

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

**DANIELA KELLY DOS SANTOS**

**REMOÇÃO DO CORANTE VIOLETA DE METILA POR ADSORÇÃO  
EM NANOTUBOS DE TITANATO DE HIDROGÊNIO: ESTUDO  
TEÓRICO-EXPERIMENTAL**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**CURITIBA  
2019**

**DANIELA KELLY DOS SANTOS**

**REMOÇÃO DO CORANTE VIOLETA DE METILA POR ADSORÇÃO  
EM NANOTUBOS DE TITANATO DE HIDROGÊNIO: ESTUDO  
TEÓRICO-EXPERIMENTAL**

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental, do Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental (PPGCTA) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Área de concentração: Controle e Monitoramento Ambiental.

Orientadora: Profa. Dra. Fatima de Jesus Bassetti

CURITIBA  
2019

### Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Santos, Daniela Kelly dos

Remoção do corante violeta de metila por adsorção em nanotubos de titanato de hidrogênio [recurso eletrônico] : estudo teórico-experimental / Daniela Kelly dos Santos.-- 2019.

1 arquivo de texto (84 f.) : PDF ; 1,54 MB.

Modo de acesso: World Wide Web.

Texto em português com resumo em inglês.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental. Área de Concentração: Tecnologias e Processos Ambientais. Linha de Pesquisa: Controle e Monitoramento Ambiental, Curitiba, 2019.

Bibliografia: f. 79-84.

1. Tecnologia ambiental - Dissertações. 2. Violeta de genciana. 3. Adsorção. 4. Águas residuais - Purificação - Remoção da cor. 5. Corantes e tingimento - Absorção e adsorção. 6. Nanotubos. 7. Titanatos. 8. Nanopartículas. 9. Cinética química. 10. Termodinâmica. 11. Físico-química. 12. Indústria têxtil - Eliminação de resíduos. I. Bassetti, Fátima de Jesus, orient. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental. III. Título.

CDD: Ed. 23 -- 363.7

**Biblioteca Central do Câmpus Curitiba - UTFPR**  
**Bibliotecária: Luiza Aquemi Matsumoto CRB-9/794**

## TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº 125

A Dissertação de Mestrado intitulada: Remoção do corante violeta de metila por adsorção em nanotubos de titanato de hidrogênio: Estudo teórico-experimental, defendida em sessão pública pelo(a) candidato(a) **Daniela Kelly dos Santos**, no dia 30 de abril de 2019, foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental, área de concentração Tecnologias e Processos Ambientais, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental.

### BANCA EXAMINADORA:

Prof(a). Dr(a). Fatima de Jesus Bassetti- Presidente – UTFPR

Prof(a). Dr(a). Marcelo KaminskiLenzi – UFPR

Prof(a). Dr(a). Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues – UTFPR

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

Curitiba, 30 de abril de 2019.

“Só fazemos melhor aquilo que repetidamente insistimos em melhorar. A busca da excelência não deve ser um objetivo, e sim um hábito.”

Aristóteles

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por ter me concedido força e determinação para não desistir no meio do caminho, e por superar todas as dificuldades encontradas, atingindo meus objetivos.

Aos meus familiares e amigos, pelo suporte e incentivo no desenvolver desta etapa da minha vida.

À minha orientadora Prof.<sup>a</sup> Dr. Fátima de Jesus Bassetti, pelos valiosos ensinamentos e contribuições, fundamentais para este trabalho. Pelos incentivos, empenho, dedicação e paciência que teve durante esses anos.

Ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental pela oportunidade de realização desse trabalho.

Ao Laboratório de Tratamento e Potabilização de Água que me acolheu muito bem durante esses anos, dando-me oportunidade para a realização desse trabalho.

Ao Professor Doutor Eudes Lorençon, pelo fornecimento do material utilizado neste trabalho.

Aos meus companheiros de laboratório, e em especial a Renata Treméa, pelo auxílio durante os ensaios, colaborando para o desenvolvimento deste trabalho.

A todos que de alguma maneira contribuíram para a elaboração deste trabalho.

## RESUMO

SANTOS, Daniela Kelly. **Remoção do corante violeta de metila por adsorção em nanotubos de titanato de hidrogênio: Estudo teórico-experimental**. Dissertação, 84 páginas. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

Grandes quantidades de corantes orgânicos são utilizadas por indústrias (têxteis, papel, cosméticos, entre outras), sendo o setor têxtil responsável pela maior produção, uso e descartes de efluentes contendo essas substâncias. Muitos são os tipos de corantes utilizados pelas indústrias, sendo o violeta de metila, frequentemente detectado nos seus efluentes. O corante violeta de metila (2B) é considerado um composto tóxico à vida aquática por interferir na transmissão da luz, dificultando os processos biológicos, prejudicando as comunidades aquáticas. Nos humanos a sua exposição prolongada pode causar irritação nos olhos e no trato gastrointestinal. Com base nestas informações, objetivou-se avaliar o potencial de remoção do corante Violeta de Metila (VM), empregando nanotubos de titanato de hidrogênio H-TiNTs como adsorventes. No ensaio da influência do pH foi observado uma maior capacidade de adsorção do VM nos pHs de (7 a 9) com remoção de até 75% do VM. Nos estudos cinéticos observou-se um equilíbrio químico após 180 minutos de contato, com remoção máxima de 88 % do corante VM pelos H - TiNTs. Entre os três modelos cinéticos estudados, o melhor ajuste  $R^2$  (0,99) se deu para o de pseudo-segunda ordem, frente aos dois outros modelos aplicados, o de pseudo-primeira ordem e o de difusão intrapartícula. Nos estudos isotérmicos o modelo de Langmuir foi o que melhor descreveu o processo de adsorção do corante VM nos H-TiNTs, com valores de  $R^2$  igual (0,99) para todas as temperaturas. A capacidade máxima de adsorção (96; 100 e 106  $\text{mg g}^{-1}$ ) obtidas do modelo isotérmico Langmuir, nas temperaturas de 25, 35 e 45°C, se aproximaram dos valores obtido experimentalmente (109; 115 e 120  $\text{mg g}^{-1}$ ) e se distanciaram dos valores obtidos pelo modelo de Freundlich (48,5; 51,3 e 54,8  $\text{mg g}^{-1}$ ). Os valores de  $R_L$  (0,27; 0,26 e 0,26) (constante de Langmuir) e  $1/n$  (0,52; 0,54 e 0,56) (constante de Freundlich), indicaram que o processo de adsorção foi favorável. Sugerindo que o modelo é melhor descrito pela isoterma do tipo L (Langmuir), indicando assim uma forte interação entre o corante VM e o H-TiNTs. Nos estudos termodinâmicos os valores negativos de  $\Delta G^\circ$  (-32,66; -33,87 e -35,01) indicam que o processo de adsorção dos H-TiNTs para remoção do corante VM é de natureza espontânea. Já o valor positivo de  $\Delta H^\circ$  (2,28) indica que o processo de adsorção é de natureza endotérmica. O presente estudo forneceu uma base experimental sobre o processo de adsorção na remoção do corante VM por H-TiNTs, o qual mostrou ser eficiente, apresentando alta capacidade adsortiva e rápida taxa de adsorção.

**Palavras-chave:** Isotermas de adsorção. Tratamento de água. Nanopartícula.

## ABSTRACT

SANTOS, Daniela Kelly. **Removal of methyl violet dye by adsorption on hydrogen titanate nanotubes: Theoretical-experimental study**. Dissertação, 84 páginas. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

Large amounts of organic dyes are used by industries (textiles, paper, cosmetics, among others), and the textile sector is responsible for the greater production, use and disposal of effluents containing these substances. Many are the types of dyes used by industries, being methyl violet, often found in their effluents. The violet methyl dye (2B) is considered a toxicant to aquatic life by interfering with the transmission of light, hindering biological processes, harming aquatic communities. In humans, its prolonged exposure may cause irritation to the eyes and gastrointestinal tract. Based on this information, the objective of this study was to evaluate the potential for the removal of Methyl Violet (VM) dye, using hydrogen titanate nanotubes H-TiNTs as adsorbents. In the pH influence test, a higher adsorption capacity was observed at pHs of (7 to 9) with removal of up to 75% of the VM. In the kinetic studies, a chemical equilibrium was observed after 180 minutes of contact, with a maximum removal of 88% of the VM dye by H-TiNTs. Among the three kinetic models studied, the best fit  $R^2$  (0.99) was for the pseudo second order, compared to the other two applied models, pseudo first order and intraparticle diffusion. In the isothermal studies, the Langmuir model best described the adsorption process of VM dye in H-TiNTs, with  $R^2$  values equal (0.99) for all temperatures. The maximum adsorption capacity (96; 100 and 106  $\text{mg g}^{-1}$ ) obtained from the Langmuir isothermal model at temperatures of 25, 35 and 45°C approached the values obtained experimentally (109; 115 and 120  $\text{mg g}^{-1}$ ) and distanced themselves from the values obtained by the Freundlich model (48,5; 51,3 and 54,8  $\text{mg g}^{-1}$ ). Values of  $R_L$  (0.27, 0.26 and 0.26) (Langmuir's constant) and  $1/n$  (0.52, 0.54 and 0.56) (Freundlich's constant) indicated that the adsorption was favorable. It's suggest that the model is best described by the Langmuir type isotherm, thus indicating a strong interaction between the VM dye and the H-TiNTs. In the thermodynamic studies, the negative values of  $\Delta G^\circ$  (-32.66, -33.87 and -35.01) indicate that the adsorption process of H-TiNTs for removal of the dye VM is spontaneous in nature. However, the positive value of  $\Delta H^\circ$  (2.28) indicates that the adsorption process is of endothermic nature. The present study provided an experimental basis on the adsorption process in the removal of the VM dye by H-TiNTs, which showed to be efficient, presenting high adsorptive capacity and fast adsorption rate.

**Keywords:** Adsorption isotherms. Water treatment. Nanoparticle.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Propriedades físico-químicas do VM. ....	19
<b>Figura 2</b> - Representação das isotermas de adsorção .....	25
<b>Figura 3</b> - Representação das isotermas de adsorção de Giles et al. (1960). ....	27
<b>Figura 4</b> - (a) estrutura do SWNT (b) estrutura do grafeno (c) estrutura do MWNT. .....	38
<b>Figura 5</b> - Diferença da estrutura do precursor TiO <sub>2</sub> para os nanotubos de titanato .....	39
<b>Figura 6</b> - Imagem de MEV de H-TiNTs .....	50
<b>Figura 7</b> - Imagem de Microscopia eletrônica de transmissão (MET) obtida via FEI Tecnai-G2. ....	51
<b>Figura 8</b> - (A) Espectros Raman e (B) raios-X dos H-TiNTs. ....	51
<b>Figura 9</b> - Isoterma de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> em H-TiNTs a 77,35 K.....	52
<b>Figura 10</b> - Determinação do ponto de carga zero dos H-TiNTs .....	53
<b>Figura 11</b> - Determinação do comprimento de onda de máxima absorção ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) para o corante violeta de metila .....	54
<b>Figura 12</b> - Curva-padrão para o corante violeta de metila. ....	55
<b>Figura 13</b> - Gráfico da influência do pH em relação ao percentual de remoção de corante VM de concentração inicial 7 mg L <sup>-1</sup> , com 5 mg H- TiNTs, agitação de 200 rpm, temperatura de 25 °C e tempo de contato de 180 minutos. ....	56
<b>Figura 14</b> - Estudo cinético do H-TiNTs para o corante VM. A concentração inicial do corante é de 6 mg L <sup>-1</sup> em 5 mg de nanotubos, agitação de 200 rpm, pH 7,0 e temperatura de 25 ° C.....	57

<b>Figura 15</b> - Ajuste da curva do modelo cinético da difusão intrapartícula linearizado. .....	59
<b>Figura 16</b> - Ajuste da curva do modelo linearizado do modelo cinético pseudo-segunda ordem. ....	59
<b>Figura 17</b> - Ajuste da curva do modelo linearizado do modelo cinético pseudo-primeira ordem. ....	60
<b>Figura 18</b> - Gráfico da eficiência de remoção do corante violeta de metila por H-TiNTs, nas temperaturas 25, 35 e 45°C, utilizando as concentrações do corante violeta de metila de (2, 4, 6, 7,10, 14, 18 mg L <sup>-1</sup> ), massa de 5 mg de H - TiNTs, agitação de 200 rpm, tempo de 260 min e pH 7,0. ....	63
<b>Figura 19</b> - Gráficos das isothermas experimentais nas temperaturas 25, 35 e 45°C, utilizando as concentrações do corante violeta de metila de (2, 4, 6, 7,10, 14, 18 mg L <sup>-1</sup> ), massa de 5 mg de H - TiNTs, agitação de 200 rpm, tempo de 260 min e pH 7,0 .....	65
<b>Figura 20</b> - Representação das isothermas de adsorção. ....	65
<b>Figura 21</b> - Isothermas de adsorção modelo de Langmuir nas temperaturas de 25, 35 e 45°C. Condições do ensaio: 5 mg de H-TiNTs; 50 mL de solução com pH 7,0 . .	66
<b>Figura 22</b> - Isothermas de adsorção modelo de Freundlich. Condições do ensaio: 5 mg de H-TiNTs; 50 ml de solução nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C; pH 7,0 .....	68
<b>Figura 23</b> - Estudo termodinâmico – Gráfico Ln (K <sub>L</sub> ) versus 1/T.....	74

## LISTA DE TABELA

<b>Tabela 1</b> - Classificação dos corantes com base na forma de fixação à fibra têxtil. .....	18
<b>Tabela 2</b> - As principais características entre o processo de adsorção física e adsorção química .....	21
<b>Tabela 3</b> - Classificação dos poros em função do seu diâmetro .....	23
<b>Tabela 4</b> - Fator de separação $R_L$ .....	30
<b>Tabela 5</b> - Classificação do tipo de isoterma com base nos valores da constante $1/n$ .....	31
<b>Tabela 6</b> - Classificação das interações de acordo com a magnitude da energia livre de Gibbs .....	36
<b>Tabela 7</b> - Estudos mostrando a adsorção máxima (Langmuir), de autores utilizando nanotubos de diferentes composições, na temperatura de 25° C .....	40
<b>Tabela 8</b> - Variáveis do estudo do equilíbrio de adsorção: cinético e isotérmico.....	47
<b>Tabela 9</b> - Propriedades estruturais de adsorventes obtidas em outros estudos .....	53
<b>Tabela 10</b> - Influência do pH em relação ao percentual de remoção de corante VM de concentração inicial 7 mg L <sup>-1</sup> , com 5 mg de H- TiNTs, agitação de 200 rpm, temperatura de 25 °C e tempo de contato de 180 minutos. ....	56
<b>Tabela 11</b> - Estudo cinético do H-TiNTs para o corante VM. A concentração inicial do corante é de 6 mg L <sup>-1</sup> em 5 mg de nanotubos, agitação de 200 rpm, pH 7,0 e temperatura de 25 ° C.....	58
<b>Tabela 12</b> - Parâmetros cinéticos de adsorção para VM em H-TiNTs com pH 7,0 e 25° C.....	61

