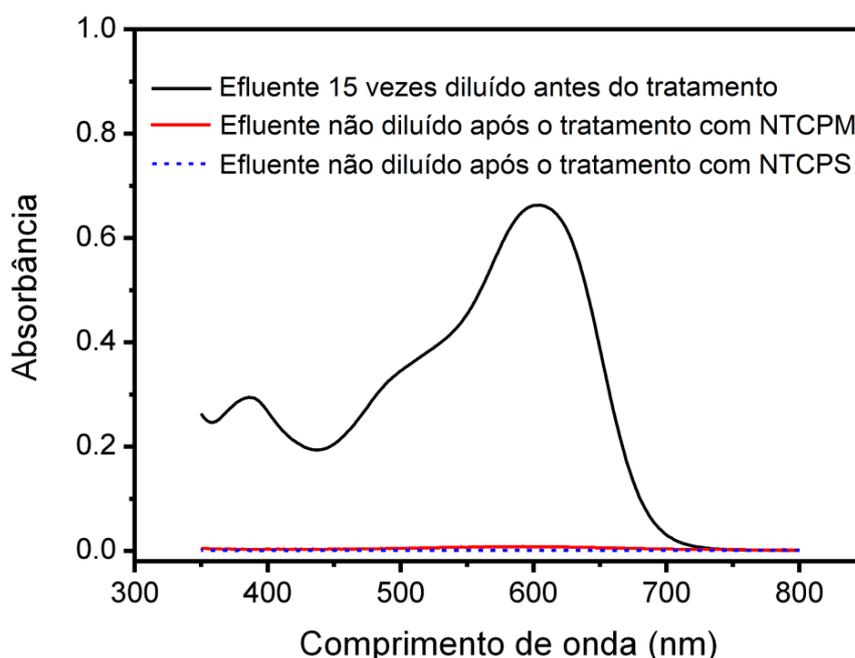


Figura 6.22: Espectros de absorção molecular na região do visível da solução sintética, antes e após a adsorção com NTCPM a NTCPS. Condições: pH 2,0 e temperatura de 298 K.

Os nanoadsorventes NTCPM e NTCPS removeram 99,89% e 99,98% da mistura de corantes em pH 2,0, respectivamente (Figura 6.22). Estes resultados indicam a promissora

utilização de NTCPM e NTCPS como nanoadsorventes para o tratamento eficiente de efluentes industriais contaminados com corantes.

Assim como no caso anterior, tendo em vista que os pHs da maioria dos efluentes industriais são de caráter básico, para a melhor eficiência de adsorção desses nanoadsorventes, o pH dos efluentes deve ser reduzido, isto é, devem estar na faixa de pH ácido.

6.3.5 Resultados da Simulação Teórica

A fim de buscar um maior entendimento da interação entre os NTCs e a molécula do corante AP-4, foram calculadas as energias de ligação (E_{lig}) entre uma molécula desse corante e um NTCPS (8,0), em diferentes configurações, como mostra a Figura 6.23. As energias de ligação foram calculadas partir da Equação (5.5). Também foram mensuradas as transferências de carga (TC) e as distâncias mínimas (d_{lig}) entre o tubo e a molécula.

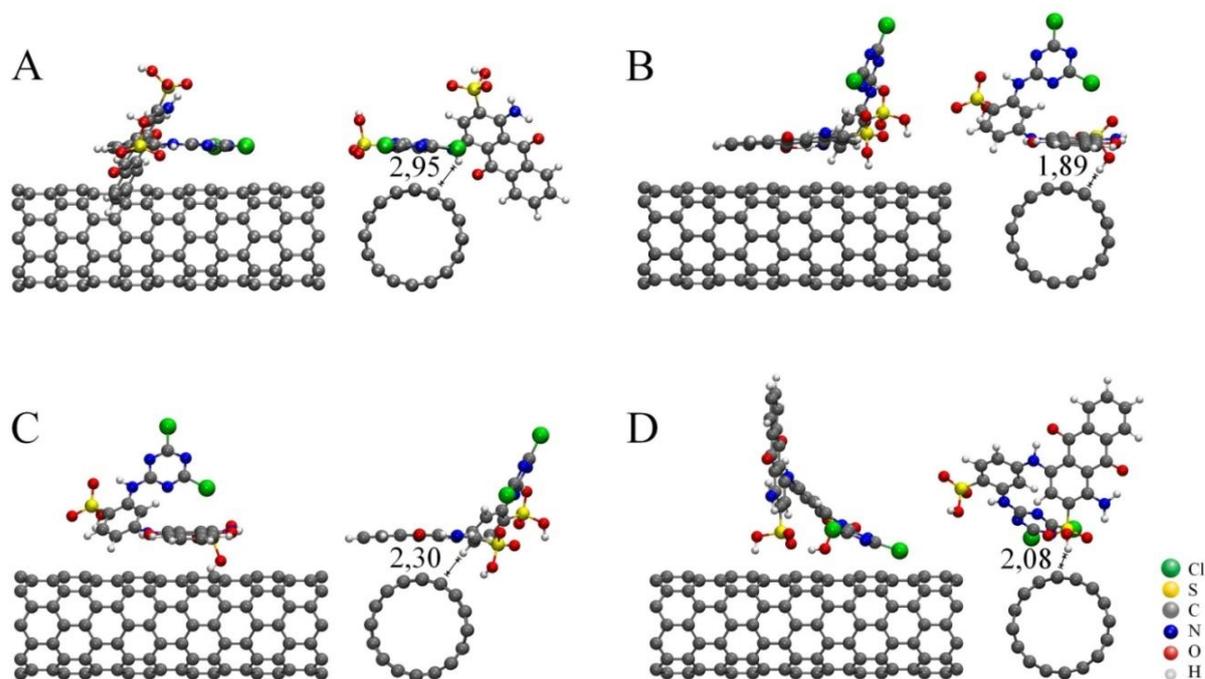


Figura 6.23: Configurações estudadas da molécula do corante AP-4 interagindo com o NTCPS (8,0).

A Tabela 6.15 apresenta os valores de E_{lig} , d_{lig} e também, TC para todas as configurações estudadas (Figura 6.23). Os valores negativos de E_{lig} e de TC indicam,

respectivamente, uma atração entre o NTCPS (8,0) e a molécula do corante AP-4 e uma transferência de carga do NTCPS para o corante AP-4.

Tabela 6.15: Valores obtidos para E_{lig} , d_{lig} e TC para diferentes configurações da molécula do corante AP-4 interagindo com o NTCPS (8,0).

Configuração	E_{lig} (eV)	E_{lig} (kJ mol ⁻¹)	Ligação	d_{lig} (Å)	TC (Elétrons)
A	- 0,70	- 67,54	C _{tubo} -H	2,95	- 0,07
B	- 0,78	- 75,26	C _{tubo} -H	1,89	- 0,21
C	- 0,76	- 73,33	C _{tubo} -H	2,30	- 0,21
D	- 0,78	- 75,26	C _{tubo} -H	2,08	- 0,15

De acordo com a Tabela 6.15, todas as configurações estudadas exibem E_{lig} em torno de 0,78 eV ou 75,26 kJ mol⁻¹ (ambos em módulo). A magnitude da energia de ligação está no regime de interação eletrostática [32]. Sendo assim, a ordem de grandeza da energia de ligação está de acordo com a magnitude da entalpia obtida experimentalmente, o que corrobora o regime de interação eletrostática entre o adsorvente e o adsorvato.

Em uma primeira análise, a configuração mais estável é aquela em que o grupo antraquinona está localizado acima do tubo e ao longo do seu eixo, ou seja, a configuração B (Figura 6.23 (B)), pois apesar de possuir mesma E_{lig} da configuração D, a TC na configuração B é maior.

O mais alto orbital molecular ocupado (HOMO) e o mais baixo orbital molecular desocupado (LUMO), bem como as estruturas de bandas eletrônicas para o NTCPS (8,0), para a molécula do corante AP-4 e para a molécula do AP-4 interagindo com o NTCPS (sistema NTCPS (8,0)/AP-4), nas configurações A, B, C e D, são apresentados na Figura 6.24 e na Figura 6.25. Das bandas de energia (Figura 6.24 e Figura 6.25), verifica-se que o NTCPS (8,0) se comporta como um sistema semicondutor, apresentando uma pequena diferença entre as bandas de valência e de condução (gap) de 0,6 eV. Este resultado está de acordo com os resultados relatados anteriormente na literatura [116].

A partir da Figura 6.24 (A), verifica-se que a diferença entre o HOMO e o LUMO para a molécula do corante AP-4 é de 1,13 eV, o que desempenha um papel importante na estabilidade dessa molécula. Também é observado que o corante AP-4 exibe altos valores de $plots$ de densidade de carga, tanto para o HOMO quanto para o LUMO, sobre os anéis de carbono, grupos cetona e amino. Isso indica a grande probabilidade de que esses sítios podem sofrer tanto ataque eletrofílico quanto nucleofílico. Além disso, também é visualizado através

da Figura 6.25, para maioria das configurações estudadas, que a banda de valência apresenta uma grande contribuição do corante AP-4 enquanto a banda de condução apresenta uma grande contribuição do NTCPS (8,0).