<b>Tabela 13</b> - Valores dos parâmetros cinéticos encontrados na literatura na remoção do corante VM .....	62
<b>Tabela 14</b> - Resultados dos ensaios das isotermas utilizando as concentrações de (2, 4, 6, 7,10, 14, 18 mg L <sup>-1</sup> ) do corante violeta de metila, 5 mg de H - TiNTs, agitação de 200 rpm, 25, 35 e 45°C, 260 min e pH 7,0 .....	64
<b>Tabela 15</b> - Valores dos parâmetros do modelo Langmuir nas temperaturas de 25, 35 e 45°C. Condições do ensaio: 6 mg de H-TiNTs; 50 mL de solução com pH 7,0 . ...	67
<b>Tabela 16</b> - Valores dos parâmetros do modelo Freundlich para as temperaturas de 25, 35 e 45°C. Condições do ensaio: 6 mg de H-TiNTs; 50 mL de solução com pH 7,0 .....	69
<b>Tabela 17</b> - Valores dos parâmetros dos modelos Langmuir e Freundlich. Condições do ensaio: 5 mg de H-TiNTs; 50 ml de solução à 25, 35 e 45 °C; pH 7,0 . .....	70
<b>Tabela 18</b> - Valores dos parâmetros referentes aos modelos Langmuir e Freundlich encontrados na literatura.....	71
<b>Tabela 19</b> - Dados para a construção do gráfico Ln(K <sub>L</sub> ) versus 1/T.. .....	73
<b>Tabela 20</b> - Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção em diferentes temperaturas.....	74
<b>Tabela 21</b> - Valores do parâmetro variação de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ), encontrados na literatura na remoção do corantes orgânicos. ....	75

## SIGLAS DE ABREVIATURA

VM	Violeta de Metila
H-TiNTs	Nanotubos de Titanato de Hidrogênio
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de Titânio
CA	Carvão Ativado
NTC	Nanotubos de Carbono
SWNT	Tubos de uma só camada
MWNT	Tubos com multicamadas
NaNTs	Nanotubos de Titanato de Sódio
PCZ	Determinação do Ponto de Carga Zero
P/P <sub>0</sub>	Pressão relativa;
BET	Área superficial obtida (método de Brunnauer, Emmett e Teller).
Å	Ångström;
NaOH	Hidróxido de sódio;
HCl	Ácido clorídrico;
$R_L$	Fator de separação adimensional;
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura;
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão.
TMP	Diâmetro Médio dos Poros
VP	Volume Médio dos Poros

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>2 OBJETIVO</b> .....	16
2.1 Objetivo Geral .....	16
2.2 Objetivos específicos .....	16
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	17
3.1 Indústria Têxtil .....	17
3.2 Corantes Sintéticos .....	17
3.3 Problemas Ambientais .....	19
3.4 Adsorção .....	20
3.4.1 Fatores que Influenciam o Processo de Adsorção .....	22
3.4.2 Equilíbrio de Adsorção .....	24
3.4.3 Modelo de Isotherma de Adsorção.....	28
3.4.3.1 Adsorção e dessorção de Gases (BET) .....	28
3.4.3.2 Modelo de Isotherma de Langmuir .....	29
3.4.3.3 Modelo de Isotherma de Freundlich .....	30
3.4.4 Modelos Cinéticos de Adsorção .....	32
3.4.4.1 Modelo Cinético de Pseudo - Primeira Ordem .....	32
3.4.4.2 Modelo Cinético de Pseudo - Segunda Ordem .....	33
3.4.4.3 Modelo Cinético de Difusão Intrapartícula.....	34
3.4.5 Estudos Termodinâmicos .....	34
3.4.6 Materiais Adsorventes .....	36
3.4.7 Nanotubos de Titanato .....	38
3.4.8 Nanopartículas na Remoção de Corantes. ....	39
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	42
4.1 Materiais .....	42
4.2 Procedimento Experimental .....	42
4.2.1 Caracterização dos H-TiNTs .....	42
4.2.1.1 Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ) .....	44
4.2.2 Estudos Preliminares com o Corante Violeta de Metila (VM) .....	45
4.2.2.1 Determinação do Comprimento de Absorção Máxima ( $\lambda_{m\acute{a}x}$ ) .....	45

4.2.2.2 Curva padrão do Corante Violeta de Metila.....	45
4.2.3 Influência do pH no Processo de Adsorção.....	46
4.2.4 Ensaios de Adsorção .....	46
4.2.4.1 Cinética de Adsorção .....	47
4.2.4.2 Isotherma de Adsorção .....	48
4.2.5 Estudos Termodinâmicos .....	48
5.2.6 Eficiência de Remoção do Corante VM em H-TiNTs .....	48
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>50</b>
5.1 Caracterização dos H-TiNTs .....	50
5.1.1 Ponto isoelétrico (PCZ) .....	53
5.2 Estudos Preliminares com o Corante Violeta de Metila (VM).....	54
5.2.1 Determinação do Comprimento de Absorção Máxima ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) .....	54
5.2.2 Curva padrão Violeta de Metila .....	54
5.3 Influência do pH na Adsorção .....	55
5.4 Cinética de Adsorção .....	57
5.4.1 Aplicação dos Modelos Cinéticos.....	58
5.5 Isothermas de Adsorção .....	63
5.5.1 Aplicação de Isothermas de Adsorção .....	63
5.5.1.1 Modelo isotérmico de Langmuir .....	66
5.5.1.2 Modelo Isotérmico de Freundlich .....	68
5.6 Estudo Termodinâmico.....	72
<b>6. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>77</b>
6.1 Conclusões.....	77
6.1 Sugestões para Trabalhos Futuros .....	78
<b>7. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>79</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, vem crescendo o uso de corantes orgânicos pelas indústrias têxteis, papel, cosméticos, entre outras. Sendo o setor têxtil responsável pela maior produção, uso e descartes de efluentes contendo essas substâncias. De acordo com estatísticas, o descarte anual, de águas residuais contendo grandes concentrações de corantes, por este setor é de 30.000 a 150.000 toneladas em todo mundo (YINGHAO et al, 2018). No Brasil, são consumidos, aproximadamente, 20 toneladas de corante ao ano, dos quais aproximadamente 20% são descartados como efluentes (BERTOLINI e FUNGARO, 2011). Os efluentes gerados nas indústrias têxteis são considerados um dos principais poluentes, por apresentarem resíduos de corante com alta pigmentação, os quais interferem na transmissão da luz, dificultando os processos biológicos e ocasionando a destruição de comunidades aquáticas presentes no ecossistema. Além do mesmo apresentar toxicidade a vida aquática e humana (LIU et al, 2011; XU et al, 2011; TIAN et al, 2016; SONG, DUAN e ZHOU, 2018).

São produzidos anualmente, aproximadamente, 700.000 toneladas de corantes para o uso nas indústrias têxteis (ALMEIDA, DILARRI, CORSO, 2016). Entre os muitos corantes sintéticos usados por este setor, está o violeta de metila (2B), corante básico de caráter catiônico e altamente solúvel, apresentando massa molecular de  $393,95 \text{ g mol}^{-1}$ . Frequentemente, ele é detectado em águas residuais de vários tipos de indústrias (cosméticos, alimentos, têxteis e fabricação de papel), (KIM et al, 2016). Esse corante é considerado um composto tóxico às vidas aquáticas, inibindo a fotossíntese das plantas, prejudicando a vida aquática e, conseqüentemente, o meio ambiente. Nos humanos a sua exposição prolongada pode causar irritação nos olhos e no trato gastrointestinal (XU et al, 2011; BERTOLINI, FUNGARO, 2011).

Muitas tecnologias vêm sendo desenvolvidas para a remoção efetiva dos corantes de efluentes, entre elas estão os processos de separação por membranas, adsorção, coagulação, osmose reversa, oxidação química e degradação microbiana aeróbica e anaeróbica. Sendo a adsorção um processo promissor para a remoção de corantes, devido viabilidade, praticidade, eficiência e fatores econômicos (SHARMA et al, 2018; KIM et al, 2016).



A adsorção é um processo físico-químico que estuda a habilidade de alguns sólidos em adsorver em sua superfície, determinadas substâncias de um fluido líquido ou gasoso, possibilitando a separação dos componentes deste fluido por transferência de massa (NASCIMENTO, 2014).

Para que ocorra a adsorção é necessário que haja um material adsorvente, muitos são os materiais estudados: sementes de *Moringa oleífera* (VIOTTE et al, 2018); Carvão ativado (KIM et al, 2015); Biocarvão (XU et al, 2011); Nanopartículas (LIU et al, 2011; KEYHANIAN et al, 2011) entre outros materiais. Sendo os adsorventes a base de carvão ativado – (CA) os mais citados na literatura, os quais são empregados na remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos. Embora o carvão ativado seja o adsorvente mais citado na literatura, as nanopartículas vêm ganhando prestígio entre os pesquisadores, devido suas vantagens em processos de adsorção para muitos poluentes ambientais e propriedades estruturais.

A utilização de modelos matemáticos para avaliar o comportamento da dinâmica de adsorção de materiais adsorventes se faz essencial, devido o mesmo, prever e comparar o desempenho no processo de adsorção para uma otimização e planejamento efetivos do sistema de adsorção (CHEN, 2015). Vários são os modelos propostos para descrever o equilíbrio e a cinética de adsorção, bem como estudos termodinâmicos. Os modelos de cinética de adsorção mais citados na literatura, são: Pseudo-primeira ordem; pseudo-segunda ordem e difusão intrapartículas. Já os modelos de isotermas de adsorção mais empregos, são: isoterma de Langmuir e Freundlich.

Muitos são os estudos encontrados na literatura utilizando uma grande variação de adsorventes na remoção de corantes em meio aquoso (SONG, DUAN, ZHOU, 2018). Embora os nanomateriais estejam em foco entre os pesquisadores, poucos foram os relatos encontrados, sobre processo de adsorção utilizando nanotubos como adsorventes na remoção de corantes têxteis. E nenhum relato encontrado, até o presente estudo, sobre a remoção do corante violeta de metila, utilizando H-TiNTs como adsorvente. Com base nessas informações, evidencia-se a importância do desenvolvimento e estudos dos H-TiNTs, como um potencial para remoção de contaminantes das águas residuais e para futuras aplicações em escala piloto. O presente estudo teve como objetivo avaliar o potencial de remoção do corante violeta de metila da água pelo processo de adsorção empregando nanotubos de titanato de hidrogênio.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Avaliar o potencial de remoção do corante violeta de metila em água por processo de adsorção, empregando nanotubos de titanato de hidrogênio.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Caracterização físico-química dos nanotubos de titanato de hidrogênio;
- Estudar a influência do pH no processo de adsorção;
- Fazer estudo da cinética de adsorção dos nanotubos de titanato de hidrogênio na remoção do corante, e verificar qual desses modelos, Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, apresenta o melhor ajuste aos dados experimentais;
- Avaliar o equilíbrio de adsorção dos nanotubos de titanato de hidrogênio na remoção do corante, e verificar qual dos modelos de isotermas, (Langmuir e Freundlich), apresenta o melhor ajuste aos dados experimentais;
- Realizar estudos termodinâmicos para conhecer a natureza do processo de adsorção.

### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 Indústria Têxtil**

A indústria têxtil no Brasil é considerada de grande valor sócioeconômico, sendo um dos setores que mais geram empregos. Com aproximadamente 27,5 mil empresas instaladas no território nacional é o segundo maior empregador, com 1,479 milhões de empregos diretos e 8 milhões indiretos (ABIT, 2017). Tendo uma produção média de 2,249 milhões de toneladas de produtos têxteis, corresponde a 3% da produção mundial. O Brasil é considerado o 5º maior produtor mundial de têxteis (ABIT, 2017). Embora sua importância para economia brasileira, é considerado um dos setores industriais com o maior consumo de água em seu processo.

A indústria têxtil é a responsável pela produção das fibras que, posteriormente, são transformadas em vestuários, artigos domésticos entre outras utilidades. Este processo apresenta uma complexa cadeia produtiva, que requer grande quantidade de água e uma gama de produtos químicos, dentre eles, os corantes. A água utilizada não é consumida no processo, gerando em torno de 50 a 100 L de efluente por quilo de tecido produzido (ALMEIDA, DILARRI, CORSO, 2016). Sendo o processo de tingimento e lavagem os que mais contribuem para a produção de efluentes líquidos com alto potencial de poluição, devido a presença de corantes e outros compostos orgânicos e inorgânicos (ALMEIDA, DILARRI, CORSO, 2016).

#### **3.2 Corantes Sintéticos**

O uso de corantes é uma técnica muito antiga, até o século XIX todos eram de origem natural. O uso de corantes sintéticos teve início em 1856, quando o químico inglês William Henry Perkin sintetizou pela primeira vez a Mauveína, considerado o primeiro corante sintético produzido (ZOLLINGER, 1987). A partir desta descoberta começaram a sintetizar corantes em larga escala de produção, por serem de fácil

obtenção, economicamente viável e por serem mais resistentes à luz e lavagens (ZOLLINGER, 1987).

Os corantes sintéticos são compostos orgânicos, utilizados por vários setores industriais para colorir seus produtos: têxtil, couro, papel, impressão, entre outros. A produção para o setor industrial é cerca de 10.000 tipos de corantes sintéticos, sendo aproximadamente, 2.000 destinados para o setor têxtil. Estima-se que a produção anual de corante para o setor têxtil é de aproximadamente 700.000 toneladas, ou seja, de todo o corante produzido aproximadamente dois terços são destinados às indústrias têxteis (ALMEIDA, DILARRI, CORSO, 2016).

Os corantes são utilizados por indústrias têxteis para tingir os tecidos durante sua confecção. A estrutura dos corantes é composta por um grupo cromóforo, responsável pela cor e um grupo funcional, que promove a fixação da cor aos tecidos. Durante o processo de fixação da cor, podem ser envolvidos quatro tipos de interação, sendo elas: interações iônicas, ligações de hidrogênio, forças de Van der Waals e ligações covalentes (GUARANTINI, ZANONI, 2000).

Os corantes são classificados de acordo com sua estrutura química ou a forma que é fixada à fibra têxtil. Na Tabela 1 é apresentada a classificação dos grupos de acordo com forma que esses corantes são fixados à fibra têxtil (GUARANTINI, ZANONI, 2000).

**Tabela 1 - Classificação dos corantes com base na forma de fixação à fibra têxtil.**

<b>Corante</b>	<b>Características</b>	<b>(%) não fixada</b>
Ácido	Aniônico, altamente solúvel e pouco resistente à lavagem.	5 – 20%
Pré – metálico	Aniônico, baixa solubilidade e resistente à lavagem.	2 – 10%
Direto	Aniônico, altamente solúvel e pouco resistente à lavagem.	5 – 30%
Básico	Catiônico e altamente solúvel.	0 – 5%
Disperso	Dispersão coloidal, muito pouco solúvel e resistente à lavagem.	0 – 10%
Reativo	Aniônico, altamente solúvel e resistente à lavagem.	10 – 50%
Enxofre	Coloidal após reação com fibra, insolúvel.	10 – 40%
Vat ou Cuba	Coloidal após reação com a fibra, insolúvel.	5 – 20%
Azóico	Coloidal após reação com a fibra, insolúvel.	2 – 3%

**Fonte: GUARANTINI, ZANONI, 2000.**

Os corantes apresentam estruturas complexas. Suas moléculas, por muitas vezes, são compostas por anéis aromáticos, grupos amins, grupos sulfônicos e íons metálicos. Essas características, tornam esses compostos inibidores de micro-organismos, dificultando a sua degradação natural, acarretando acúmulo e prejuízos ao meio ambiente (ALMEIDA, DILARRI, CORSO, 2016).

Dos diversos tipos de corantes utilizados pelas indústrias têxteis o violeta de metila ( $C_{23}H_{26}N_3Cl$ ) é classificado como um corante básico. E é frequentemente, detectado em águas residuais de vários tipos de indústrias (cosméticos, têxteis e fabricação de papel), (KIM et al, 2016). O violeta de metila (2B) apresenta cores intensas, inibindo assim a fotossíntese das plantas aquáticas. Nos humanos, a exposição prolongada a esse corante pode causar irritação nos olhos e no trato gastrointestinal (XU et al, 2011; BERTOLINI, FUNGARO, 2011). As propriedades físico-químicas do violeta de metila estão apresentadas na Figura 1.

Physicochemical properties of MV.

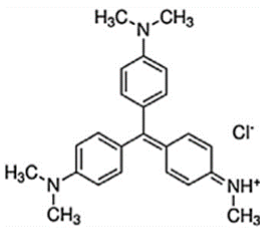
Dye	Methyl violet 2B (MV)
Generic name	Basic violet 1
Molecular weight	393.95
Chemical Formula	$C_{24}H_{28}ClN_3$
Colour index number	42,535
$\lambda_{max}$	580 nm
Chemical structure	 <p>(3.51 nm<sup>2</sup>)</p>

Figura 1 - Propriedades físico-químicas do VM.

Fonte: Kim et al,2016.

### 3.3 Problemas Ambientais

Corantes são amplamente utilizados nas indústrias têxteis, papel, borracha, couro, indústrias farmacêuticas, dentre outras. Sendo as indústrias têxteis o setor com maior consumo de corantes na sua produção, e conseqüentemente, o setor que

apresenta o maior descarte de efluentes contendo essas substâncias. Durante a produção e consumo, são liberados aproximadamente 15% do corante inicial (YINGHAO et al, 2018; ALMEIDA, DILARRI, CORSO, 2016).

Estima-se que o descarte anual de efluentes das indústrias têxteis, contendo altas concentrações de corantes é de 30.000 a 150.000 toneladas em todo mundo (YINGHAO et al, 2018). Os efluentes gerados nestas indústrias são considerados um dos principais poluentes, por apresentarem uma forte coloração, com concentrações que variam entre 10 a 200 mg L<sup>-1</sup> (YINGHAO et al, 2018; CARDOSO, 2012). A alta pigmentação dos efluentes têxteis, ocasionada pela grande concentração de corantes, interfere na transmissão da luz, dificultando os processos biológicos, acarretando a destruição de comunidades aquáticas presentes no ecossistema (LIU et al, 2011; XU et al, 2011; TIAN et al, 2016; SONG, DUAN e ZHOU, 2018). Além de serem considerados uma ameaça tóxica à vida aquática e humana, por conter propriedades carcinogênicas, mutagênicas e teratogênicas (SHARMA et al, 2018; GUO et al, 2018).

Os efluentes têxteis são de difícil tratamento, sendo a cor o principal fator para controle. O descarte desse efluentes em cursos de água sem um devido tratamento pode ocasionar efeitos negativos no ecossistema aquático e, conseqüentemente, na vida humana. Estes efluentes líquidos requerem um tratamento adequado, diminuindo a carga de corantes em seus efluentes em um nível aceitável, antes de serem descartadas no meio ambiente, de modo a preservar o meio ambiente e a saúde humana (LIU et al, 2011).

Muitas tecnologias vêm sendo desenvolvidas para a remoção efetiva dos corantes dos efluentes, entre elas, estão os métodos de coagulação, separação por membranas, osmose reversa, adsorção, oxidação química e degradação microbiana aeróbica e anaeróbica. Sendo a adsorção um método promissor para a remoção de corantes, devido viabilidade, praticidade, eficiência e fatores econômicos (SHARMA et al, 2018; KIM et al, 2016).

### **3.4 Adsorção**

A adsorção é um processo físico-químico que estuda a habilidade de sólidos em adsorver em sua superfície, determinadas substâncias de um fluido líquido ou

gasoso, possibilitando a separação dos componentes deste fluido por transferência de massa (NASCIMENTO, 2014). Quanto maior for a superfície externa por unidade de massa do sólido, mais favorável é a adsorção. A espécie que se acumula na superfície do sólido poroso é denominada adsorvato ou adsorbato. Já a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula é denominada de adsorvente ou adsorbente (RUTHVEN, 1984).

A adsorção ocorre devido a força de atração entre sólido e o soluto do fluido, os quais, provocam uma fixação na superfície do sólido. Existem dois tipos de adsorção, sendo elas adsorção física (fisiossorção) e a adsorção química (quimiossorção), em certas condições podem ocorrer os dois tipos de adsorção, simultaneamente (ATKINS, 1999). Na Tabela 2 estão apresentadas as principais características entre o processo de adsorção física e adsorção química.

**Tabela 2 – As principais características entre o processo de adsorção física e adsorção química.**

<b>Adsorção física</b>	<b>Adsorção química</b>
Forças de Van der Waals e interações eletrostática.	Forças eletrostáticas e ligações covalentes.
Calor de adsorção entre (2-6 kcal mol <sup>-1</sup> ).	Calor de adsorção entre (10-200 kcal mol <sup>-1</sup> ).
A espécie adsorvida conserva sua natureza.	A espécie adsorvida sofre uma transformação e origina-se uma espécie diferente.
Especificidade e seletividade baixa.	Especificidade e seletividade elevada
Adsorção favorável somente abaixo do ponto de ebulição do adsorvato.	Adsorção pode acontecer a temperaturas elevadas.
Energia de ativação baixa.	Energia de ativação elevada.
Adsorção pode acontecer em multicamadas.	Adsorção pode acontecer em monocamadas.

**Fonte: ATKINS, 1999.**

Na adsorção física, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve forças de Van der Waals (dispersão e repulsão) e interações eletrostáticas (polarização, dipolo e quadrupolo) (RUTHEVEN, 1984).

As interações eletrostáticas ocorrem na sorção de pequenas moléculas dipolares como H<sub>2</sub>O e NH<sub>3</sub> no adsorvente, dando origem a calores de adsorção consideravelmente altos (25-30 kcal mol<sup>-1</sup>), (RUTHEVEN, 1984). Embora tais interações sejam, adequadamente, consideradas como adsorção física, o calor de adsorção pode ser geralmente associada à quimissorção. Este sistema de adsorção, é frequentemente controlada por um processo de difusão ativada, dando a aparência de uma quimissorção ativamente lenta, mesmo que a adsorção real, seja considerada uma fisiossorção.

As interações por forças de Van der Waals envolvem uma interação relativamente fraca entre adsorvato à superfície do adsorvente (NASCIMENTO, 2014). Isso ocorre, quando as forças intermoleculares de atração entre as moléculas do fluido e da superfície do sólido são maiores do que as forças de atração entre as próprias moléculas do fluido. Quando as moléculas aderem à superfície do sólido, estabelece o equilíbrio entre as moléculas adsorvidas e o restante que permaneceu na fase fluída. A fisiossorção é considerada uma união fraca, ocorrendo em baixas temperaturas. O processo pode ser invertido, de modo a liberar a substância adsorvida (BALL, 2006).

Na adsorção química, ocorrem interações químicas entre as moléculas ou íons do fluido e o sólido adsorvente, ocasionando a transferência de elétrons, equivalendo à formação de ligações iônicas e covalentes entre o adsorvato e a superfície do sólido. A quimiossorção é considerada uma união muito forte, ocorrendo mesmo em altas temperaturas e há formação de apenas uma camada (monocamada), sendo na maioria dos casos irreversíveis e difíceis de separar o adsorvato do adsorvente (ATKINS, 1999).

### **3.4.1 Fatores que Influenciam o Processo de Adsorção**

São vários os fatores que influenciam o processo de adsorção, tais como: as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio (COONEY, 1999).

A capacidade de adsorção depende das características e propriedades dos sólidos (adsorvente), como a área superficial específica, porosidade, volume



específico de poros, distribuição e tamanho de poros, quantidade de grupos funcionais presentes na superfície do sólido (MASEL, 1996). Quanto maior a superfície disponível, maior será a capacidade de adsorção do adsorvente em relação ao adsorvato (THOMAS et al., 1998). Adsorventes de alto desempenho possuem simultaneamente alta taxa na capacidade de adsorção, seletividade e reutilização favorável (SONG, DUAN, ZHOU, 2018).

O tamanho e volume relativos dos poros são de extrema importância para o processo de adsorção. Para uma adsorção eficiente é necessário que o adsorvente possua microporos para ter uma elevada área superficial e (mesoporos e macroporos) para facilitar o transporte do adsorvato até o interior do adsorvente (DO, 1998; IUPAC, 1985). A classificação de materiais porosos de acordo com a dimensão dos poros está apresentada na Tabela 3 (IUPAC, 1985).

**Tabela 3 - Classificação dos poros em função do seu diâmetro.**

Classificação	Diâmetro (Å)
Microporo	$\phi < 20$
Mesoporo	$20 < \phi < 500$
Macroporo	$\phi > 500$

**Fonte: IUPAC, 1985.**

A adsorção também é afetada pela concentração e tamanho das espécies químicas (adsorvato) em fase aquosa, as quais interferem no transporte do mecanismo intrapartícula. Também, é influenciada pela polaridade das espécies químicas em meio aquoso, uma vez que espécies catiônicas terão maior afinidade com adsorventes com superfícies negativas (MISAEL, 1996; BRUNCH, 1997). Os grupos polares (hidroxilas, carboxílicos, aminas entre outros) são comuns em materiais adsorventes, desde os lignocelulósicos até polímeros de alta ramificação, tendo estas afinidades por espécies catiônicas, promovendo uma melhor interação entre os cátions do adsorvato com a superfície negativa do adsorvente (SONG, DUAN, ZHOU, 2018).

A adsorção pode ser favorecida pelo aumento da temperatura, ocasionando aumento de energia cinética e aumento da taxa de difusão intrapartícula das moléculas do adsorvato (NASCIMENTO, 2014).

O pH é um dos fatores mais importantes, que afetam a capacidade de adsorção do adsorvato na superfície do sólido. A mudança na faixa de pH afeta a dissociação de grupos funcionais no adsorvente, alterando a afinidade do adsorvato com o adsorvente (TIAN et al, 2016).

A determinação do Ponto de Carga Zero ou pH do ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ) é um parâmetro de extrema importância, pois indica o valor do pH no qual o sólido apresenta carga eletricamente nula em sua superfície. Este parâmetro permite prever a interação entre grupos funcionais do sólido com grupos catiônicos e aniônicos das soluções (DEOLIN et al, 2013). Em soluções com pH menor que o ponto de carga zero, os grupos funcionais do sólido adsorvem íons de hidrogênio criando sítios de carga positiva, que atraem espécies de caráter aniônicas. Já em soluções com pH maior que o PCZ, o sólido apresenta sítios carregados negativamente, estes exercem uma forte atração sobre espécies de caráter catiônico (FREITAS, CÂMARA e MARTINS 2015; GIACOMNI et al, 2017).

### **3.4.2 Equilíbrio de Adsorção**

O equilíbrio de adsorção é um requisito importante na obtenção de informações sobre o processo de adsorção. Quando uma quantidade de adsorvente (sólido) é colocada em contato com um dado volume de um líquido contendo um soluto adsorvível (adsorvato), as moléculas ou íons tendem a fluir desse meio aquoso para a superfície do adsorvente. Isso ocorre até que a concentração de soluto na fase líquida ( $C_e$ ) permaneça constante, proporcionando o estado de equilíbrio. Nesse momento a capacidade de adsorção do adsorvente ( $q_e$ ) pode ser determinada (COONEY, 1998).

A eficiência de adsorção de materiais adsorventes podem ser avaliados, por dados experimentais, obtidos por uma série de testes em laboratório (CHEN, 2015). A utilização de modelos matemáticos para avaliar o comportamento da dinâmica de adsorção nestes materiais se faz essencial, devido o mesmo, prever e comparar o

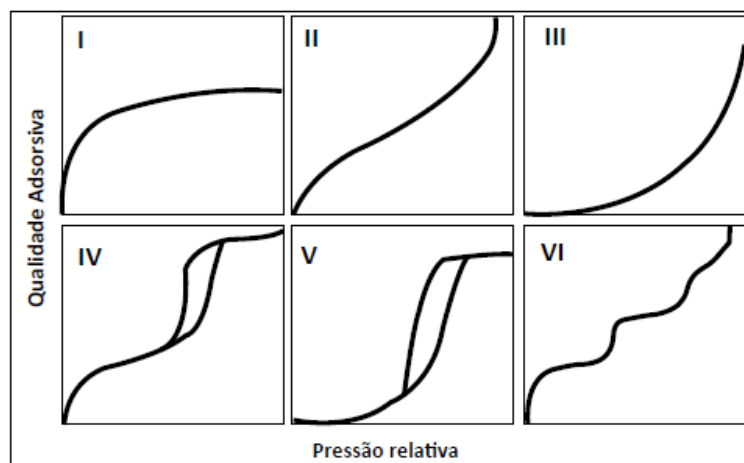
desempenho no processo de adsorção para uma otimização e planejamento efetivo dos sistemas de adsorção (CHEN, 2015).

Vários modelos foram propostos para descrever o equilíbrio de adsorção, denominados de isotermas. O primeiro modelo foi proposto por Langmuir em 1918, onde a quantidade de gás adsorvido relaciona-se com a pressão de equilíbrio do gás. Esta teoria limita-se apenas a sistema de adsorção química, já que considera unicamente a formação de uma monocamada do gás (Langmuir, 1918).

A equação, denominada BET, baseia-se na hipótese que forças responsáveis pela liquefação do gás são também responsáveis pela atração de várias moléculas para a formação de multicamadas, sendo uma generalização da equação de Langmuir (CASTELLAN, 1986; TEXEIRA, COUTINHO, GOMES, 2001).

Os processos de adsorção e dessorção são, frequentemente, utilizados para indicar a direção das curvas de adsorção e dessorção. A histerese de adsorção surge quando as curvas de adsorção e dessorção não coincidem (IUPAC, 1985).