Com relação as distâncias entre a banda de valência e a banda de condução, essas se mantêm inalteradas quando se compara as distâncias, para todas as configurações estudadas, do sistema NTCPS (8,0)/AP-4 (Figura 6.25), com a do NTCPS (8,0) puro (Figura 6.24 (B)). Quando se compara o *gap* do NTCPS (8,0) puro (Figura 6.24(B)), com o *gap* do sistema NTCPS (8,0)/AP-4 (Figura 6.25), esse se mantêm inalterado para todas as configurações estudadas. Ainda, comparando a estrutura da banda eletrônica do NTCPS (8,0) puro com a estrutura do sistema NTCPS (8,0)/AP-4, essa também não apresenta mudanças significativas em torno da energia de Fermi, mesmo para configurações com maiores energias de ligação. Estes resultados indicam uma fraca interação entre a molécula e o tubo, reforçando a idéia de interação eletrostática. Essa fraca interação entre corante e nanotubo também pode ser visualizada a partir da pequena transferência de carga (Tabela 6.15) do NTCPS (8,0) para o corante AP-4.

A análise populacional de Mulliken mostra uma transferência de carga de aproximadamente de 0,2 elétrons do tubo em direção a molécula do corante AP-4 (Tabela 6.15). Verifica-se que, para todas as configurações, a molécula de AP-4 interage fracamente com o NTCPS (8,0) e, além disso, não há nenhuma hibridização significativa (Figura 6.25).

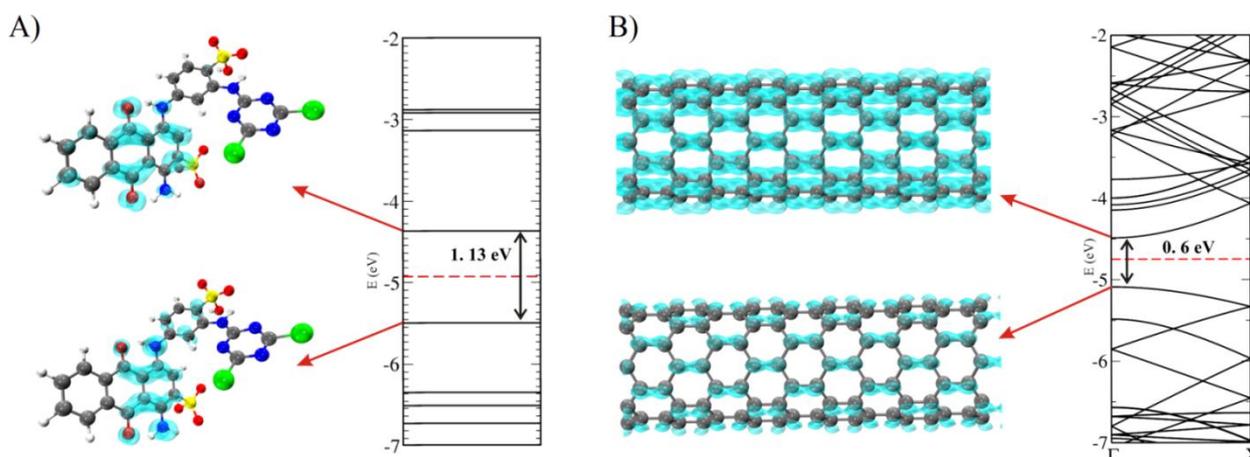


Figura 6.24: Estruturas de bandas eletrônicas e *plots* da densidade de carga: (A) molécula do corante AP-4 e (B) NTCPS (8,0).

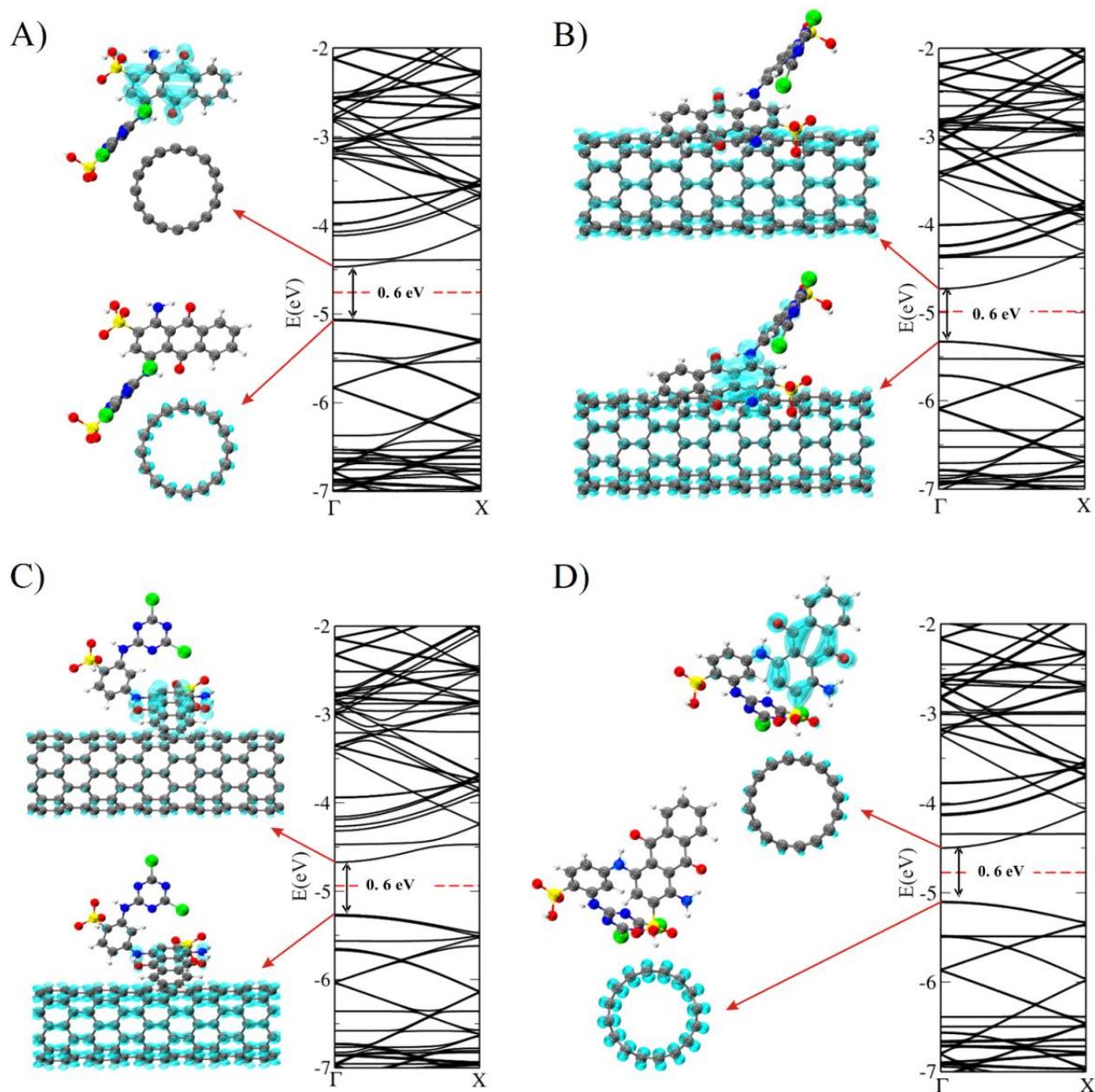


Figura 6.25: Estruturas de bandas eletrônicas e *plots* da densidade de carga da molécula do corante AP-4 adsorvido sobre o NTCPS (8,0), em 4 diferentes configurações (A), (B), (C) e (D).

7 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos na investigação de nanotubos de carbono (NTCs) como nanoadsorventes na remoção de corantes sintéticos de efluentes aquosos, é possível inferir as seguintes conclusões:

7.1 Obtenção de Nanotubos de Carbono de Parede Simples

- Foi possível obter nanotubos de carbono de parede simples (NTCPS) a partir da técnica de Deposição Química de Vapor Catalisada (DQVC), utilizando Fe-Mo como catalisador, suportado por MgO e empregando hexano como fonte de carbono.

- O parâmetro de qualidade (I_D/I_G) dos NTCPSs, calculado através da relação das intensidades das bandas D e G, foi de $I_D/I_G = 0,09$. Esse baixo valor é um indicativo de que os NTCPSs produzidos para o presente estudo possuem um número muito baixo de defeitos em sua estrutura do tipo sp^2 .

7.2 Adsorção do corante Vermelho Reativo 194

- Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) e carvão ativo em pó (CA) se mostraram bons adsorventes para a remoção do corante têxtil azo-reativo Vermelho Reativo 194 (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⁻¹ 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 entalpia (ΔH°), entropia (ΔS°) e energia livre (ΔG°) foram calculados. A magnitude da ΔH° é compatível com uma interação eletrostática entre os adsorventes e o adsorvato. Os valores negativos de ΔG° indicaram que a adsorção do corante reativo VR-194 pelos adsorventes foi espontânea e favorável para todas as temperaturas estudadas. Os valores positivos de ΔS° confirmam a preferência das moléculas do VR-194 pela superfície dos adsorventes. O aumento no valor da constante de equilíbrio de Liu (K_g) com aumento da temperatura sugere que processo de adsorção é de natureza endotérmica.

- Na simulação de um efluente da indústria têxtil, contendo diversos corantes reativos e auxiliares químicos, os NTCPMs apresentaram um excelente desempenho, removendo pelo menos 98,7% da mistura de corantes.

- NTCPMs carregados com o corante VR-194 podem ser regenerados de forma eficiente utilizando uma mistura de metanol + 4 mol L⁻¹ NaOH, sugerindo a sua utilização no tratamento de efluentes industriais contendo esse tipo de corante.

7.3 Adsorção do corante Azul de Procion MX-R

- Nanotubos de carbono de parede simples e de multicamadas se mostraram primorosos adsorventes para remoção do corante antraquinona-reativo Azul de Procion MX-R (AP-4) de soluções aquosas.

- O corante AP-4 interagiu com o nanoadsorventes na interface sólido/líquido, quando suspensos em água. As melhores condições foram colocadas em relação ao pH e tempo de contato para saturar os locais disponíveis situados na superfície do nanoadsorvente.

- O estudo cinético foi realizado utilizando os modelos de ordem geral, pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda, sendo o primeiro o que melhor representou a cinética de adsorção.

- O modelo de difusão intrapartícula também foi utilizado e forneceu uma multilinearidade para a adsorção do corante AP-4, o que sugere que o processo envolve mais de uma etapa cinética.

- Os modelos isotérmicos de Langmuir, de Freundlich e de Liu foram utilizados para descrever o equilíbrio de adsorção, sendo a isoterma de Liu a que melhor se ajustou ao corante AP-4. As capacidades máximas de adsorção foram 502,5 e 567,7 mg g⁻¹ para NTCPM e NTCPS, respectivamente. A maior capacidade de adsorção do NTCPS pode ser atribuída às suas propriedades de textura.

- Os parâmetros termodinâmicos de adsorção (ΔH° , ΔS° e ΔG°) foram calculados e indicam que a adsorção do corante reativo AP-4 pelos NTCs ocorre de forma endotérmica, espontânea e favorável. Adicionalmente, a magnitude da ΔH° indica que processo de adsorção se dá através de interação eletrostática entre os nanoadsorventes e o adsorvato.

- No tratamento de um efluente têxtil sintético contendo diferentes corantes e auxiliares químicos, os nanoadsorventes NTCPM e NTCPS removeram 99,89% e 99,98% da mistura de corantes, respectivamente.

- Os resultados teóricos, obtidos através cálculos *ab initio* fundamentados na teoria do funcional da densidade (DFT), implementados no código SIESTA, mostram que o corante AP-4 interage com o NTCPS (8,0) e a energia de ligação está no regime de interação eletrostática, o que corrobora os resultados obtidos experimentalmente.

Como consideração final, com base nos resultados obtidos, os NTCs podem desempenhar um papel importante no tratamento eficiente de efluentes industriais contaminados com corantes. Os NTCPMs se mostraram mais eficientes que o CA, adsorvato com maior utilização industrial, no caso onde foi utilizado o corante azo-reativo Vermelho Reativo 194. Por outro lado, os NTCPSs se mostraram mais hábeis que os NTCPMs, no caso onde foi empregado o corante atraquinona-reativo Azul de Procion MX-R. Esses resultados se devem, basicamente, às propriedades de textura dos NTCs, que são extremamente interessantes para tipo de adsorvato. Além disso, as interações dos corantes reativos com os adsorventes estão na faixa de interação eletrostática, o que é corroborado pelos resultados teóricos obtidos através de simulação computacional.

Portanto, esse trabalho indica a promissora utilização de NTCPM e NTCPS como nanoadsorventes para o tratamento eficiente de efluentes industriais contaminados com

corantes, devido à elevada afinidade e capacidade para adsorção, desde que o pH do efluente seja ácido. Além disso, a utilização desses pode ser economicamente viável, tendo em vista sua regeneração e reutilização, e também, deve-se considerar a tendência dos últimos anos de redução de preços dos NTCs no mercado internacional [212].

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como perspectivas futuras para a continuação das análises desenvolvidas nesta Tese, poder-se-ia propor:

- Avaliar as propriedades estruturais e eletrônicas dos NTCs carregados com corante sintético através da técnica de espectroscopia Raman;
- Realizar estudos cinéticos e de equilíbrio de adsorção de corantes sintéticos utilizando nanotubos de carbono de paredes dupla;
- Realizar estudos conformacionais e das propriedades eletrônicas de um NTCPS metálico interagindo com uma molécula do corante reativo AP-4, através de cálculos *ab initio*.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Savage, N., Diallo, M., Duncan, J., Street, A., Sustich, R. (2009). Nanotechnology Applications for clean water. *Micro & nano technologies, William Andrew Inc.*, Norwich, New York.
- [2] Pavan, F. A., Dias, S. L. P., Lima, E. C., Benvenuti, E. V. (2008). Removal of Congo red from aqueous solution by anilinepropylsilica xerogel. *Dyes Pigm.*, 76, 64-69.
- [3] Pavan, F. A., Gushikem, Y., Mazzocato, A. C., Dias, S. L. P., Lima, E. C. (2007). Statistical design of experiments as a tool for optimizing the batch conditions to methylene blue biosorption on yellow passion fruit and mandarin peels. *Dyes Pigm.*, 72, 256-266.
- [4] Brookstein, D. S. (2009). Factors associated with textile pattern dermatitis caused by contact allergy to dyes, finishes, foams, and preservatives. *Dermatol. Clin.*, 27, 309-322.
- [5] Lima, R. O. A., Bazo, A. P., Salvadori, D. M. F., Rech, C. M., Oliveira, D. P., Umbuzeiro, G. A. (2007). 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, 53-60.
- [6] Carneiro, P. A., Umbuzeiro, G. A., Oliveira, D. P., Zanoni, M. V. B (2010). Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse effluent bearing disperse dyes. *J. Hazard. Mater.*, 174, 694-699.
- [7] Afkhami, A., Saber-Tehrani, M., Bagheri, H. (2010). Modified maghemite nanoparticles as an efficient adsorbent for removing some cationic dyes from aqueous solution. *Desalination*, 263, 240-248.
- [8] Guarantini, C., Zanoni, M. (2000). Corantes têxteis. *Quim. Nova*, 23, 71-78.
- [9] Gupta, V. K., Suhas (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. *J. Environ. Manage.*, 90, 2313-2342.
- [10] Royer, B. (2008). Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de *Araucaria angustifolia* como bioissorvente. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [11] Epolito, W. J., Lee, Y. H., Bottomley, L. A., Pavlostathis, S. G. (2005). Characterization of the textile anthraquinone dye Reactive Blue 4. *Dyes Pigm.*, 67(1), 35-46.

-
- [12] Riera-Torres, M., Gutiérrez, M.-C. (2010). Colour removal of three reactive dyes by UV light exposure after electrochemical treatment. *Chem. Eng. J.*, 156, 114-120.
- [13] Ruthven, D. M. (1984). Principles of adsorption and adsorption processes. *John Wiley & Sons, Inc.*, New York.
- [14] Demirbas, A. (2009). Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. *J. Hazard. Mater.*, 167, 1-9.
- [15] Luo, X., Zhang, L. (2009). High effective adsorption of organic dyes on magnetic cellulose beads entrapping activated carbon. *J. Hazard. Mater.*, 171, 340-347.
- [16] Mishra, A. K., Arockiadoss, T., Ramaprabhu, S. (2010). Study of removal of azo dye by functionalized multi walled carbon nanotubes. *Chem. Eng. J.* 162, 1026-1034.
- [17] Chun, H., Yizhong, W. (1999). Decolorization and biodegradability of photocatalytic treated azo dyes and wool textile wastewater. *Chemosphere*, 39(12), 2107-2115.
- [18] Savage, N., Diallo, M. S. (2005). Nanomaterials and water purification: opportunities and challenges. *J. Nanopart. Res.*, 7, 331-342.
- [19] Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354, 56-58.
- [20] Yildirim, T., Ciraci, T. (2005). Titanium-decorated carbon nanotubes as a potential high-capacity hydrogen storage medium. *Phys. Rev. Lett.*, 94, 175501.
- [21] Ioannatos, G. E., Verykios, X. E. (2010). H₂ storage on single- and multi-walled carbon nanotubes. *Int. J. Hydrogen Energy*, 35, 622-628.
- [22] Lu, C. S., Chiu, H. S. (2006). Adsorption of zinc(II) from water with purified carbon nanotubes. *Chem. Eng. Sci.*, 61, 1138-1145.
- [23] Lu, C., Liu, C. (2006). Removal of nickel(II) from aqueous solution by carbon nanotubes. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 81, 1932-1940.
- [24] Li, Y. H., Wang, S., Luan, Z., Ding, J., Xu, C., Wu, D. (2003). Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution by surface oxidized carbon nanotubes. *Carbon*, 41, 1057-1062.
- [25] Li Y. H., Di, Z., Ding, J., Wu, D., Luan, Z., Zhu, Y. (2005). Adsorption thermodynamic, kinetic and desorption studies of Pb²⁺ on carbon nanotubes. *Water Res.*, 39, 605-609.
- [26] Hu, J., Chen, C., Zhu, X., Wang, X. (2009). Removal of chromium from aqueous solution by using oxidized multiwalled carbon nanotubes. *J. Hazard. Mater.*, 162, 1542-1550.