Brunauer et al. (1940), classificaram as isotermas de adsorção experimental de gases ou vapores, em sólidos porosos, em 5 tipos. Em 1985, nas recomendações IUPAC segundo Thommes et al (2015), as isotermas foram agrupadas em seis tipos. Elas são baseadas em ensaios de adsorção com um sólido (adsorvente) e um gás (adsorvato) em função da pressão, como pode ser observado na Figura 2.

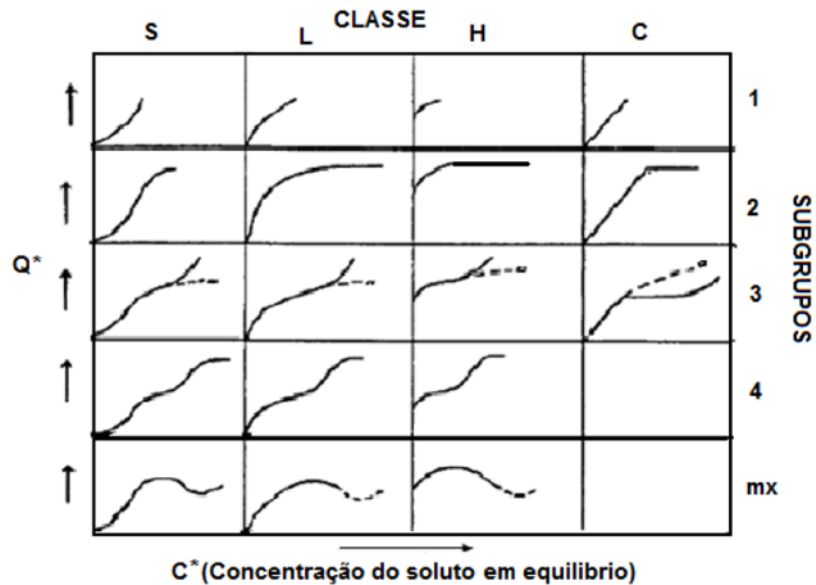


**Figura 2 - Representação das isotermas de adsorção.**

Fonte: IUPAC, 1985.

- As isotermas do tipo I apresentam características de sólidos microporosos, com superfícies externas relativamente pequenas, limitando a adsorção ao volume de microporos.
- As isotermas do tipo II são consideradas reversíveis e apresentam sólidos não porosos ou macroporosos, representando uma adsorção em monocamada-multicamada irrestrita. O ponto B (Figura 2), é usado para indicar o estágio no qual a cobertura na monocamada se completa e dá início a formação de multicamadas.
- As isotermas do Tipo III não são muito comuns, mas existem sistemas que apresentam isotermas com curva gradual e ponto B indistinto, mostrando uma fraca interação do adsorbato com o adsorvente.
- As isotermas do Tipo IV apresenta um ciclo de histerese, que está associado à condensação capilar ocorrendo em mesoporos. A parte inicial da isoterma corresponde à isoterma do Tipo II, sendo atribuída à adsorção em monocamada-multicamada.
- As isotermas do Tipo V, são consideradas incomuns, e assim como as isotermas do Tipo III não apresenta afinidade do adsorbato com o sólido.
- As isotermas do Tipo VI, representam uma adsorção em multicamadas em superfícies uniformes e não porosas.

Giles *et al.* (1960) descrevem o comportamento do equilíbrio de adsorção por identificação da forma e curvatura das isotermas de adsorção para sistemas de adsorção em fase aquosa. As Isotermas são divididas em quatro classes principais de acordo com a natureza da curva inicial que descreve a isoterma, já as variações de cada classe foram divididas em subgrupos de acordo com a configuração final dessas curvas (GILES *et al.*,1960). Na Figura 3, está apresentada a classificação das isotermas.



**Figura 3 – Representação das isotermas de adsorção de Giles et al. (1960).**

**Fonte: OSCIK, 1982.**

As isotermas com curvatura descendente são consideradas favoráveis e as de curvaturas ascendentes são consideradas desfavoráveis. Conseqüentemente, as isotermas favoráveis serão efetivas em soluções diluídas, enquanto as isotermas desfavoráveis serão ineficientes sob estas mesmas condições. As quatro principais classes de isotermas são nomeadas como: S e L – Isotermas do tipo Langmuir; H – Alta afinidade e C - Constante de participação, sendo (OSCIK, 1982):

- As isotermas do tipo S apresentam moléculas mono funcionais do soluto, ou seja, moléculas razoavelmente hidrofóbicas. Existindo uma moderada interação entre essas moléculas, as quais causam o empacotamento das moléculas na superfície do sólido. Também, verifica-se a competição das moléculas do solvente ou de outras moléculas adsorvidas pelos sítios do adsorvente.
- As isotermas do tipo L apresentam moléculas adsorvidas em camadas horizontalmente, havendo uma pequena competição pelo solvente.
- As isotermas do tipo H apresentam solutos com alta afinidade e é completamente adsorvido pelo sólido, sendo a parte inicial da isoterma vertical.

- As isotermas do tipo C são obtidas na participação de um soluto em dois solventes imiscíveis.

### 3.4.3 Modelos de Isotermas de Adsorção

São vários os modelos de isotermas desenvolvidos. Dentre eles, os mais utilizados são as isotermas de Langmuir, Freundlich. E na caracterização dos materiais, utiliza-se a adsorção de gases (BET).

#### 3.4.3.1 Adsorção e dessorção de Gases (BET)

Através da análise de adsorção e dessorção de gases é possível determinar a distribuição de poros, tamanho de poros e a área superficial. Os principais gases utilizados são nitrogênio, gás carbônico, hélio, argônio e oxigênio (NASCIMENTO, 2014). O modelo de Brunauer, Emmett e Teller (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) é uma extensão dos fundamentos da teoria de Langmuir, que leva em consideração que a superfície é plana e não há limite no número de camadas que podem ser acomodadas na superfície (DO, 1998). A equação de BET descrita na Equação 1.

$$\frac{V}{V_m} = \frac{CP}{(P_0 - P)[1 + (C - 1)(P/P_0)]} \quad (1)$$

Onde  $P_0$  é a concentração de saturação de um adsorvato ( $\text{mol L}^{-1}$ );  $C$  é a constante relacionada à energia de interação com a superfície; E  $V_m$  é a capacidade máxima de adsorção do adsorvato na formação de monocamada ( $\text{mol g}^{-1}$ ).

### 3.4.3.2 Modelo de Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir (1918) descreve um mecanismo de quimiossorção em uma superfície homogênea através da adsorção em monocamadas. Este modelo é considerado a primeira isoterma a assumir a formação de monocamadas sobre o adsorvente, sendo originalmente derivada da adsorção de gás em carvão ativado (SCHNEIDER, 2008). As substâncias são adsorvidas sobre sítios definidos do adsorvente, não havendo interações entre o adsorvato, e a energia de adsorção é igual para cada sítio. O modelo de Langmuir não linearizado é descrito pela Equação 2, (FOLZKE, 2013).

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

Onde  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $mg\ g^{-1}$ );  $q_m$  é a capacidade máxima de adsorção ( $mg\ g^{-1}$ );  $C_e$  é a concentração do adsorbato no equilíbrio ( $mg\ L^{-1}$ ) e  $K_L$  é a constante do modelo ( $mg\ L^{-1}$ ) equivalendo à constante de equilíbrio químico em reações.

É possível obter os valores do coeficiente angular  $K_L$  e o linear  $q_m$  pela linearização da Equação 2, por meio da construção do gráfico  $(C_e/q_e)$  versus  $C_e$  (COONEY, 1999). A linearização da equação de Langmuir está descrita na Equação 3.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (3)$$

A forma da isoterma é uma maneira de prever se a adsorção é favorável ou desfavorável. Segundo Liu et al (2011), os parâmetros podem ser expressos sob o fator de separação constante adimensional,  $R_L$ , definido pela Equação 4, a qual, possibilita avaliar a forma da isoterma.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (4)$$

Onde  $K_L$  é a constante de Langmuir ( $L \text{ mg}^{-1}$ ) e  $C_o$  é a concentração inicial da solução de VM ( $\text{mg L}^{-1}$ ). O valor de  $R_L$  indica a forma da isoterma, descrito na Tabela 4 (Liu, 2011).

**Tabela 4 - Fator de separação  $R_L$ .**

<b>Fator de separação, <math>R_L</math></b>	<b>Isoterma</b>
$R_L > 1$	Desfavorável (O soluto prefere a fase líquida à sólida)
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável (O soluto prefere a fase sólida à líquida)
$R_L = 0$	Irreversível

**Fonte: NASCIMENTO et al, 2014.**

### 3.4.3.3 Modelo de Isoterma de Freundlich

O modelo empírico de Freundlich descreve um mecanismo de fisiossorção, propondo que, quantidades do adsorvato são acumuladas na superfície do adsorvente através de multicamadas apresentando bons resultados em superfícies heterogêneas (CIOLA,1981). O modelo aplica uma distribuição exponencial em sólidos heterogêneos para caracterizar os tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsortivas (FREUNDLICH, 1906). O modelo da isoterma de Freundlich não linearizado é descrito pela Equação 5.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$



Onde  $q_e$  representa a quantidade do adsorvato adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  a concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ).  $K_F$  é constantes de Freundlich em ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $n$  é um parâmetro empírico. Segundo Folzke (2013) a constante de Freundlich ( $K_F$ ) relaciona-se com a capacidade de adsorção, e a constante  $n$  relaciona-se a heterogeneidade da superfície, sendo inversamente proporcional ao parâmetro  $q_e$  experimental. Através da linearização da Equação 5 obtém-se os valores de  $K_F$  e  $n$ , por meio da construção do gráfico  $\log q_e$  versus  $\log C_e$  (LIU et al, 2011). Esta linearização está descrita na Equação 6.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

A constante de Freundlich  $K_F$  está relacionada com a capacidade de adsorção do adsorvente, quanto maior o valor maior é a afinidade pelo adsorvato. A constante  $n$  relaciona-se com a intensidade de adsorção, valores na faixa de ( $1 < n < 10$ ) indicam uma adsorção favorável (LIU et al, 2011). Quanto maior o valor  $n$  mais forte é a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Já o parâmetro empírico  $1/n$  relaciona à intensidade de adsorção, que varia com a heterogeneidade do material. A adsorção é favorável quando os valores de  $1/n$  estão no intervalo de ( $0,1 < 1/n < 1$ ), Tabela 5 (NASCIMENTO, 2014).

**Tabela 5 - Classificação do tipo de isoterma com base nos valores da constante  $1/n$ .**

Fator de separação, $1/n$	Isoterma
$1/n < 1$	Corresponde a uma isoterma do tipo L (Langmuir), indicando uma interação forte entre o adsorvato e o adsorvente.
$1/n = 1$	A participação entre as duas fases independe da concentração.
$1/n > 1$	Maior afinidade do adsorvato pelo adsorvente, sugerindo que há uma forte atração intermolecular entre eles.

Fonte: NASCIMENTO, 2014.

### 3.4.4 Modelos Cinéticos de Adsorção

Modelos cinéticos têm sido desenvolvidos para testar dados experimentais e auxiliar o mecanismo de adsorção e das etapas controladoras do processo que incluem transferência de massa e reações químicas (HO, MACKAY, 1998).

Muitos são os modelos cinéticos que podem ser utilizados para descrever a adsorção de um adsorvato sobre um adsorvente. Sendo os mais empregados os modelos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segundo ordem e difusão intrapartícula, descritos na sequência (LI et al, 2017; SCHNEIDER, 2008).

#### 3.4.4.1 Modelo Cinético de Pseudo-Primeira Ordem

A análise cinética de adsorção é realizada pela equação de Lagergren (LAGERGREN, 1898), conhecida como pseudo-primeira ordem, que é baseada na capacidade de adsorção dos sólidos. O modelo de pseudo-primeira ordem é descrito pela Equação 7.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 * (q_e - q_t) \quad (7)$$

Onde  $q_e$  representa a capacidade de adsorção em equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_t$  a capacidade de adsorção em um tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k_1$  a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ),  $t$  o tempo de reação (min).

Integrando a Equação 7, e aplicando as equações de contorno:  $q_t = 0$  quando  $t = 0$ , e  $q_t = q_t$  quando  $t = t$ , obtém-se a Equação 8 na forma linearizada.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (8)$$

Através do gráfico de  $\ln(q_e - q_t)$  versus  $t$ , da equação linearizada obtêm-se o coeficiente angular  $k_1$  e o coeficiente linear  $\ln(q_e)$  (NASCIMENTO et al, 2014).

#### 3.4.4.2 Modelo Cinético de Pseudo-Segunda Ordem

As considerações deste modelo são as mesmas do modelo pseudo-primeira ordem, o qual se baseia na capacidade de adsorção da fase sólida. Entretanto, este modelo demonstra o comportamento do processo em toda faixa de tempo de contato. O modelo de pseudo-segunda ordem está representado pela Equação 9 (HO; MCKAY, 1999):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (9)$$

Onde  $k_2$  representa a constante de velocidade de adsorção de pseudo – segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ),  $q_e$  a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_t$  a quantidade adsorvida no instante  $t$ .

Aplicando-se a integral na Equação 9 e utilizando as mesmas condições de contorno para a pseudo-primeira ordem, e na sequência, linearizando, tem-se a Equação 10.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) \cdot t \quad (10)$$

Através do gráfico  $(t/q_t)$  versus  $t$ ,  $q_e$  e  $k_2$  podem ser obtidos através do intercepto e da inclinação da curva apresentada. Se o coeficiente de correlação da reta obtida através do gráfico for próximo de 1, o modelo pode ser considerado de pseudo-segunda ordem.

### 3.4.4.3 Modelo Cinético de Difusão Intrapartícula

O modelo de difusão intrapartícula descreve a quantidade de adsorvato adsorvido na superfície do adsorvente em função do tempo de contato. O modelo sugere que no estágio inicial de adsorção, o coeficiente linear é igual a zero e o mecanismo de adsorção é controlado por difusão intrapartícula. Porém, se o coeficiente for diferente de zero, o processo de adsorção é controlado pelo mecanismo difusão intrafilme, cuja espessura é atribuída ao coeficiente linear em  $\text{mg g}^{-1}$  (WEBER, MORRIS, 1963). O modelo de difusão intrapartícula é descrito pela Equação 11.

$$qt = k_d \cdot t^{0,5} + C \quad (11)$$

Onde  $k_d$  representa a constante de difusão intrapartícula ( $\text{g gm}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ), e  $C$  constante relacionada com a resistência à difusão ( $\text{mg g}^{-1}$ ). O valor de  $k_d$  é obtido pela inclinação da reta e o valor de  $C$  da intersecção da curva do gráfico  $qt$  versus  $t^{0,5}$ . Os valores de  $C$  dá uma ideia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de  $C$  maior será o efeito da camada limite (NASCIMENTO et al, 2014).