-
- [27] Pillaya, K., Cukrowska, E. M., Coville, N. J. (2009). Multi-walled carbon nanotubes as adsorbents for the removal of parts per billion levels of hexavalent chromium from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 166, 1067-1075.
- [28] Kuo, C. Y. (2009). Water purification of removal aqueous copper(II) by as-grown and modified multi-walled carbon nanotubes. *Desalination*, 249, 781-785.
- [29] Upadhyayula, V. K. K., Deng, S., Mitchell, M. C., Smith, G. B. (2009). Application of carbon nanotube technology for removal of contaminants in drinking water: A review. *Sci. Total Environ.*, 408, 1-13.
- [30] Upadhyayula, V. K. K., Deng, S., Smith, G. B., Mitchell, M. C. (2009). Adsorption of *Bacillus Subtilis* on single walled carbon nanotube aggregates, activated carbon and nanoceramTM. *Water Res.* 43(1), 1-9.
- [31] Yang, K., Xing, B. (2009). Adsorption of fulvic acid by carbon nanotubes from water. *Environ. Pollut.*, 157, 1095-1100.
- [32] Kuo, C. Y., Wu, C. H., Wuc, J. Y. (2008). Adsorption of direct dyes from aqueous solutions by carbon nanotubes: determination of equilibrium, kinetics and thermodynamics parameters. *J. Colloid Interface Sci.*, 327, 308-315.
- [33] Yao, Y., Xu, F., Chen, M., Xu, Z., Zhu, Z. (2010). Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes. *Bioresour. Technol.* 101, 3040-3046.
- [34] Wu, C. H. (2007). Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: equilibrium, kinetics and thermodynamics. *J. Hazard. Mater.* 144, 93-100.
- [35] Chatterjee, S., Chatterjee, T., Lim, S. R., Woo, S. H. (2011). Effect of the addition mode of carbon nanotubes for the production of chitosan hydrogel core-shell beads on adsorption of Congo red from aqueous solution. *Bioresour. Technol.*, 102, 4402-4409.
- [36] Chang, P. R., Zheng, P., Liu, B., Anderson, D. P., Yu, J., Ma, X. (2011). Characterization of magnetic soluble starch-functionalized carbon nanotubes and its application for the adsorption of the dyes. *J. Hazard. Mater.* 186, 2144-2150.
- [37] Pin, W. J., Chi, Y. H., Te, H. C. (2011). Adsorption of Phenol and Basic Dye on Carbon Nanotubes/Carbon Fabric Composites from Aqueous Solution. *Sep. Sci. Technol.*, 46, 340-348.
- [38] Savage, G. (1992). Carbon-carbon composite. *Chapman & Hall*, London.

-
- [39] Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Sugihara, K., Spain, I. L., Goldberg, H. A. (1988). Graphite fibers and filaments. *Springer-Verlag*, Berlin.
- [40] Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Avouris, Ph. (2001). Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties and applications. *Springer-Verlag*, Berlin.
- [41] O'Connell, J. M. (2006). Carbon nanotubes: properties and applications. *Taylor & Francis Group, LLC*, New York.
- [42] Bragg, W. H., Bragg, W. L. (1913). The structure of the diamond. *Nature*, *91*, 557-557.
- [43] Terrones, M., Botello-Méndez, A. R., Campos-Delgado, J., López-Urías, F., Vega-Cantú, Y. I., Rodríguez-Macías, F. J., *et al.* (2010). Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications. *Nano Today*, *5*(4), 351-372.
- [44] Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., Smalley, R. E. (1985). C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, *318*, 162-163.
- [45] Fuller, R. B. (1983). Inventions – The Patented Works of Buckminster Fuller. *St. Martin's Press*, New York.
- [46] Krätschmer, W., Lamb, L. D., Fostiropoulos, K., Huffman, D. R. (1990). Solid C₆₀: A new form of carbon. *Nature*, *347*, 354-358.
- [47] Ebbensen, T. W., Ajayan, P. M. (1992). Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature*, *358*, 220-222.
- [48] Iijima, S., Ichihashi, T., (1993). Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, *363*, 603-605.
- [49] Bethune, D. S., Klang, C. H., De Vries, M. S., Gorman, G., Savoy, R., Vazques, J., *et al.* (2003). Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, *363*, 605-607.
- [50] Bacon, R. (1960). Growth, structure, and properties of graphite whiskers. *J. Appl. Phys.*, *31*, 283-290.
- [51] Endo, M., Oberlin, A., Koyama, T. (1976). Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *J. Cryst. Growth*, *32*, 335-349.
- [52] Wallace, P. R. (1947). The band theory of graphite. *Phys. Rev.*, *71*, 622-634.
- [53] McClure, J. W. (1956). Diamagnetism of graphite. *Phys. Rev.*, *104*, 666-671.

-
- [54] Slonczewski, J. C., Weiss, P. R. (1958). Band structure of graphite. *Phys. Rev.*, *109*, 272-279.
- [55] Geim, A. K., Kim, P. (2008). Carbon wonderland. *Sci. Am.*, *298*, 68-75.
- [56] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubons, S. V., *et al.* (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, *306*, 666-669.
- [57] Geim, A. K., Novoselov, K. S. (2007). The rise of graphene. *Nat. Mater.*, *6*, 183-191.
- [58] Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Saito, R. (1992). Carbon fibers based on C₆₀ and their symmetry. *Phys. Rev. B.*, *45*, 6234-6242.
- [59] Saito, R., Fujita, M., Dresselhuas, G., Dresselhaus, M. S. (1992). Electronic structure of chiral graphene tubules. *Appl. Phys. Lett.*, *60*, 2204-2207.
- [60] Souza-Filho, A. G., Fagan, S. F. (2007). Funcionalização de nanotubos de carbono. *Quim. Nova*, *30*, 1695-1703.
- [61] Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Saito, R. (1995). Physics of carbon nanotubes. *Carbon*, *33*, 883-891.
- [62] Mintmire, J. W., Dunlap, B. I., White, C. T. (1992). Are fullerene tubules metallic? *Phys.Rev. Lett.*, *68*, 631-634.
- [63] Blasé, X., Benedict, L. X., Shirley, E. L., Louie, S. G. (1994). Hybridization effects and metallicity in small radius carbon nanotubos. *Phys. Rev. Lett*, *72*, 1878-1881.
- [64] Avouris, Ph. (2002). Molecular electronics with carbon nanotubes. *Acc. Chem. Res.*, *35*, 1026-1034.
- [65] Barros, E. B., Jorio, A., Samsonidze, G. G., Capaz, R. B., Souza-Filho, A. G., Mendes-Filho, J., *et al.* (2006). Review on the symmetry-related properties of carbon nanotubes. *Phys. Rep.*, *431*, 261-302.
- [66] Appenzeller, J., Martel, R., Avouris, Ph., Stahl, H., Lengeler, B. (2001). Optimized contact configuration for the study of transport phenomena in ropes of single-wall carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, *78*, 3313-3315.
- [67] Frank, S., Poncharal, P., Wang, Z. L., Deheer, W. A. (1998). Carbon nanotube quantum resistors. *Science*, *280*, 1744-1746.
- [68] Salvetat-Delmotte, J.-P., Rubio, A. (2002). Mechanical properties of carbon nanotubes: A fiber digest for beginners. *Carbon*, *40*, 1729-1734.

-
- [69] Yu, M.-F., Files, B. S., Arepalli, S., Ruoff, R. S. (2000). Tensile loading of ropes of single-wall nanotubes and their mechanical properties. *Phys. Rev. Lett.*, *84*, 5552-5555.
- [70] Meo, M., Rossi, M. (2006). Prediction of Young's modulus of single wall carbon nanotubes by molecular-mechanics based finite element modelling. *Compos. Sci. Technol.*, *66*, 1597-1605.
- [71] Wenxing, B., Changchun, Z., Wanzhao, C. (2004). Simulation of Young's modulus of single-walled carbon nanotubes by molecular dynamics. *Physica B*, *352*, 156-163.
- [72] Yu, M.-F., Lourie, O., Dyer, M. J., Moloni, K., Kelly, T. F., Ruoff, R. S. (2000). Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science*, *287*, 637-640.
- [73] Chang, C. C., Hsu, I. K., Aykol, M., Hung, W. H., Chen, C. C., Cronin, S. B. (2010). A new lower limit for the ultimate breaking strain of carbon nanotubes. *ACS Nano*, *4* (9), 5095-5100.
- [74] Collins, P. G., Avouris, Ph. (2000). Nanotubes for electronics. *Sci. Am.*, *Dec.*, 67-69.
- [75] Falvo, M. R., Clary, G. J., Taylor, R. M., Chi, V., Brooks, F. P., Washburn, S., *et al.* (1997). Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain. *Nature*, *389*, 582-584.
- [76] Berber, S., Kwon, Y.-K., Tomànek, D. (2000). Universally high thermal conductivity of carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, *84*, 4613-4616.
- [77] Pop, E., Mann, D., Wang, Q., Goodson, K., Dai, H. (2006). Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature. *Nano Lett.*, *6*, 96-100.
- [78] Kim, P., Shi, L., Majumdar, A., McEuen, P. L. (2001). Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, *87*, 215502.
- [79] Jin, R., Zhou, Z. X., Mandrus, D., Ivanov, I., Eres, G., Howe, J. Y., *et al.* (2007). The effect of annealing on the electrical and thermal transport properties of macroscopic bundles of long multi-walled carbon nanotubes. *Physica B*, *388*, 326-330.
- [80] Serp, P., Corrias, M., Kalck, P. (2003). Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. *Appl. Catal. A: Gen.*, *253*, 337-358.
- [81] Yang, C. M., Kaneko, K., Yudasaka, M., Iijima, S. (2002). Surface chemistry and pore structure of purified HiPco single-walled carbon nanotube aggregates. *Physica. B*, *323*, 140-142.

-
- [82] Niu, J. J., Wang, J. N., Jiang, Y., Su, L. F., Ma, J. (2007). An approach to carbon nanotubes with high surface area and large pore volume. *Microporous Mesoporous Mater.*, 100, 1-5.
- [83] Li, F., Wang, Y., Wang, D., Wei, F. (2004). Characterization of single-wall carbon nanotubes by N₂ adsorption. *Carbon*, 42, 2375-2378.
- [84] Yang, Q. H., Hou, P. X., Bai, S., Wang, M. Z., Cheng, H. M. (2001). Adsorption and capillarity of nitrogen in aggregated multi-walled carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, 345, 18-24.
- [85] Babaa, M. R., Dupont-Pavlovsky, N., McRae, E., Masenelli-Varlot, K. (2004). Physical adsorption of carbon tetrachloride on as-produced and on mechanically opened single walled carbon nanotubes. *Carbon*, 42, 1549-1554.
- [86] Agnihotri, S., Mota, J. P. B., Rostam-Abadi, M., Rood, M. J. (2006). Adsorption site analysis of impurity embedded single-walled carbon nanotube bundles. *Carbon*, 44, 2376-2383.
- [87] Farhat, S., de La Chapelle, M. L., Loiseau, A., Scott, C. D., Lefrant, S., Journet, C., *et al.* (2001). Diameter control of single-walled carbon nanotubes using argon-helium mixture gases. *J. Chem. Phys.*, 115, 6752-6759.
- [88] Waldorff, E. I., Waas, A. M., Friedmann, P. P., Keidar, M. (2004). Characterization of carbon nanotubes produced by arc discharge: effect of the background pressure. *J. Appl. Phys.*, 95, 2749-2754.
- [89] Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H., Petit, P., Robert, J., *et al.* (1996). Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science*, 273, 483-487.
- [90] Guo, T., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D. T., Smalley, R. E. (1995). Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chem. Phys. Lett.*, 243, 49-54.
- [91] Guo, T., Nikolaev, P., Rinzler, A. G., Tománek, D., Colbert, D. T., Smalley, R. E. (1995). Self-assembly of tubular Fullerenes. *J. Phys Chem.*, 99, 10694-10697.
- [92] Yakobson, B. I., Smalley, R. E. (1997). Fullerene nanotubes: C_{1,000,000} and beyond. *American Scientist*, 85, 324-337.

-
- [93] Lima, D. M. (2007). Síntese de nanotubos de carbono por deposição química de vapor catalisada: correlação entre parâmetros de processo e características estruturais. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [94] Nikolaev, P., Bronikowski, M. J., Bradley, R. K., Rohmund, F., Colbert, D. T., Smith, K. A., *et al.* (1999). Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide. *Chem. Phys. Lett.*, *313*, 91-97.
- [95] Öncel, C., Yürüm, Y. (2006). Carbon nanotube synthesis via the catalytic CVD method: A review on the effect of reaction parameters. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostr.*, *14*, 17-37.
- [96] Farhat, S., Scott, C. D. (2006). Review of the arc process modeling for fullerene and nanotube production. *J. of Nanosc and Nanotech.*, *6*, 1189-1210.
- [97] Sharma, S. P., Lakkad, S. C., (2009). Morphology study of carbon nanospecies grown on carbon fibers by thermal CVD. *Technique Surface and Coatings Technology*, *203*, 1329-1335.
- [98] Endo, M., Takeuchi, K., Igarashi, S., Kobori, K., Shiraishi, M., Kroto, H. W. (1993). The production and structure of pyrolytic carbon nanotubes (PCNTs). *Journal of the Physics and Chemistry of Solids*, *54*, 1841-1848.
- [99] Dai, H., Rinzler, A. G., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D. T., Smalley, R. E. (1996). Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide. *Chem. Phys. Lett.*, *260*, 471-475.
- [100] Bierdel, M., Buchholz, S., Michele, V., Mleczko, L., Rudolf, R., Voetz, M., Wolf, A. (2007). Industrial production of multiwalled carbon nanotubes. *Phys. Stat. Sol. (B)* *244*, 3939-3943.
- [101] Seidel, R., Duesberg, G. S., Unger, E., Graham, A. P., Liebau, M., Kreupl, F. (2004). Chemical vapor deposition growth of single-walled carbon nanotubes at 600°C and a simple growth model. *J. Phys. Chem. B*, *108* (6), 1888-1893.
- [102] Wagner, R. S., Ellis, W. C. (1964). Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth (new method growth catalysis from impurity whisker epitaxial + large crystals SI E). *Appl. Phys. Lett.* *4*(5), 89-90.
- [103] Saito, Y., Okuda, M., Tomita, M., Hayashi, T. (1995). Extrusion of single-wall carbon nanotubes via formation of small particles condensed near an arc evaporation source. *Chem. Phys. Lett.*, *236*, 419-426.

-
- [104] Yoshida, H., Takeda, S., Uchiyama, T., Kohno, H., Homma, Y. (2008). Atomic-scale in-situ observation of carbon nanotube growth from solid state iron carbide nanoparticles. *Nano Lett.*, 8, 2082-2086.
- [105] Moisala, A., Nasibulin, A. G., Kauppinen, E. I. (2003). The role of metal nanoparticles in the catalytic production of single-walled carbon nanotubes: A review. *J. Phys.: Condens. Matter*, 15, S3011-S3035.
- [106] Liao, Q., Sun, J., Gao, L. (2008). Adsorption of chlorophenols by multi-walled carbon nanotubes treated with HNO₃ and NH₃. *Carbon*, 46, 544-561.
- [107] Chen, Y., Liu, C., Li, C., Cheng, H. M. (2006). Pore structures of multi-walled carbon nanotubes activated by air, CO₂ and KOH. *J. Porous Mater.*, 13, 141-146.
- [108] Lee, S. M., Lee, S. C., Jung, J. H., Kim, H. J. (2005). Pore characterization of multi-walled carbon nanotubes modified by KOH. *Chem. Phys. Lett.*, 416, 251-255.
- [109] Benny, T. H., Bandosz, T. J., Wong, S. S. (2008). Effect of ozonolysis on the pore structure, surface chemistry, and bundling of single walled carbon nanotubes. *J. Colloid. Interface Sci.*, 317, 375-382.
- [110] Lu, C., Su, F. (2007). Adsorption of natural organic matter by carbon nanotubes. *Sep. Purif. Technol.*, 58, 113-121.
- [111] Klumpp, C., Kostarelos, K., Prato, M., Bianco, A. (2006). Functionalized carbon nanotubes as emerging nanovectors for the delivery of therapeutics. *Biochim. Biophys. Acta.*, 1758, 404-412.
- [112] Banerjee, S., Hemraj-Benny, T., Wong, S. S. (2005). Covalent surface chemistry of single-walled carbon nanotubes. *Adv. Mater.*, 17, 17-29.
- [113] Hirsch, A., Vostrowsky, O. (2005). Functionalization of Carbon Nanotubes. *Top. Curr. Chem.*, 245, 193-237.
- [114] Peng, S., Cho, K. (2000). Chemical control of nanotube electronics. *Nanotechnology*, 11, 57-60.
- [115] Fagan, S. B., Souza Filho, A. G., Mendes Filho, J., Corio, P., Dresselhaus, M. S. (2005). Electronic properties of Ag- and CrO₃-filled single-wall carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* 406, 54-59.

-
- [116] Fagan, S. B., Silva, L. B., Mota, R. (2003). *Ab Initio* study of radial deformation plus vacancy on carbon nanotubes: Energetics and electronic properties. *Nano Lett.*, 3, 289-291.
- [117] Zhao, J., Park, H., Han, J., Lu, J. P. (2004). Electronic properties of carbon nanotubes with covalent sidewall functionalization. *J. Phys. Chem.*, 108, 4227-4230.
- [118] Choi, H. J., Ihm, J., Louie, G., Cohen, M. L. (2000). Defects, quasibound states, and quantum conductance in metallic carbon nanotubes. *Phys. Rev., Lett.* 84, 2917-2920.
- [119] Fagan, S. B., Silva, A. J., Mota, R., Baierle, R. J. (2003). Functionalization of carbon nanotubes through the chemical binding of atoms and molecules. *Phys. Rev.*, 67, 033405.
- [120] da Silva, L. B., Fagan, S. B., Mota, R., Fazzio, A. (2006). Silicon adsorption in defective carbon nanotubes: a first principles study. *Nanotechnology*, 17, 4088-4091.
- [121] Andrade, M. J., Weibel, A., Laurent, C., Roth, S., Bergmann, C. P., Estournès, C., Peigney, A. (2009). Electrical conductive double-walled carbon nanotubes-silica glass nanocomposites prepared by the sol-gel process and Spark Plasma sintering. *Scripta Materialia*, 61, 988-991.
- [122] Veloso, M. V., Souza, A. G., Mendes, J., Fagan, S. B., Mota, R. (2006). *Ab initio* study of covalently functionalized carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, 30, 71-74.
- [123] Smith, B. W., Monthieux, M., Luzzi, D. E. (1999). Carbon nanotube encapsulated fullerenes: A unique class of hybrid materials. *Chem. Phys. Lett.*, 315, 31-36.
- [124] Guan, L., Suenaga, K., Okubo, S., Okazaki, T., Iijima, S. (2008). Metallic wires of lanthanum atoms inside carbon nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 2162-2163.
- [125] Rao, G. P., Lu, C., Su, F. (2007). Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: A review. *Sep. Purif. Technol.*, 58, 224-231.
- [126] Duran, N., Mattoso, L. H. C., de Moraes, P. C. (2006). Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação. *Artliber*, São Paulo.
- [127] Belin, T., Epron, F. (2005). Characterization methods of carbon nanotubes: A review. *Mater. Sci. Eng. B*, 119, 105-118.
- [128] Freiman, S., Hooker, S., Migler, K., Arepalli, S. (2008). Measurement issues in single wall carbon nanotubes. *Natl. Inst. Stand. Technol.*, Spec. Publ., Washington.