### 3.4.5 Estudo Termodinâmico

O estudo dos parâmetros termodinâmicos no processo de adsorção é de extrema importância, pois ele permite determinar se o processo é espontâneo, indicar a natureza do processo (fisissorção ou quimissorção), além de fornecer informações sobre a heterogeneidade da superfície do adsorvente (NASCIMENTO et al, 2014).

Nos estudos termodinâmicos são utilizados parâmetros relacionados ao processo de adsorção, como: a variação da energia livre de Gibb  $\Delta G^0$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ), variação de entalpia  $\Delta H^0$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) e variação de entropia  $\Delta S^0$  ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ).

A energia de Gibbs tem por finalidade auxiliar na análise de sistemas submetidos à temperatura e pressão constante. Este parâmetro termodinâmico é

definido pela Equação 12 (ATKINS, 2008). As equações 13 a 16, também são do Atkins (2008).

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r G^\circ + R \cdot T \ln k \quad (12)$$

Sabendo que no equilíbrio  $\Delta_r G = 0$ , tem-se a Equação 13.

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K) \quad (13)$$

Tendo em vista a definição da Energia de Gibbs para uma dada temperatura, fornecida pela Equação 14.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (14)$$

Substitui-se os valores de  $\Delta G^\circ$ , e obtém-se a Equação 15.

$$-RT \ln k = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (15)$$

Em seguida, divide-se a Equação 15 por  $R \cdot T$ , resultando na Equação 16.

$$\ln(K) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (16)$$

Onde  $R$  é a constante universal do gás ( $8,14 \text{ Jk}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura absoluta (Kelvin) e  $K$  representa a constante de equilíbrio de adsorção obtidas para cada temperatura. Os valores  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  são obtidos através dos coeficientes angular e linear, respectivamente, de um gráfico  $\ln(K)$  versus  $1/T$ .

A energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) está relacionada com a espontaneidade do processo; Valores de ( $\Delta G^\circ < 0$ ) indicam que o processo é espontâneo; Valores de ( $\Delta G^\circ > 0$ ) indicam que a reação não foi espontânea.

A variação de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) indica se o processo de adsorção é endotérmico ou exotérmico. Valores da variação de entalpia padrão maiores que zero ( $\Delta H^\circ > 0$ ), indica que o processo é endotérmico, enquanto os valores da variação de entalpia

padrão menores que zero ( $\Delta H^\circ < 0$ ) indicam que o processo é exotérmico. A variação da entropia ( $\Delta S^\circ$ ) está relacionada à ordem do sistema após o processo de adsorção, valores positivos indicam uma afinidade do adsorvente pelo adsorvato (COELHO et al, 2014; LIU, 2011).

O tipo de interação também pode ser classificado pela magnitude da energia livre de Gibbs, Tabela 6 (MACHADO et al, 2011; BOUBERKA et al., 2005).

**Tabela 6 - Classificação das interações de acordo com a magnitude da energia livre de Gibbs.**

<b>Energia livre de Gibbs</b>	<b>Classificação</b>
0 e -20 kJ mol <sup>-1</sup>	Interações de Van der Waals (Fisissorção)
-20 a -80 kJ mol <sup>-1</sup>	Interação eletrostática (Fisissorção)
-80 a -450 kJ mol <sup>-1</sup>	Forças de ligação de quimissorção

**Fonte: (TIAN et al, 2015; MACHADO et al, 2011).**

### 3.4.6 Materiais Adsorventes

Muitos são os adsorventes utilizados na remoção de contaminantes, sendo o carvão ativado o mais citado na literatura. O carvão ativado (CA) é um tipo de material carbonáceo, apresentando alta porosidade e elevada área superficial interna, possibilitando desta forma, a adsorção de moléculas na fase líquida e gasosa (COONEY, 1999). O CA pode ser obtido de diversas matérias-primas como madeira, casca de coco, sementes, osso, coque, petróleo, plástico, pneus, entre outros (BRANDÃO, SILVA, 2006).

O carvão ativado (CA) é um dos adsorventes mais empregados em tratamentos de água para a remoção de contaminantes. O uso de carvão ativado vem sendo cada vez mais frequentes para a remoção de contaminantes, devido suas propriedades, alta área superficial, alto volume, grandes quantidade de poros, entre outros (COONEY, 1999). No mercado existe uma grande variedade de carvões ativados (granulados ou em pó) sendo comercializados. Sua escolha é baseada no tipo de contaminante, levando em consideração os seguintes fatos: Fator econômico;

Funcionalidade operacional em Estações de Tratamento de Água (ETAs); aspectos cinéticos de adsorção (JULIANO, 2008; XU et al, 2011).

O carvão ativado em combinação com sistemas de filtração é considerado uma das melhores práticas disponíveis para a remoção dos compostos orgânicos em água. Porém, quantidades elevadas dos poluentes diminuem sua eficiência de adsorção (ASGHAR et al, 2014). O uso de nanopartículas possuem vantagens em processos de adsorção para muitos poluentes ambientais, devido à sua superfície única e propriedades estruturais.

Nanomateriais vêm despertando o interesse das comunidades científicas, devido ao seu grande potencial de aplicação em uma vasta área da ciência. Sendo os nanotubos de carbono - NTC o mais estudado, por possuir propriedades físico-químicas variadas, sendo as mais citadas: estrutura não polar, são hidrofóbicos, insolúveis em água e possuem uma área superficial relativamente grande quando comparada ao volume (TONUCCI, 2014). Tais propriedades atribuídas ao NTC fazem com esses materiais se tornem excelentes adsorventes (CARMO, 2009).

Os nanotubos de carbonos apresentam estruturas cilíndricas de carbono puro, com lâminas de grafite enroladas com diâmetro na faixa (1-100 nm) e comprimentos que podem chegar a alguns centímetros. Esses materiais podem surgir de várias formas, sendo elas: Tubos de uma só camada - SWNT; Tubos com multicamadas - MWNT. Podem apresentar extremidades fechadas ou abertas, o que pode ser observado na Figura 4 (CARMO, 2009; TONUCCI, 2014).

Tonucci (2014) relata em seu trabalho que os nanotubos de carbono podem ser utilizados para a remoção de diversos contaminantes, entre eles: matéria orgânica, herbicidas, fluoretos, fenol e metais pesados. Um dos desafios encontrados pelos pesquisadores é combinar os nanotubos com outras estruturas químicas, produzindo novos nanomateriais com características próprias para aplicações específicas.

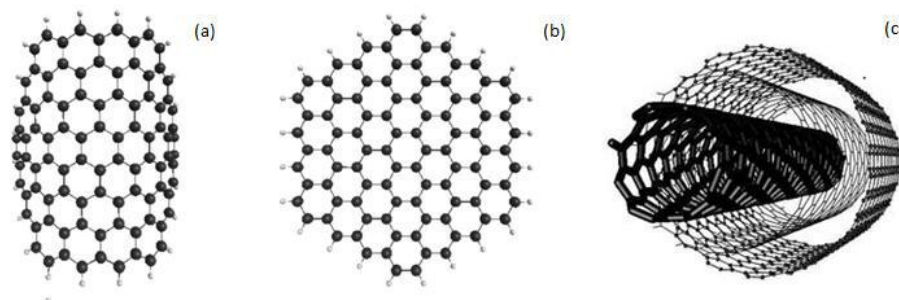


Figura 4 - (a) estrutura do SWNT (b) estrutura do grafeno (c) estrutura do MWNT.

Fonte: TONUCCI, 2014.

### 3.4.7 Nanotubos de Titanato

Os nanotubos de titanato vêm ganhando especial atenção devido os mesmos apresentarem grande potencial de aplicação. E quando comparado ao seu precursor ( $\text{TiO}_2$ ), apresentam em sua estrutura uma área superficial elevada e com maior quantidade de grupos hidroxilas.

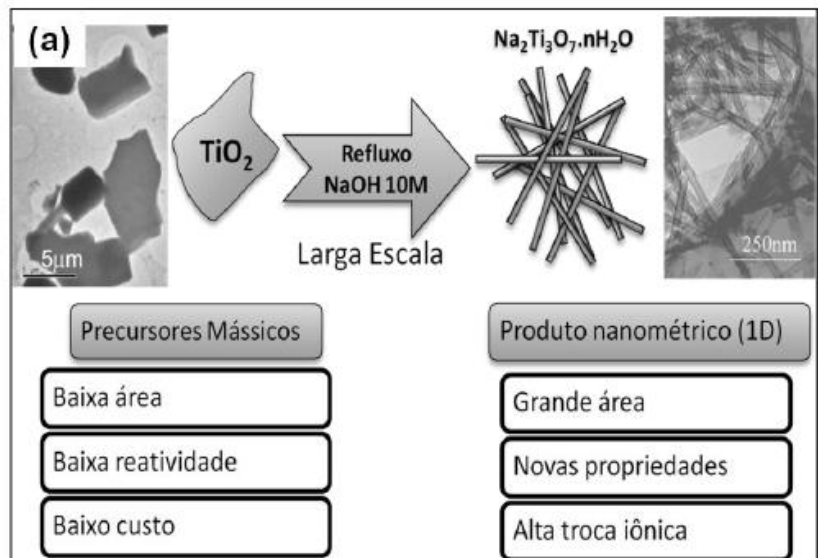
O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é um semicondutor óxido que está disponível no meio ambiente na forma de minerais, em sua forma cristalina, pode ser encontrado em três fases polimorfas diferentes, sendo elas: anatase e rutilo, ambas com estrutura tetragonal; e bruquita, com estrutura ortorrômbica. Sendo que anatase e rutilo são as formas mais comumente encontradas (SANSIVIERO, FARIA, 2014). Sua purificação se dá através de vários processos entre eles à extração ácida, obtendo-se os cristais de dióxido de titânio, para posterior aplicação em vários seguimentos (LORENÇO, 2012).

Uma das primeiras sínteses de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  ocorreu em 1998 realizadas por Kasuga et al (1998). Os quais utilizaram titânia sílica ( $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ ) em um processo de sol-gel, calcinada a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  por duas horas. Seguindo da adição de  $\text{TiO}_2$  ao produto calcinado em solução de  $\text{NaOH } 10\text{ mol L}^{-1}$ , os quais foram submetidos a temperatura de  $110\text{ }^\circ\text{C}$  por 20 horas.

Com base nos estudos de Kasuga et al (1998), várias estruturas foram propostas para explicar a caracterização dos nanotubos. A forma mais aceita, é a de titanatos lamelares como estrutura cristalina da lepidocrocita, de fórmula aproximada



$\text{Na}_{(2-x)}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , onde  $0 < x < 2$ , dependendo do grau de protonação. Geralmente, as estruturas são formadas por tubos em multicamadas laminares, com diâmetros externos de 8 nm e 100 nm de comprimentos, com elevada área superficial específica Figura 5 (LORENÇON, 2012).



**Figura 5 - Diferença da estrutura do precursor  $\text{TiO}_2$  para os nanotubos de titanato. Fonte: LORENÇON, 2012.**

A estrutura lamelar dos nanotubos de titanato (TiNTs) é composta por octaedros de  $(\text{TiO}_6)$ , existindo três tipos de arranjos com oxigênios, sendo eles: oxigênios compartilhados entre as arestas de octaedros; entre as laterais e oxigênios terminais do tipo  $(\text{TiO}^-)$ , que contem  $\text{Na}^+$  ou  $\text{H}^+$  como contra íons, que estão presentes na superfície interna e externa dos tubos (LORENÇON, 2012).

### 3.4.8 Nanopartículas na Remoção de Corantes

A utilização de materiais alternativos na remoção de poluentes tem sido estudada com a finalidade de se reduzir as despesas com materiais e atividades ao longo do tratamento. Dentre os materiais estudados, para o tratamento de água

destacam-se os nanomateriais, por apresentarem um grande potencial de aplicação, devido suas características únicas, elevada área superficial e baixo custo (ASHAR et al, 2014).

Muitos são os estudos encontrados na literatura utilizando uma grande variação de adsorventes na remoção de corantes em meio aquoso (SONG, DUAN, ZHOU, 2018). Mas, poucos são os relatos sobre processo de adsorção utilizando nanotubos como adsorventes na remoção de corante. A Tabela 7 são apresentados estudos utilizando diferentes nanopartículas na remoção de corantes.

**Tabela 7 - Estudos mostrando a adsorção máxima (Langmuir), de autores utilizando nanotubos de diferentes composições, na temperatura de 25° C.**

<b>Autor</b>	<b>Adsorvente</b>	<b>Adsorvato</b>	<b>q<sub>max</sub> (mg g<sup>-1</sup>)</b>
Liu et al, 2010	Nanotubos haloisite	Corante Violeta de Metila	113,64
Machado et al, 2011.	Nanotubos de carbono	Corante vermelho reativo	335,7
Keyhanian et al, 2011.	Nanopartículas de magnetita	Corante Violeta de Metila	416,7

**Fonte: Autor**

Os pesquisadores Liu et al (2011), investigaram a capacidade de adsorção dos nanotubos de haloisite – HNTs para a remoção do corante violeta de metila – VM, em meio aquoso. Os efeitos do tempo de contato, concentração inicial, dose de adsorvente, pH inicial, temperatura e força iônica foram investigado. O adsorvente exibiu alta capacidade de adsorção de 113,64 mg g<sup>-1</sup> para o corante MV. Os dados cinéticos foram melhor representados pelo modelo pseudo-segunda ordem. Os dados de isoterma de equilíbrio foram bem descrito pelo modelo de Langmuir. Os HNTs podem ser regenerados, por um processo simples de calcinação, os quais poderiam ser reutilizados para a remoção do corante MV. Os autores concluíram que a utilização de nanotubos de haloisite é viável para remoção do corante catiônico violeta de metila, por ter: baixo custo, alta capacidade de adsorção, rápida taxa de adsorção, dentre outros.

Machado et al (2011), utilizaram nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) como adsorventes para a remoção do corante vermelho reativo M-2BE em soluções aquosas. Os efeitos do pH, tempo de agitação e temperatura na capacidade de adsorção foram estudados. O tempo de contato para obter equilíbrio foi de 1 hora a 298 K. A capacidade máxima de adsorção foi de 335,7 mg g<sup>-1</sup>, que é uma remoção eficiente do corante têxtil vermelho reativo pelos (MWCNT). O modelo cinético de ordem fracionária Avrami foi o que mais se ajustou. Os dados de isoterma de equilíbrio foram melhores ajustados pelo modelo isotérmico de Langmuir. Os nanotubos de carbono com paredes múltiplas foram eficientes no processo de adsorção, com remoção de 98,7% do corante têxtil vermelho reativo em meio aquoso. Os MWCNT podem ser regenerados em solução de metanol e hidróxido de sódio NaOH.

Keyhanian et al (2011), utilizaram nanopartículas de magnetita com superfície modificada (MNPs) na remoção do corante violeta de metila VM em solução aquosa. Os parâmetros que afetam a remoção do corante foram investigados e otimizados. Nos estudos cinéticos observou-se uma rápida dinâmica de adsorção (menos de 60 minutos), com o melhor ajuste para o modelo Pseudo-segunda ordem. Os dados de isoterma de equilíbrio foram melhores ajustados pelo modelo isotérmico de Langmuir, a capacidade máxima de adsorção foi de 416.7 mg g<sup>-1</sup>, que é uma remoção eficiente do corante têxtil violeta de metila pelas (MNPs). As nanopartículas de magnetita com superfície modificada podem ser regeneradas (MNPs) em solução por solventes orgânicos.

Muitos são os estudos encontrados na literatura utilizando uma grande variação de adsorventes na remoção de corantes em meio aquoso (SONG, DUAN, ZHOU, 2018). Embora os nanomateriais estejam em foco entre os pesquisadores, poucos foram os relatos encontrados, sobre processo de adsorção utilizando nanotubos como adsorventes na remoção de corantes têxteis. E nenhum relato encontrado, até o presente estudo, sobre a remoção do corante violeta de metila, utilizando H-TiNTs como adsorvente.

Com as informações já citadas pôde-se observar que uso de nanopartículas na remoção de contaminantes se mostrou promissor, e em especial os nanotubos de titanatos, devido ao seu grande potencial de aplicação, fácil síntese; características únicas e baixo custo. Além de ser aplicados diversas áreas, inclusive na remoção de corantes em indústrias têxteis (ASHAR et al, 2014).

## **4 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1 Materiais**

Os nanotubos de titanato de hidrogênio - H-TiNTs foram produzidos e fornecidos pelo Professor Eudes Lorençon do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET-MG. Foi utilizado o corante comercial violeta de metila- (2B) P.A., fornecido pela empresa NEON.

### **4.2 Procedimento Experimental**

#### **4.2.1 Caracterização dos H-TiNTs**

As amostras dos H-TiNTs foram caracterizadas pelo Professor Eudes Lorençon do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET-MG, utilizando as técnicas: Espectroscopia Raman; MEV; MET; UV-visível; Difração de raios X; BET.

Neste trabalho os dados da caracterização, fornecidos pelo Professor Eudes Lorençon, foram discutidos e comparados com estudos encontrados na literatura. As técnicas estão descritas na sequência.

- **Espectroscopia Raman**

Os espectros Raman foram obtidos com laser de Ar/Kr com comprimentos de onda de excitação de 512,5 nm e 785 nm no Laboratório de Espectroscopia Raman do Departamento de Física da UFMG/MG.

- **Microscopia Eletrônica de Varredura com Canhão de Emissão de Campo (MEV)**

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas em um microscópio FEI modelo Quanta, operando com 15 -30 kV de aceleração, utilizando detectores de elétrons secundários ou transmitidos, no Centro de Microscopia da UFMG/MG.

- **Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram adquiridas em um microscópio Fei Tecnai-G2 com 200 kV de voltagem e aceleração, no Centro de Microscopia da UFMG/MG. Para preparação das amostras, uma pequena quantidade do material de interesse foi dispersada em álcool isopropílico por 5 minutos em ultra-som, uma gota da suspensão foi adicionada a uma grade do tipo Lacey carbon de 300 mesh.

- **Espectroscopia de Refletância Difusa na Região do UV-visível**

Os espectros de refletância difusa no UV-Vis foram obtidos em um equipamento Shimadzu UV 2101 no Laboratório de Tecnologias Ambientais Departamento de Química da UFMG.

- **Difração de Raios X**

A cristalinidade das amostras da superfície dos H-TiNTs foram determinados por difratogramas de raios-X, obtidos em um difratômetro Rigaku D/MAX 2400 com

radiação  $K\alpha$  do Cu ( $\lambda = 1,540 \text{ \AA}$ ) do Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física da UFMG/MG, utilizou-se silício como padrão, a fim de se determinar os erros experimentais.

- **Adsorção e Dessorção  $N_2$  – BET**

Análise textual dos H-TiNTs, foram obtidos através dos dados de adsorção/dessorção do gás nitrogênio ( $N_2$ ). Utilizando o aparelho Autosorb-6B de Quantachrome para a determinação da área superficial (BET) com a aplicação da equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (ASGHAR et al, 2014).

#### **4.2.1.1 Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ)**

Para determinação do ponto de carga zero foi utilizada a metodologia modificada dos 11 pontos proposta por Freitas, Câmara e Martins (2015) e Deolin et al, (2013). O procedimento para análise do PCZ consistiu em adicionar 20 mg do adsorvente em 20 mL de água destilada sob diferentes pHs (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12). Os ajustes foram realizados utilizando soluções de HCl e NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. As amostras em diferentes pHs ficaram em banho termostático por 3 horas sob agitação de 200 rpm, a  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ . Após esta etapa, as amostras foram centrifugadas a uma velocidade de 4000 rpm durante 10 minutos. O pH final foi medido através de um pHmetro de bancada. O PCZ corresponde à média dos valores obtidos da faixa, na qual o pH se manteve constante. O experimento foi realizado em triplicata no Laboratório de Tratamento Potabilização de Águas-UTFPR/Sede Ecoville.

## 4.2.2 Estudos Preliminares com o Corante Violeta de Metila (VM)

Antes de iniciar os estudos de adsorção, primeiramente, foram determinados o comprimento de onda de máxima absorção ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) para o corante violeta de metila e a curva padrão.

### 4.2.2.1 Determinação do Comprimento de Onda de Absorção Máxima ( $\lambda_{\text{máx}}$ ).

A determinação do comprimento de onda de absorção máxima ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) para o corante violeta de metila-2B (NEON), foi conduzida no Espectrofotômetro UV-Visível Global Trade Technology, modelo UV5100, utilizando uma solução de (5 mg L<sup>-1</sup>) em água destilada. As leituras de absorvância foram realizadas dentro do intervalo visível na faixa de 495 a 600 nm.

### 4.2.2.2 Curva Padrão do Corante Violeta de Metila

A espectrofotometria nas regiões do ultravioleta – visível (UV-vis) é uma técnica amplamente utilizada em análises de amostras de espécies químicas. Baseia-se na medida de transmitância (T) ou absorvância (A) de uma solução. A absorvância de um componente pode ser determinada através da Lei de Beer-Bourguer-Lambert, comumente chamada de Lei de Beer representada pela Equação 17.

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot C \quad (17)$$

Onde,  $A$  é absorvância;  $\varepsilon$  é absorvância (L g<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>);  $C$  é concentração do analito (g L<sup>-1</sup>) e  $b$  é caminho óptico da amostra (cm).

A lei de Beer relaciona de maneira linear a absorvância ( $A$ ) com a concentração ( $C$ ) da espécie absorvente em um valor fixo de percurso óptico. Através desta técnica

é possível comparar a radiação absorvida por uma solução com quantidades desconhecidas de soluto, com outra com quantidade conhecida da mesma substância. Para isto, é necessária a construção de uma curva de calibração.

A curva de calibração foi conduzida no Espectrofotômetro UV-Visível Global Trade Technology, modelo UV5100, e foi elaborada utilizando soluções de violeta de metila – 2B (NEON,  $\lambda = 590$  nm) em água destilada com pH 7,0 nas seguintes concentrações de corante (0,5; 1; 2; 4; 6; 8; 10; 12; 14; 20 e 25 mg L<sup>-1</sup>). A partir destas medidas plotou-se um gráfico de absorvância (UA) versus concentração (mg L<sup>-1</sup>).

#### **4.2.3 Influência do pH no Processo de Adsorção**

Foram utilizados 5 mg de H-TiNTs para 50 mL de solução violeta de metila (6 mg L<sup>-1</sup>) em diferentes pHs (4, 5, 6, 7, 8, 9), adicionados em frascos âmbar e submetidos a agitação de 200 rpm durante 180 minutos, a temperatura foi mantida em  $25 \pm 2$  °C. A escolha da faixa de pH se baseou no valor do PZC dos H-TiNTs. Após o tempo de contato, pré-estabelecido em ensaios preliminares, as amostras foram centrifugadas a 4.000 rpm por 10 minutos. As leituras do sobrenadante foram realizadas utilizando um espectrofotômetro UV-visível na faixa de  $\lambda_{\text{máx}}$  (590 nm). Para o estudo da influência do pH no processo de adsorção, realizou-se o ensaio em triplicata.

#### **4.2.4 Ensaios de Adsorção**

Para o estudo de adsorção na remoção do corante violeta de metila pelo adsorvente H-TiNTs, realizou-se ensaios cinéticos e isotérmicos, todos em batelada e em triplicata. Os ensaios de Isotermas foram realizados em três temperaturas diferentes, a fim de avaliar os parâmetros termodinâmicos. Na Tabela 8 são apresentadas as principais variáveis para cada estudo.



**Tabela 8 - Variáveis do estudo do equilíbrio de adsorção: cinético e isotérmico.**

Variáveis	Cinética	Isoterma
Concentração do corante (mg L <sup>-1</sup> )	6	2, 4, 5, 6, 7, 10, 14, 18.
Volume do adsorvente (mL)	50	50
Massa do adsorvente (mg)	5	5
Tempo (min)	1, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 30, 60, 90,120, 180, 240, 300, 360.	180
Temperatura (°C)	25	25, 35, 45
Ph	7,0	7,0

Fonte: Autor

A escolha do pH das soluções utilizadas nos ensaios de adsorção, foi baseada nos estudos da influência do pH no processo de adsorção, **4.2.3.** .

#### 4.2.4.1 Cinética de Adsorção

O ensaio de adsorção cinética foi realizado em triplicata. Com base em estudos preliminares, foram adicionados 5 mg de H-TiNTs para 50 mL de solução violeta de metila (6 mg L<sup>-1</sup>) com pH 7,0 em frascos âmbar, e submetidos a agitação de 200 rpm durante 360 minutos em temperatura de 25 ± 2 ° C. As amostras foram coletadas em diferentes tempos de contato (1, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 30, 60, 90,120, 180, 240, 300, 360 minutos). Após o tempo de contato, pré-estabelecido, as amostras foram centrifugadas a 4.000 rpm por 10 minutos. As leituras foram realizadas com o sobrenadante de cada amostra utilizando um Espectrofotômetro UV-Visível Global Trade Technology, modelo UV5100, na faixa de  $\lambda_{\text{máx}}$  (590 nm). Os resultados de adsorção foram ajustados em modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem (Equação 8), pseudo-segunda ordem (Equação 10) e o modelo de difusão intrapartícula (Equação 11).

#### 4.2.4.2 Isotermas de Adsorção

Na construção das isotermas de adsorção, realizou-se o ensaio de adsorção em triplicata. Com base em estudos preliminares, foram utilizadas soluções de 50 mL de violeta de metila nas concentrações (2, 4, 5, 6, 7, 10, 14, 18 mg L<sup>-1</sup>) com pH 7,0, fixando a quantidade de H-TiNTs em 5 mg, adicionados em frascos âmbar e submetidos a agitação de 200 rpm durante 180 minutos. Após o tempo de contato, pré-estabelecido, com base nos estudos cinéticos, as amostras foram centrifugadas a 4.000 rpm por 10 minutos. As leituras do sobrenadante foram realizadas utilizando um Espectrofotômetro UV-Visível Global Trade Technology, modelo UV5100, na faixa de  $\lambda_{\text{máx}}$  (590 nm). Os resultados de adsorção, em percentagem, do corante removido com o tempo foram ajustados em modelos matemáticos de Isotermas de Langmuir (Equação 3) e Freundlich (Equação 6).

#### 4.2.5 Estudo Termodinâmico

O estudo termodinâmico teve como base estudos da isoterma de equilíbrio **4.2.4.2** em diferentes temperaturas, sendo elas 25, 35 e 45 °C. Assim como nos ensaios isotérmicos, variou-se a concentração do corante (2, 4, 5, 6, 7, 10, 14, 18 mg L<sup>-1</sup>) com pH 7,0 fixando a massa do adsorvente em 5 mg e submetidos a agitação de 200 rpm durante 180 minutos. Após o tempo de contato, pré-estabelecido, com base nos estudos cinéticos, as amostras foram centrifugadas a 4.000 rpm por 10 minutos. As leituras do sobrenadante foram realizadas utilizando um Espectrofotômetro UV-Visível Global Trade Technology, modelo UV5100, na faixa de  $\lambda_{\text{máx}}$  (590 nm).

#### 4.2.6 Eficiência de Remoção do Corante VM em H-TiNTs.

Para analisar os parâmetros estudados foi calculada a eficiência de remoção do corante VM e da quantidade de corante adsorvida por massa de adsorvente ( $q_e$ ),

conforme demonstra as equações 18 (DOTTO, BURIOL, PINTOC, 2014) e Equação 19 (NASCIMENTO et al, 2014), respectivamente.

$$\text{Remoção (\%)} = \left( \frac{C_o - C_e}{C_o} \right) * 100 \quad (18)$$

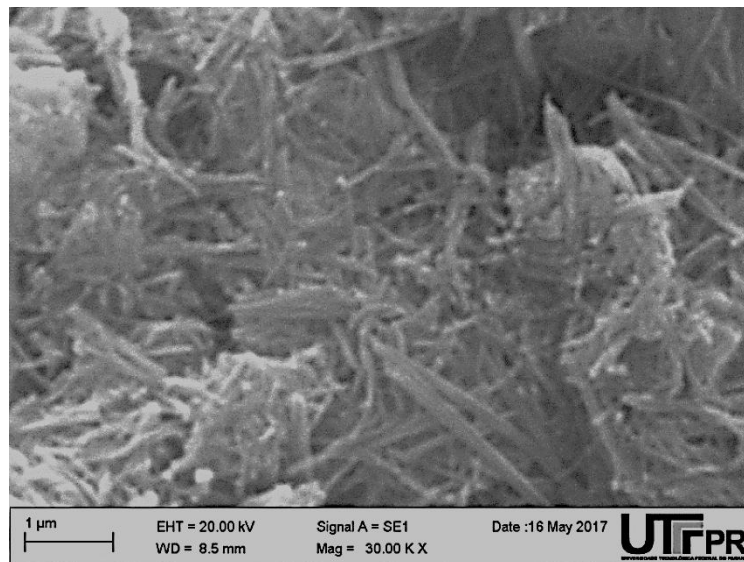
$$q_e = \frac{V}{m} (C_o - C_e) \quad (19)$$

Onde,  $C_o$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) representa a concentração inicial,  $C_e$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) a concentração do corante VM em solução no equilíbrio,  $V$  (L) volume da solução e  $m$  (g) massa de adsorvente.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização dos H-TiNTs.