-
- [129] Jorio, A., Pimenta, M. A., Souza, A. G., Saito, R., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S. (2003). Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering. *New J. Phys.*, *5*, 139(1)-139(17).
- [130] Milnera, M., Kürti, J., Hulman, M., Kuzmany, H. (2000). Periodic resonance excitation and intertube interaction from quasicontinuous distributed helicities in single-wall carbon nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, *84*, 1324-1327.
- [131] Ferrari, A. C., Robertson, J. (2000). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B*, *61*, 14095-14107.
- [132] Flahaut, E., Laurent, Ch., Peigney, A. (2005). Catalytic CVD synthesis of double and triple-walled carbon nanotubes by the control of the catalyst preparation. *Carbon*, *43*, 375-383.
- [133] Kataura, H., Kumazawa, Y., Maniwa, Y., Ohtsuka, Y., Sen, R., Suzuki, S., *et al.* (2000). Diameter control of single-walled carbon nanotubes. *Carbon*, *38*, 1691-1697.
- [134] Arepalli, S., Nikolaev, P., Gorelik, O., Hadjiev, V., Holmes, W., Files, B., *et al.* (2004). Protocol for the characterization of single-wall carbon nanotube material quality. *Carbon*, *42*, 1783-1791.
- [135] Bahr, J. L., Yang, J. P., Kosynkin, D. V., Bronikowski, M. J., Smalley, R. E., Tour, J. M. (2001). Functionalization of carbon nanotubes by electrochemical reduction of aryl diazonium salts: A bucky paper electrode. *J. Amer. Chem. Soc.*, *123*, 6536-6542.
- [136] Kuhlmann, U., Jantoljak, H., Pfänder, N., Bernier, P., Journet, C., Thomsen, C. (1998). Infrared active phonons in single-walled carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, *294*, 237-240.
- [137] Kuzmany, H., Burger, B., Thess, A., Smalley, R. E (1998). Vibrational spectra of single wall carbon nanotube. *Carbon*, *36*, 709-712.
- [138] Eklund, P., Holden, J., Jishi, R. (1995). Vibrational modes of carbon nanotubes; Spectroscopy and theory. *Carbon*, *33*, 959-972.
- [139] Kastner, J., Pichler, T., Kuzmany, H., Curran, S., Blau, W., Weldon, D. N., *et al.* (1994). Resonance Raman and infrared spectroscopy of carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, *221*, 53-58.
- [140] Balasubramanian, K., Burghard, M. (2006). Biosensors based on carbon nanotubes. *Anal. Bioanal. Chem.*, *385*, 452-468.

-
- [141] Siquieria, Jr., J. R. (2010). Filmes automontados de nanotubos de carbono aplicados em sensores. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- [142] Kozlov, M. E., Haines, C. S., Oh, J., Lima, M. D., Fang, S. (2009). Sound of carbon nanotube assemblies. *J. Appl. Phys.*, *106*, 124311-124319.
- [143] Khang, D., Park, G. E., Webster, T. J. (2008). Enhanced chondrocyte densities on carbon nanotube composites: the combined role of nanosurface roughness and electrical stimulation. *J. Biomed. Mater. Res. A.*, *86(1)*, 253-260.
- [144] Venkataraman, K. (1965). The Chemistry of Synthetic Dyes. *Academic Press Inc.*, New York.
- [145] Billmeyer, F. W. Jr., Saltzman, M. (2000). Principles of color technology ^{3rd}Ed.. *John Wiley & Sons, Inc.*, New York.
- [146] de Boer, J. H. (1968). The dynamical character of adsorption ^{2nd}Ed.. *Clarendon Press*, Oxford.
- [147] Dąbrowski, A. (2001). Adsorption - from theory to practice. *Adv. Colloid. Interface Sci.*, *93*, 135-224.
- [148] McCabe, W. L., Smith, J. C., Harriot, P. (1985). Unit operations of chemical engineering ^{4th} Ed.. *McGraw-Hill International Editions*, New York.
- [149] Rajkumar, D., Song, B. J., Kim, J. G. (2007). Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds. *Dyes Pigm.*, *72*, 1-7.
- [150] Crini, G., Peindy, H. N. (2006). Adsorption of C.I. Basic Blue 9 on cyclodextrin-based material containing carboxylic groups. *Dyes Pigm.*, *70*, 204-211.
- [151] Yang, R.T. (1987). Gas separation by adsorption processes. *Butterworths*, London.
- [152] Freundlich, H. (1906). Über die Adsorption in Lösungen. *Z. Phys. Chem.*, *57*, 385-470.
- [153] Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, *40*, 1361-1403.
- [154] Liu, Y., Xu, H., Yang, S. F., Tay, J. H. (2003). A general model for biosorption of Cd²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ by aerobic granules. *J. Biotechnol.*, *102*, 233-239.
- [155] Ho, Y. S., McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.*, *34(5)*, 451-465.

-
- [156] Liu, Y., Shen, L. (2008). A general rate law equation for biosorption. *Biochem. Eng. J.*, 38, 390–394.
- [157] Aksu, Z., Tezer, S. (2000). Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of remazol black B by *Rhizopus Arrhizus* in a batch system: Effect of temperature. *Process Biochem.*, 36, 431-439.
- [158] Shawabkeh, R. A., Tutunji, M. F. (2003). Experimental study and modeling of basic dye sorption by diatomaceous. *Clay. Appl. Clay Sci.*, 24, 111-120.
- [159] Yang, X., Al-Duri, B. (2005). Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. *J. Colloid Interface Sci.*, 287, 25-34.
- [160] Lopes, E. C. N., dos Anjos, F. S. C., Vieira, E. F. S., Cestari, A. R. (2003). An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes. *J. Colloid Interface Sci.*, 263, 542-547.
- [161] Özcan, A. S., Özcan, A. (2004). Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. *J. Colloid Interface Sci.*, 276, 39-46.
- [162] Kannan, N., Sundaram, M. M. (2001). Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons – a comparative study. *Dyes Pigm.*, 51, 25-40.
- [163] Basibuyuk, M., Forster, C. F. (2003). An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) on to live activated sludge system. *Process Biochem.*, 38, 1311-1316.
- [164] McKay, G. (1982). Adsorption of dyestuffs from aqueous solutions with activated carbon I: Equilibrium and batch contact-time studies. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 32, 759-772.
- [165] Dąbrowski, A. (2001). Adsorption - from theory to practice. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 93,135-224.
- [166] Bhatnagar, A., Jain, A. K. (2005). Comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water. *J. Colloid Interface Sci.*, 281, 49-55.

-
- [167] Vaghetti, J. C. P., Lima, E. C., Royer, B., da Cunha, B. M., Cardoso, N. F., Brasil, J. L., *et al.* (2009). Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.*, *162*, 270-280.
- [168] Netpradit, S., Thiravetyan, P., Towprayoon, S. (2004). Adsorption of three Azo reactive dyes by metal hydroxide sludge: effect of temperature, pH, and electrolytes. *J. Colloid Interface Sci.*, *270*, 255-261.
- [169] Al-Degs, Y., Khraisheh, M. A. M., Allen, S. J., Ahmad, M. N. (2000). Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Water Res.*, *34*(3), 927-935.
- [170] Robinson, T., Chandran, B., Nigam, P. (2002). Effect of pretreatments of three waste residues, wheat straw, corncobs and barley husks on dye adsorption. *Bioresour. Technol.*, *85*, 119-124.
- [171] Sekar, M., Sakthi, V., Rengaraj, S. (2004). Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. *J. Colloid Interface Sci.*, *279*, 307-313.
- [172] Dai, M. (1998). Mechanism of adsorption for dyes on activated carbon. *J. Colloid Interface Sci.*, *198*, 6-10.
- [173] Chao, L., Lu, Z., Li, A., Liu, W., Jiang, Z., Chen, J., *et al.* (2005). Adsorption of reactive dyes onto polymeric adsorbents: effect of pore structure and surface chemistry group of adsorbent on adsorptive properties. *Sep. Purif. Technol.*, *44*, 91-96.
- [174] Lima, M. D., Andrade, M. J., Locatelli, A., Balzaretto, N. M., Nobre, F., Bergmann, C. P., *et al.* (2007). The effect of the combustible agents on the synthesis of Fe-Mo/MgO catalysts for the production of carbon nanotubes. *Phys. Stat. Sol. B*, *244*, 3901-3906.
- [175] Yang, K., Xing, B. (2010). Adsorption of organic compounds by carbon nanomaterials in aqueous phase: Polanyi theory and its application. *Chem. Rev.*, *110*, 5989-6008.
- [176] Maultzsch, J., Reich, S., Thomsen, C., Webster, S., Czerw, R., Carroll, D. L., *et al.* (2002). Raman characterization of Boron-doped multiwalled carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, *81*, 2647-2649.
- [177] Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, *60*, 309-319.