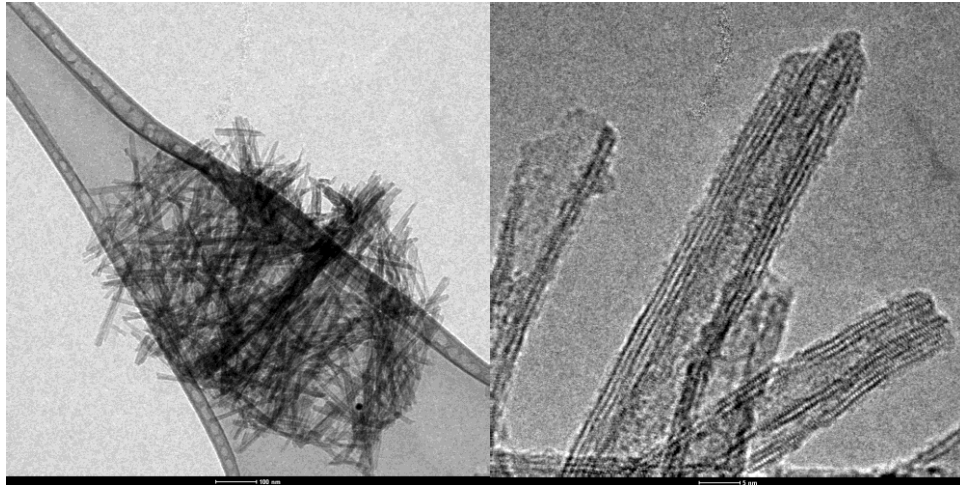
A imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de H-TiNTs está representada na Figura 6. Na imagem pode observar nanoestruturas com morfologia formada por filamentos, indicando eficiência no processo de síntese.



**Figura 6 - Imagem de MEV de H-TiNTs.**

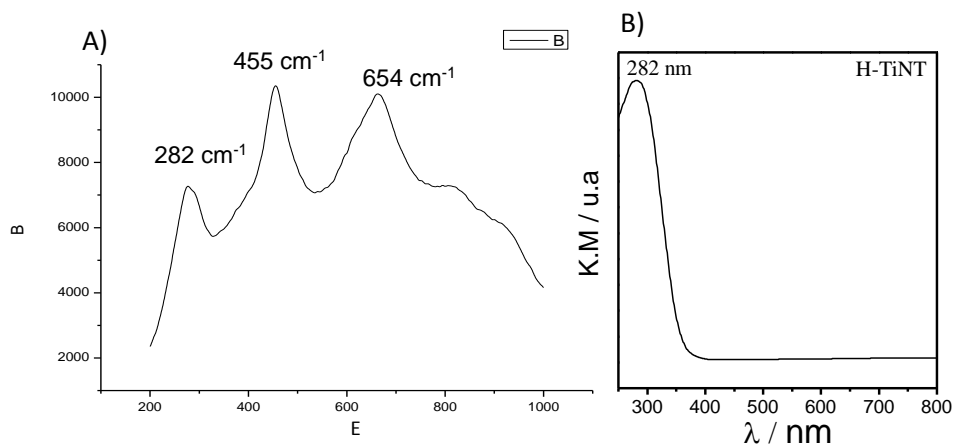
**Fonte: Autor**

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras de H-TiNTs estão representada na Figura 7. Onde pode ser observado que os nanotubos apresentaram morfologia alongada, tubular com paredes múltiplas e abertas em suas extremidades, com comprimento de 100 nm. O diâmetro externo foi calculado em 10 nm e tamanho dos poros internos de 6 nm. As estruturas formaram camadas com agregados dispostos de maneira aleatória, com o espaçamento de 0,33 nm. Os valores obtidos neste estudo está de acordo com o encontrado na literatura (Klimov et al, 2016).



**Figura 7 - Imagem de Microscopia eletrônica de transmissão (MET) obtidas via FEI Tecnai-G2. Fonte: Centro de Microscopia da UFMG/MG.**

Na Figura 8 (A e B) são apresentadas imagens dos espectros Raman dos H-TiNTs.

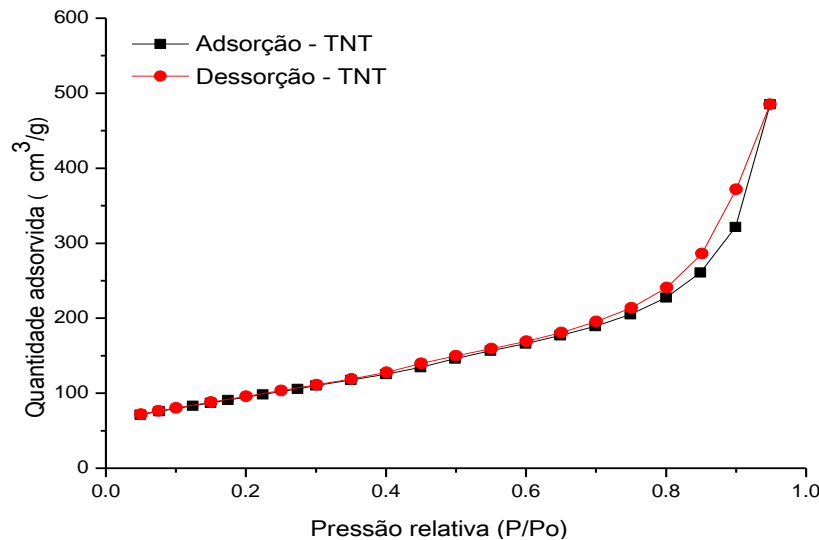


**Figura 8 - (A e B) Espectros Raman dos H-TiNTs.**

**Fonte: Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física da UFMG/MG.**

Na Figura 8A pode-se observar uma banda em  $282\text{ cm}^{-1}$  para os H-TiNTs, sendo atribuída a uma nova fase cristalina decorrente da estrutura tubular dos titanatos. Já os picos em  $455$  e  $654\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídos ao estiramento envolvendo as ligações dos grupos de (Ti-O-Ti). Na Figura 8B, observa-se a ausência de picos de difração do  $\text{TiO}_2$  para os TiNTs, sugerindo que o processo de conversão

do TiO<sub>2</sub> em TiNTs foi efetivo (LORENÇON, 2012). As propriedades estruturais dos H-TiNTs obtidas pelas curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio N<sub>2</sub>, Figura 9, foram: área da superfície específica ( $S_{BET}$ ) 309,304 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>; diâmetro médio dos poros (TMP) 3,42 nm e o volume médio dos poros (VP) foi de 0,631 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>.



**Figura 9 - Isoterma de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> em H-TiNTs a 77,35 K.**

**Fonte: Centro de microscopia UFMG.**

Como pode ser observado na Tabela 9 a área da superfície específica ( $S_{BET}$ ) dos H-TiNTs é 309,304 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, que é relativamente grande, quando comparada a outros estudos utilizando nanotubos, os quais apresentaram valores de ( $S_{BET}$ ) 57,76 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (LIU et al, 2011), 260 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (KLIMOV et al, 2016). Já em relação ao diâmetro dos poros foi observado que o valor médio obtido foi de 3,42 nm, relativamente baixo, quando comparados com outros estudos 8,4 nm (KIM et al, 2015) e 20,02 nm (CARDOSO et al, 2010). O volume médio dos poros 0,631 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> se aproximaram dos estudos realizados por Klimov et al, (2016) de 0,62 cm<sup>3</sup> mostrando uma concordância nos dados obtidos.

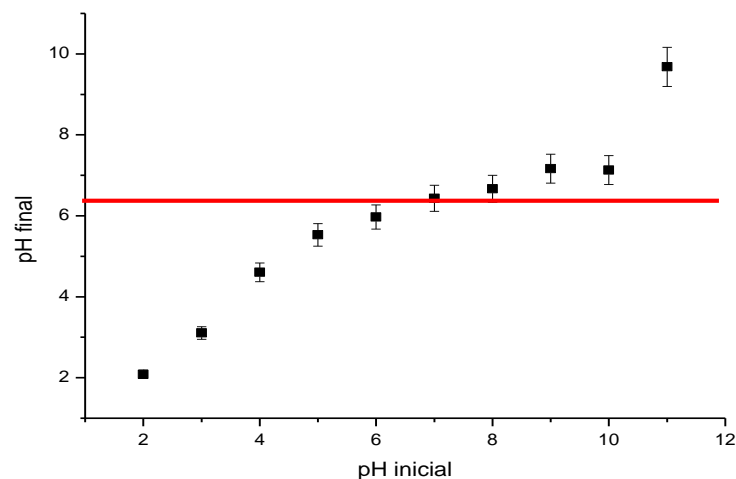
**Tabela 9 - Propriedades estruturais de adsorventes obtidas em outros estudos.**

Adsorvente	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	TMP (nm)	VP ( $cm^3 g^{-1}$ )	Referência
H-TiNTs	309,304	3,42	0,631	ESTUDO
Mesoporos de carvão	(680 - 960)	(6,1 - 8,4)	(1,32 - 1,90)	(Kim et al, 2015).
Nanotubos haloisite	57,76	***	***	(Liu et al, 2011).
Nanotubos de titanato	260	7,3	0,62	(Klimov et al, 2016).
Biomassa de cupuaçu	1,2	20,02	0,0073	(Cardoso et al, 2010).
Nanofibras de hidrogenotitanato	31,54	5,0	0,10	(Saliby et al, 2012)

**Nota:** TMP = Diâmetro médio dos poros; VP = Volume médio dos poros;  $S_{BET}$  = área da superfície específica. Fonte: Autor.

### 5.1.1 Ponto Isoelétrico (PCZ)

A partir dos dados obtidos na Figura 10, calculou-se a média dos valores onde o pH ficou constante. O valor do PCZ obtido foi de 6,4 para os H-TiNTs. A determinação do Ponto de Carga Zero ou pH ( $pH_{PCZ}$ ) indica o valor do pH no qual o sólido apresenta carga eletricamente nula em sua superfície. Este parâmetro permite explicar as interações entre os grupos funcionais da superfície dos H-TiNTs (negativa) com os grupos catiônico da solução do corante (VM).

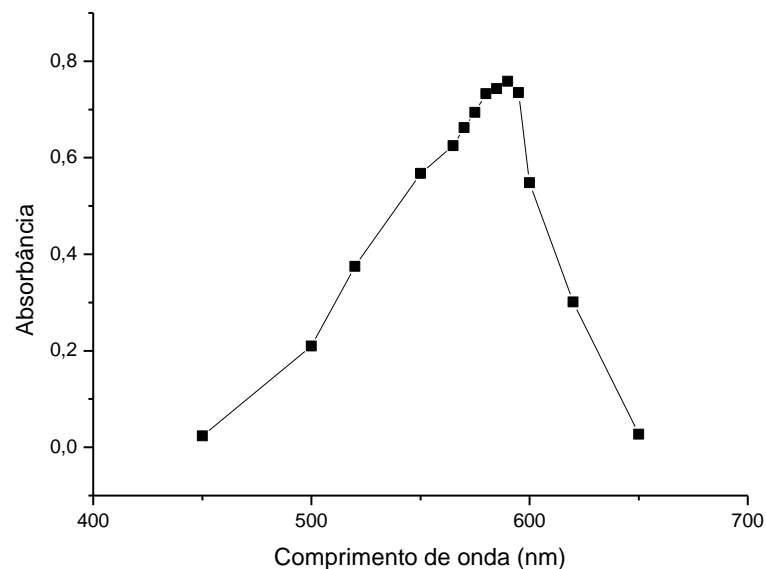
**Figura 10 - Determinação do ponto de carga zero dos H-TiNTs.**

Fonte: Autor

## 5.2 Estudos Preliminares com o Corante Violeta de Metila (VM).

### 5.2.1 Determinação do Comprimento de Onda de Máxima Absorção ( $\lambda_{\text{máx}}$ )

A fim de verificar o comprimento de onda de máxima absorção do corante (VM), foi feita uma varredura na faixa de (450 – 650) nm. O ensaio foi feito em triplicata. Através dos resultados apresentados na Figura 11, pode-se verificar que o  $\lambda_{\text{máx}}$  foi de 590 nm para o violeta de metila.



**Figura 11 - Determinação do comprimento de onda de máxima absorção ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) para o corante violeta de metila.**

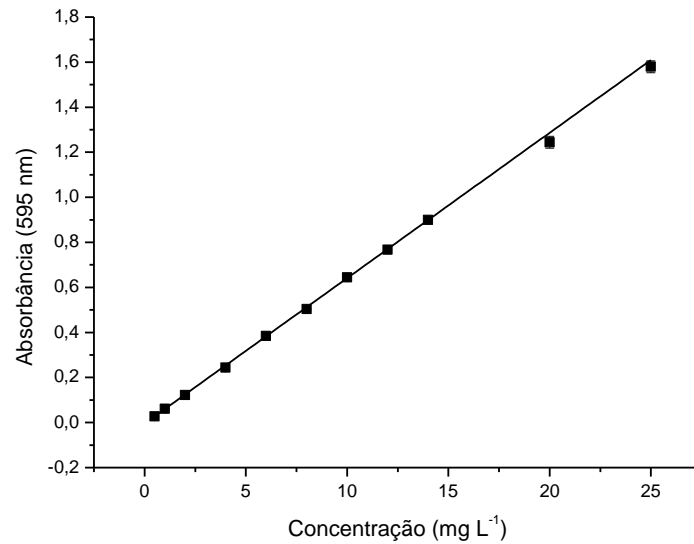
**Fonte: Autor**

### 5.2.2 Curva Padrão Violeta de Metila

Uma vez identificados os valores de  $\lambda_{\text{máx}}$ , preparou-se a curva padrão do violeta de metila, conforme o item 4.2.2.2, obtendo a equação linear e seu respectivo



coeficiente ( $R^2$ ) de valor de 0,995 o que indica a homogeneidade dos valores obtidos, conforme a Figura 12.



**Figura 12 - Curva-padrão para o corante violeta de metila.**

**Fonte: Autor**

### **5.3 Influência do pH na Adsorção**

O valor do pH inicial em soluções de corantes são extremamente importantes no processo de adsorção. Grande parte dos corantes mostra ser de caráter aniônico após a dissociação em solução. A adsorção desses íons na superfície do adsorvente é influenciada pela carga da superfície do adsorvente, que é influenciada pelo pH da solução (KEYHANIAN et al, 2016).

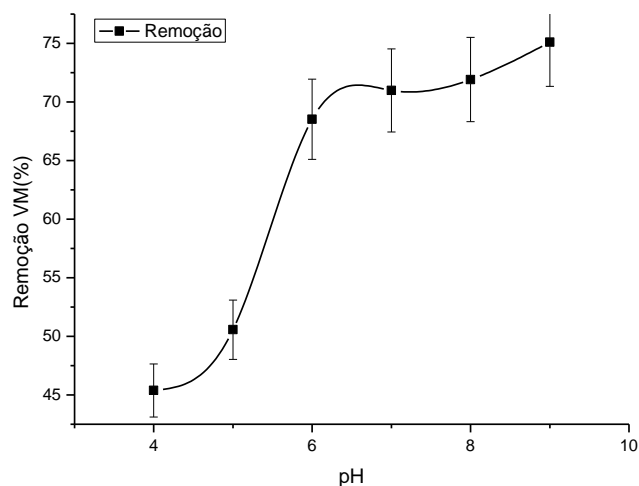
Para uma análise mais detalhada, os pHs iniciais e finais, assim como suas respectivas concentrações iniciais e finais de cada ponto, estão apresentadas na Tabela 10. O percentual de remoção para cada ponto esta apresentado na Figura 13.