-
- [178] Barrett, E. P., Joyner, L. G., Halenda P. P., (1951). The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.*, *73*, 373-380.
- [179] Calvete, T., Lima, E. C., Cardoso, N. F., Dias, S. L. P., Pavan, F. A. (2009). 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*, 627-636.
- [180] Roberts, J. D., Caserio, M. C. (1977). Basic Principles of Organic Chemistry, 2nd Edition. W.A. Benjamin Incorporation, London.
- [181] Jacques, R. A., Lima, E. C., Dias, S. L. P., Mazzocato, A. C., Pavan, F. A. (2007). Yellow passion-fruit shell as biosorbent to remove Cr(III) and Pb(II) from aqueous solution. *Sep. Purif. Technol.*, *57*, 193-198.
- [182] El-Khaiary, M. I., Malash, G. F., (2011). Common data analysis errors in batch adsorption studies. *Hydrometallurgy*, *105*, 314-320.
- [183] Fagan, S. B. (2003). Funcionalização de nanotubos de carbono: uma abordagem de primeiros princípios. Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.
- [184] Kohn, W., Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, *140*, A1133-A1138.
- [185] Troullier, N., Martins, J. L. (1991). Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, *43*, 1993-2006.
- [186] Martin, R. M. (2004). Electronic structure: Basic theory and practical methods, Cambridge University Press, Urbana-Champaign, Cambridge.
- [187] Soler, J. M., Artacho, E., Gale, J. D., García, A., Junquera, J., Ordejón, P., *et al.* (2002). The SIESTA method for *ab initio* order-N materials simulation. *J. Phys.: Condens. Matter*, *14*, 2745-2779.
- [188] Perdew, J. P., Zunger, A. (1981). Self-interaction correction to density-Functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, *23*, 5048-5079.
- [189] Ceperley, D. M., Alder, B. J. (1980). Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, *45*, 566-569.

-
- [190] Monkhorst, H. J., Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-Zone integrations. *Phys. Rev. B*, *13*, 5188-5192.
- [191] Boys S. F., Bernardi, F. (1970). Calculation of small molecular interactions by differences of separate total energies - some procedures with reduced errors. *Mol. Phys.*, *19*, 553-566.
- [192] Li, Y. D., Chen, J. L., Ma, Y. M., Zhao, J. B., Qin, Y. N, Chang, L. (1999). Formation of bamboo-like nanocarbon and evidence for the quasi-liquid state of nanosized metal particles at moderate temperatures. *Chem. Commun.*, 1141-1142.
- [193] Pimenta, M. A., Jorio, A., Brown, S. D. M., Souza Filho, A. G., Dresselhaus, G., Hafner, J. H., *et al.* (2001). Diameter dependence of the Raman D-band in isolated single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, *64*, 041401(1)-041401(4).
- [194] Gruneis, A., Rummeli, M. H., Kramberger, C., Barreiro, A., Pichler, T., Pfeiffer, R., *et al.* (2006). High quality double wall carbon nanotubes with a defined diameter distribution by chemical vapor deposition from alcohol. *Carbon*, *44*, 3177-3182.
- [195] Cardoso, N. F., Pinto, R. B., Lima, E. C., Calvete, T., Amavisca, C. V., Royer, B., *et al.* (2011). Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption. *Desalination*, *269*, 92-103.
- [196] Smith, B. (1999). Infrared spectral Interpretation. A systematic approach, *CRC Press*, Boca Raton.
- [197] Royer, B., Cardoso, N. F., Lima, E. C., Macedo, T. R., Airoidi, C. (2010). A useful organofunctionalized layered silicate for textile dye removal. *J. Hazard. Mater.*, *181*, 366-374.
- [198] Royer, B., Cardoso, N. F., Lima, E. C., Vaghetti, J. C. P., Simon, N. M., Calvete, T., Veses, R. C. (2009). 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*, 1213-1222.
- [199] Calvete, T., Lima, E. C., Cardoso, N. F., Vaghetti, J. C. P., Dias, S. L. P., Pavan, F. A. (2010). 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*, 1695-1706.

-
- [200] Lima, E. C., Royer, B., Vaghetti, J. C. P., Simon, N. M., da Cunha, B. M., Pavan, F.A., *et al.* (2008). 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*, 536-550.
- [201] Calvete, T., Lima, E. C., Cardoso, N. F., Dias, S. L. P., Ribeiro, E. S. (2010). Removal of brilliant green dye from aqueous solutions using home made activated carbons. *Clean: Soil., Air., Water.*, *38*, 521-532.
- [202] Royer, B. Cardoso, N. F., Lima, E. C., Ruiz, V. S. O., Macedo, T. R., Airoidi, C. (2009). Organofunctionalized kenyaite for dye removal from aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.*, *336*, 398-405.
- [203] Gay, D. S. F., Fernandes, T. H. M., Amavisca, C. V., Cardoso, N. F., Benvenuti, E. V., Costa, T. M. H., *et al.*, (2010). 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*, 128-135.
- [204] Cardoso, N. F., Lima, E. C., Pinto, I. S., Amavisca, C. V., Royer, B., Pinto, R. B., *et al.* (2011). Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution. *J. Environ. Manage.*, *92*, 1237-1247.
- [205] Royer, B., Cardoso, N. F., Lima, E. C., Macedo, T. R., Airoidi, C. (2010). Sodic and acidic crystalline lamellar magadiite adsorbents for removal of methylene blue from aqueous solutions. Kinetic and equilibrium studies. *Sep. Sci. Technol.*, *45*, 129-141.
- [206] da Silva, L. G., Ruggiero, R., Gontijo, P. M., Pinto, R.B., Royer, B., Lima, E. C. (2011). Adsorption of Brilliant Red 2BE dye from water solutions by a chemically modified sugarcane bagasse lignin. *Chem. Eng. J.*, *168*, 620-628.
- [207] Chatterjee, S., Chatterjee, T., Lim, S. R., Woo, S. H. (2011). Effect of the addition mode of carbon nanotubes for the production of chitosan hydrogel core-shell beads on adsorption of Congo red from aqueous solution. *Bioresou. Technol.*, *102*, 4402-4409.
- [208] Liu, R., Zhang, B., Mei, D., Zhang, H., Liu, J. (2011). Adsorption of methyl violet from aqueous solution by halloysite nanotubes. *Desalination*, *268*, 111-116.
- [209] Asouhidou, D. D., Triantafyllidis, K. S., Lazaridis, N. K., Matis, K. A. Kim, S. S., Pinnavaia, T. J. (2009). Sorption of reactive dyes from aqueous solutions by ordered

hexagonal and disordered mesoporous carbons. *Microporous Mesoporous Mater.*, 117, 257-267.

[210] Ho, Y. S., McKay, G. (1988). Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chem. Eng. J.*, 70, 115-124.

[211] Lima, E. C., Barbosa-Jr, F., Krug, F. J., Tavares, A. (2002). Copper determination in biological materials by ETAAS using W-Rh permanent modifier, *Talanta* 57 (2002) 177-186.

[212] Agboola, A. E., Pike, R. W., Hertwig, T. A., Lou, H. H. (2007). Conceptual design of carbon nanotube processes. *Clean Technol. Environ. Policy*, 9, 289-311.

ANEXO A - METODOLOGIA *ab initio*

Para determinar as propriedades do sistema de interesse, deduzir seus valores esperados e suas propriedades físico-químicas é necessário conhecermos a função de onda do objeto de interesse [183]. Esta função de onda é obtida a partir da resolução da Equação de Schrödinger (A.1),

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{A.1})$$

onde

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{T}_i(\vec{R}) + \hat{V}_i(\vec{R}) + \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_e + \hat{V}_{ie}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{A.2})$$

no qual $\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})$ é o operador Hamiltoniano do sistema, $\hat{T}_i(\vec{R}) = \sum_k \frac{P_k^2}{2M_k}$ é o operador

energia cinética dos íons, $\hat{V}_i(\vec{R}) = \frac{1}{2} \sum_{kk'} \frac{Z_k Z_{k'}}{|\vec{R}_k - \vec{R}_{k'}|}$ o potencial de interação íon-íon,

$\hat{T}_e(\vec{r}) = \sum_i \frac{P_i^2}{2}$ o operador de energia cinética dos elétrons, $\hat{V}_e(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ a

energia de interação elétron-elétron e $\hat{V}_{ie}(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_{ki} \frac{Z_k}{|\vec{R}_k - \vec{r}_i|}$ é o potencial de interação

íon-elétron. E é o valor numérico da energia descrita pelo estado Ψ .

No entanto, esta resolução leva a equações para sistemas de muitos corpos, criando a necessidade de fazermos o uso de algumas aproximações, tais como, Aproximação de Born-Oppenheimer (BO), Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [184] e Pseudopotencial [185].

A.1 Aproximação de Born-Oppenheimer (BO)

O movimento dos núcleos e dos elétrons é desacoplado e, sendo assim, os núcleos são tratados de maneira clássica, ou seja, o problema inicial de muitos corpos se reduz a resolver a dinâmica dos elétrons.

A.2 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

O protótipo desta teoria leva em consideração que a função de onda do sistema não é mais a grandeza fundamental, e sim a densidade eletrônica do sistema $\rho(r)$. Portanto, a equação de um sistema de N corpos, com $3N$ variáveis, se reduz a um problema de apenas três dimensões. Hohenberg e Kohn (HK) demonstraram que se conhecendo a densidade eletrônica do estado fundamental do sistema, podemos obter a energia deste estado de maneira exata. Por essa razão, pode-se afirmar que a energia E do sistema é um funcional da densidade $E[\rho(r)]$. Baseados na teoria de HK, Kohn e Sham (KS) [184] demonstraram que é possível representar o problema multieletrônico por um conjunto exatamente equivalente de equações autoconsistentes de um elétron que se move sob a ação de um potencial efetivo produzido por outros elétrons. No entanto, para se utilizar as equações de KS, devemos descrever, de forma aproximada, o potencial de troca e correlação. As duas aproximações mais utilizadas para descrevermos estes potenciais são: LDA (Aproximação da Densidade Local) e GGA (Aproximação de Gradientes Generalizados).

A.3 Pseudopotencial

Esta aproximação é introduzida para simplificar os cálculos de estrutura eletrônica e, por consequência, diminuir o custo computacional. Aqui, os elétrons de caroço (aqueles fortemente ligados ao núcleo e que, basicamente, não participam das reações químicas, suas funções de onda contribuem com a ortogonalização das funções de onda dos elétrons de valência em relação aos autoestados de caroço) e o forte

potencial coulombiano são substituídos por um pseudopotencial que atua em pseudofunções de onda de elétrons de valência (elétrons fracamente ligados ao núcleo, responsáveis pelas ligações químicas e por isso determinam as propriedades do sistema, apresentam orbitais com formas suaves).

O programa SIESTA [187] realiza cálculos de estrutura eletrônica baseados no formalismo da DFT. Desta forma, as equações de KS serão resolvidas de forma autoconsistente com a aproximação GGA para o potencial de troca e correlação. Segundo este programa, utiliza-se uma base numérica obtida a partir dos pseudo-orbitais atômicos para descrever as funções de onda dos sistemas de interesse, onde os alcances desses pseudo-orbitais são regulados pelos respectivos *energy shifts*. Neste trabalho, utilizaremos o conjunto de bases numéricas *double- ζ* mais funções de polarização (DZP) e o pseudopotencial suave de norma conservada de Troullier-Martins [185]. Estas simulações forneceram informações sobre as propriedades eletrônicas, estruturais e de interação do sistema estudado (NTCPS (8,0)/AP-4).

ANEXO B - Código SIESTA

O código computacional SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of Atoms*) [187], trata-se de um código computacional baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para a realização de cálculos de primeiros princípios de estrutura eletrônica e simulações de dinâmica molecular de sólidos e moléculas. Escrito em FORTRAN90, é um programa de código aberto, que permite soluções com até milhares de átomos. Esse código é utilizado para a realização de cálculos de primeiros princípios de estrutura eletrônica e simulações de dinâmica molecular de sólidos e moléculas [187].

O SIESTA é um código totalmente autoconsistente que utiliza o formalismo da DFT, resolvendo as equações de Kohn-Sham [184] padrão com aproximações LDA (do inglês *Local Density Approximation*) e GGA (do inglês *Generalized Gradient Approximation*) para o potencial de troca e correlação, usa pseudopotenciais de norma conservada e uma base de orbitais atômicos numéricos ou gaussianos, ambos estritamente localizados; para calcular as autofunções do Hamiltoniano, sendo que esta aproximação denominada de Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO). As simulações realizadas com o SIESTA são baseadas em:

- 1º) Geração dos orbitais que irão servir como base;
- 2º) Construção das matrizes Hamiltonianas de Kohn-Sham e de *overlap* (sobreposição);
- 3º) Resolução do Hamiltoniano.

No SIESTA as funções bases são pseudo-orbitais atômicos (PAOs), sendo estes orbitais de valência do estado fundamental do átomo neutro da aproximação do pseudopotencial.

B.1 Funções de Base

Para resolver a equação de Kohn-Sham, é necessário o uso de uma base para descrever os orbitais $\Psi_i(\vec{r})$. No programa SIESTA [187], utilizamos orbitais atômicos numéricos localizados (NAO) como base, que são uma boa escolha para obtermos um reduzido custo computacional e maior aproximação das reais distâncias e energias de ligação, facilitando a convergência com relação ao raio de confinamento. Esses NAOs são obtidos através da resolução da equação de Schrödinger para pseudoorbitais isolados, com as mesmas aproximações (v_{xc}), sendo que a localização desta base é restrita e está atribuída às condições de contorno, adicionando ao pseudopotencial um potencial confinante divergente ou multiplicando a função de um átomo livre por uma função de corte.

Os orbitais de Kohn-Sham, Ψ_i , podem ser expandidos em funções de base, φ_i (pseudoorbitais atômicos), que são escritos como uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO) representados por funções ζ (zeta), fornecendo maior liberdade variacional para o problema em questão. Foram utilizadas, neste trabalho, funções de base fixas que não dependem da energia. O uso de bases LCAO reduz o número de variáveis dramaticamente (comparado às ondas planas ou aproximação do *grid* do espaço real), de modo que sistemas maiores podem ser estudados, com grande redução de tempo e memória computacional. Também, LCAO pode fornecer bases extremamente acuradas, sempre ficando na gama de poucos orbitais de valência por átomo.

No SIESTA [190], o número de funções ζ dá o nome à base atômica. Pode-se ter desde bases mais simples, por exemplo, *single- ζ* (SZ), até bases mais complexas, *double- ζ* (DZ), *multiple- ζ* (MZ). Adicionando uma flexibilização angular, pode-se ainda ter funções de polarização (P), que são as soluções perturbativas do problema do átomo em um campo elétrico fraco. Estas funções, além de adicionarem flexibilidade variacional ao problema, na maioria dos casos, representam melhor as distorções na densidade de carga causada pelos campos elétricos internos do sólido. O tamanho da base a ser utilizado depende da acurácia requerida e potência computacional disponível.

B.2 Otimização Estrutural

Através da aproximação de Born-Oppenheimer, é simulado o movimento clássico dos núcleos iônicos (a nuvem eletrônica adapta-se instantaneamente a qualquer posição do núcleo). Isto resulta na relaxação estrutural, onde, no SIESTA, a otimização de geometria é feita através do algoritmo do gradiente conjugado (CG – *Conjugate Gradients*), um método iterativo que tende a encontrar o mínimo de energia. Nesta técnica de minimização, cada passo independe do passo anterior. A direção inicial é pega sendo negativa do gradiente do ponto inicial. Uma direção conjugada subsequente é, então, construída da combinação linear do novo gradiente e a direção do prévio. Esta técnica provê um eficiente método para localizar o mínimo do funcional da energia de Kohn-Sham, permitindo o cálculo das forças atômicas e de energia total.

B.3 Supercélulas

O método da supercélula é uma maneira de tornar o sistema artificialmente periódico. A combinação de métodos iterativos eficientes e de computadores potentes faz da supercélula uma aproximação eficaz. Esta é alcançada pela reprodução de uma célula unitária básica [186]. Nos cálculos deste trabalho, a célula unitária que foi utilizada consiste de um nanotubo de parede simples (8,0) contendo 160 átomos de carbono, com comprimento de 24,26 Å, mais uma molécula do corante AP-4 ($C_{23}H_{14}Cl_2N_6O_8S_2$) que contém vinte e três átomos de C, quatorze átomos de H, oito átomos de O, dois átomos de Cl e dois átomos de S, totalizando 55 átomos.

B.3.1 Pontos K

Os sólidos cristalinos têm muitas de suas propriedades determinadas através de cálculos que utilizam funções periódicas que envolvam vetores de onda e o espaço recíproco. Os estados eletrônicos são permitidos somente no conjunto de *pontos K* determinados por condições de contorno aplicadas ao *bulk* sólido, sendo que a

densidade de *pontos K* permitidos é proporcional ao volume do sólido. Um número infinito de elétrons são contados por um número finito de *pontos K*, e somente um número finito de estados eletrônicos são ocupados por cada *ponto K*. Os estados ocupados em cada *ponto K* contribuem para o potencial eletrônico no *bulk* sólido. Alguns métodos têm sido utilizados para obter acuradas aproximações para o potencial eletrônico e a contribuição para a energia total da banda eletrônica preenchida pelos estados eletrônicos calculados no conjunto de pontos *K* na *Zona de Brillouin*, de modo que é utilizado aqui o procedimento de Monkhorst-Pack [190] para a determinação dos pontos especiais da *Zona de Brillouin*.