**Tabela 10 - Influência do pH em relação ao percentual de remoção de corante VM de concentração inicial  $7 \text{ mg L}^{-1}$ , com  $5 \text{ mg}$  de H- TiNTs, agitação de  $200 \text{ rpm}$ , temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  e tempo de contato de  $180 \text{ minutos}$ .**

Co ( $\text{mg L}^{-1}$ )	pH inicial	Ce ( $\text{mg L}^{-1}$ )	pH final	Remoção (%)
7,0	4,0	4,2	4,1	45
7,0	5,0	3,8	5,2	50
7,0	6,0	2,1	6,0	68
7,0	7,0	2,0	6,6	71
7,0	8,0	2,1	6,8	72
7,0	9,0	1,9	6,9	75

**Nota: Co** Concentração inicial (VM); **Ce** concentração no Equilíbrio (VM). **Fonte: Autor.**

Ao analisar a Tabela 10, Nota-se que a variação do pH final aumenta conforme o pH da solução aumenta. Nota-se que quase não houve variação nos pHs mais baixos (4, 5, 6 e 7). Já em pH básico nota-se que os valores tendem a chegar ao mesmo valor de 6,8 e 6,9. No pH 9 observou-se uma variação maior entre o pH inicial e pH final, com uma diferença de 2,1 na faixa de pH. Nota-se que conforme o pH aumentou a eficiência de remoção do corante VM também aumentou, porém houve um consumo consideravelmente alto do pH variando de 9 para 6,9.



**Figura 13 - Gráfico da influência do pH em relação ao percentual de remoção de corante VM de concentração inicial  $7 \text{ mg L}^{-1}$ , com  $5 \text{ mg}$  H- TiNTs, agitação de  $200 \text{ rpm}$ , temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  e tempo de contato de  $180 \text{ minutos}$ .**

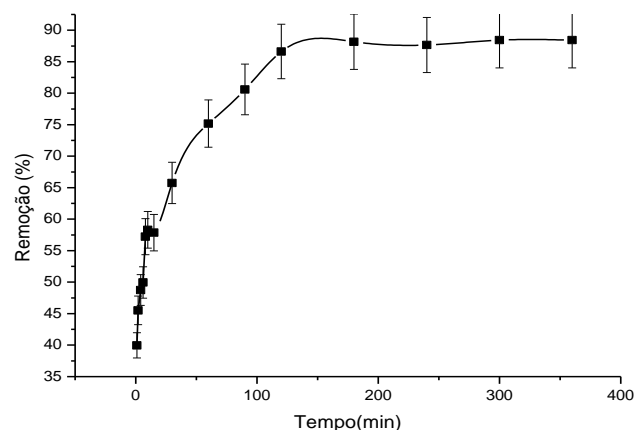
**Fonte: Autor**

De acordo com a Figura 13, verificou-se que a maior capacidade de adsorção do VM foram observadas em soluções entre pH de (7 a 9). Isso se dá devido aos H-TiNTs apresentarem um PCZ de (6,4), favorecendo a adsorção do corante (VM) cujo caráter é catiônico, em pH maiores que 6,4 apresentando remoções de até 75% no pH 9, porém quanto mais elevado o pH maior é a variação entre pH inicial e pH final, com variação de até 2,1 na sua faixa.

Devido a essa variação observada no pH final (Tabela 10), optou-se por trabalhar com o pH 7,0, pois o mesmo apresentou uma menor variação no pH final, além de ser maior que o PCZ dos H-TiNTs e está dentro da neutralidade.

#### 5.4 Cinética de Adsorção

O tempo de contato necessário para atingir o equilíbrio é um importante parâmetro em aplicações em escalas reais. Na Figura 14 pode ser observado o efeito do tempo de contato sobre a capacidade de adsorção dos H-TiNTs, sendo possível verificar que no tempo de 30 minutos, a eficiência de adsorção já tinha ultrapassado 50 %, entrando em um equilíbrio químico após 180 minutos de agitação, com remoção máxima de 88 % do corante violeta de metila. Nesta primeira série de ensaios, verificou-se que tempos superiores a 180 minutos não aumentavam de forma significativa a eficiência de adsorção, fixando este intervalo para os ensaios de isoterma.



**Figura 14 - Estudo cinético dos H-TiNTs para o corante VM. A concentração inicial do corante é de 6 mg L<sup>-1</sup> em 5 mg de nanotubos, agitação de 200 rpm, pH 7,0 e temperatura de 25 ° C. Fonte: Autor**

### 5.4.1 Aplicação dos Modelos Cinéticos

Para identificar o mecanismo e o potencial que controla as etapas envolvidas no processo de adsorção, três modelos cinéticos foram investigados no comportamento da capacidade de adsorção do corante VM pelos H-TiNTs, sendo eles: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula para análise dos dados experimentais.

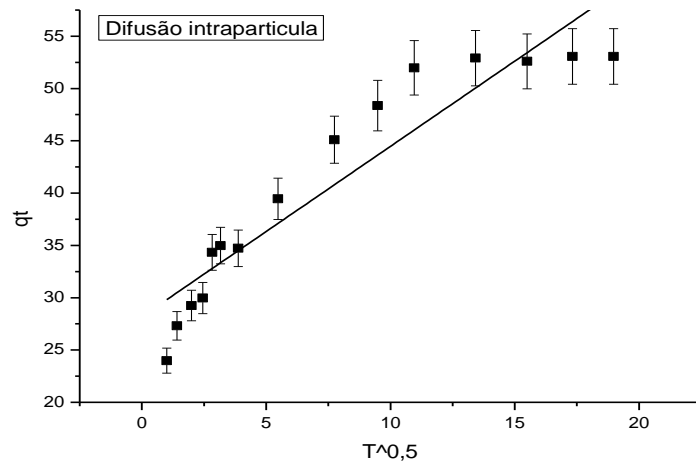
Os valores dos parâmetros cinéticos foram calculados com base nos dados obtidos a partir dos resultados experimentais, apresentados na Tabela 11.

**Tabela 11 - Estudo cinético dos H-TiNTs para o corante VM. A concentração inicial do corante é de 6 mg L<sup>-1</sup> em 5 mg de nanotubos, agitação de 200 rpm, pH 7,0 e temperatura de 25 ° C.**

Tempo (min)	qt (mg g <sup>-1</sup> )	t/qt	Ln (qe-qt)	(t) <sup>0,5</sup>
1	23,98	0,042	3,399	1,000
2	27,31	0,073	3,281	1,414
4	29,24	0,137	3,205	2,000
6	29,97	0,200	3,176	2,449
8	34,33	0,233	2,974	2,828
10	34,98	0,286	2,941	3,162
15	34,72	0,432	2,954	3,873
30	39,44	0,761	2,672	5,477
60	45,10	1,330	2,175	7,746
90	48,36	1,861	1,714	9,487
120	51,97	2,309	0,660	10,954
180	52,90	3,402	0,006	13,416
240	52,59	4,563	0,274	15,492
300	53,06	5,654	-0,161	17,321
360	53,06	6,785	-0,161	18,974

Fonte: Autor

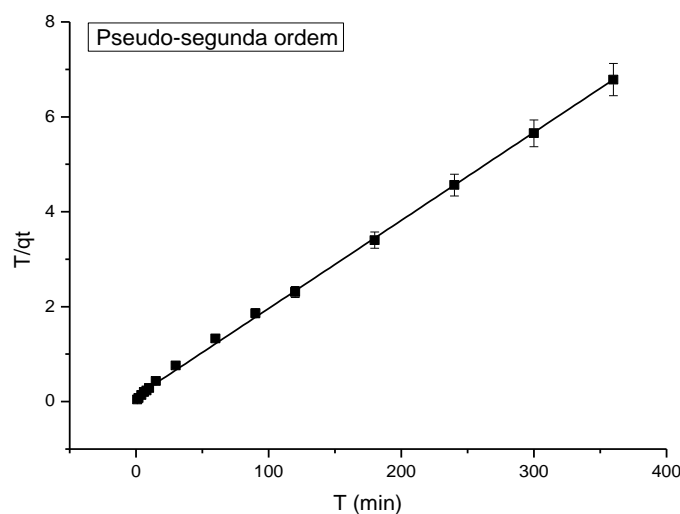
Utilizou-se a forma linearizada do modelo difusão intrapartícula, Equação 11, para interpretação dos dados. Com os resultados obtidos na Tabela 11, plotou-se o gráfico qt *versus* t<sup>0,5</sup>, representado na Figura 15.



**Figura 15 - Ajuste da curva do modelo cinético da difusão intrapartícula linearizado. Fonte: Autor**

Através da linearização dos dados da equação de difusão intrapartícula, obteve-se um coeficiente de correlação,  $R^2$  (0,87). O valor obtido da constante relacionada com a resistência à difusão (C), foi 1,63 de  $\text{mg g}^{-1}$  e o valor obtido para a constante de difusão intrapartícula ( $k_d$ ), foi de 28,18 ( $\text{g gm}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ).

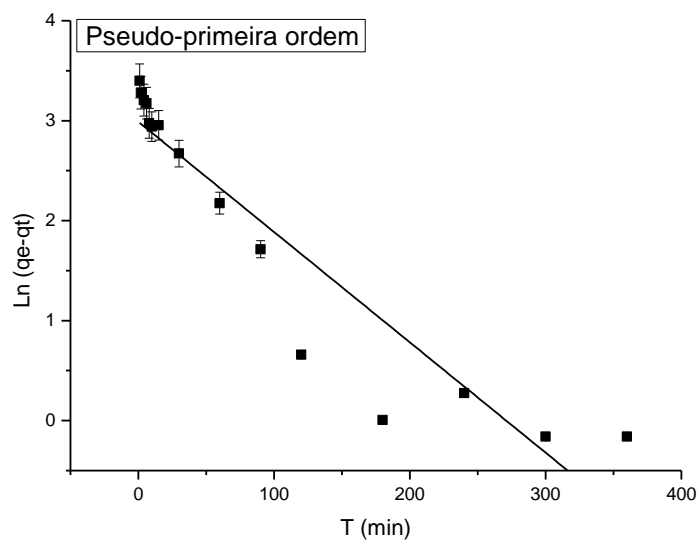
Para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, utilizou-se a sua forma linearizada, Equação 10, para interpretação dos dados. Com os resultados obtidos na Tabela 11, plotou-se o gráfico  $t/qt$  versus  $t$ , representado na Figura 16.



**Figura 16 - Ajuste da curva do modelo linearizado da cinético pseudo- segunda ordem. Fonte: Autor**

Através da linearização dos dados da equação 10 de pseudo-segunda ordem, obteve-se um coeficiente de correlação,  $R^2$  (0,99). Também foi possível calcular a constante de velocidade ( $k_2$ ), apresentando um valor de  $0,173 \text{ (g mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$  e a quantidade de corante VM adsorvida no equilíbrio ( $q_e$ ),  $53,91 \text{ (mg g}^{-1})$ .

Para o modelo de pseudo-primeira ordem, utilizou-se a forma linearizada representada na Equação 8, na interpretação dos dados. Com os resultados obtidos na Tabela 11, plotou-se o gráfico  $\ln(q_e - q_t)$  versus  $t$ , representado na Figura 17.



**Figura 17 - Ajuste da curva do modelo linearizado do modelo cinético pseudo-primeira ordem.**

**Fonte: Autor**

Através da linearização dos dados da equação de pseudo-primeira ordem, junto com o valor de  $q_e$ , calculado anteriormente pela Equação 10 de pseudo-segunda ordem. Obteve-se um coeficiente de correlação,  $R^2$  (0,87). Também foi possível calcular a constante de velocidade ( $k_1$ ), apresentando um valor de  $0,011 \text{ min}^{-1}$ . Os valores dos parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, calculados com base na inclinação e interceptação das curvas de ajuste correspondentes, estão apresentados na Tabela 12.

**Tabela 12 - Parâmetros cinéticos de adsorção para VM em H-TiNTs, pH 7,0 a 25° C.**

Modelo	Constantes	Valores	A.E
Pseudo-primeira ordem	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	19,88	0,17
	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,011	0,001
	$R^2$	0,874	---
Pseudo-segunda ordem	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	53,91	0,004
	$K_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,17	0,020
	$R^2$	0,999	---
Difusão intrapartícula	$K_d$ (g gm <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	28,2	1,64
	$C$ (mg g <sup>-1</sup> )	1,63	0,17
	$R^2$	0,869	---

**Nota: (A.E) Erro padrão.**

**Fonte: Autor.**

A conformidade dos dados experimentais e os valores previstos pelos modelos cinéticos, foram expressos pela correlação do coeficiente ( $R^2$ ). Como pode ser visto na Tabela 12, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor descreveu o processo de adsorção do corante VM nos H-TiNTs, apresentando um melhor ajuste  $R^2$  (0,99) em relação aos outros modelos em estudo. O valor de  $q_e$  foi 53,91 (mg g<sup>-1</sup>) se aproximando do valor do  $q_e$  experimental de 53,06 (mg g<sup>-1</sup>), mostrando uma conformidade nos dados obtidos.

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem sugere a existência de interações químicas entre os grupos carboxílicos dos H-TiNTs com as moléculas de corante VM, podendo ser a principal força motriz no processo de adsorção do corante VM, neste estudo (SONG, DUAN e ZHOU, 2018).

Para entender melhor as etapas das taxa de controle da adsorção, os dados foram analisados pelo modelo de difusão intrapartícula, conforme mostrado na Tabela 12, o ajuste  $R^2$  (0,87) para adsorção de MV foi inferior aos outros modelos estudados. O valor da constante  $C$  foi maior que zero (1,63), o que indica que a reta do gráfico  $qt$  versus  $t^{0,5}$  não passa pela origem, revelando que o mecanismo de difusão intrapartícula não é a etapa determinante da velocidade (SONG, DUAN e ZHOU, 2018). Outros mecanismos, como o processo de transferência de massa entre outros, devem atuar simultaneamente no controle do processo de adsorção.

Os valores obtidos neste estudo foram comparados com os valores encontrados na literatura para a eficiência de remoção do corante VM, Tabela 13.

**Tabela 13 - Valores dos parâmetros cinéticos encontrados na literatura na remoção do corante VM.**

Adsorvente	Temp.	Tempo de contato	$S_{BET}$ ( $m^2g^{-1}$ )	Pseudo-primeira ordem		Pseudo-segunda ordem		Referência
	° C	Horas		$q_1$	$R^2$	$q_2$	$R^2$	
H-TiNTs	25	6	309,30	19,88	0,87	53,91	0,99	Presente estudo
Paligorsquite modificada	30	1	143,44	45,96	0,86	233,5	0,99	Tian et al, 2015
Nanotubos de haloisite	25	12	57,76	0,251	0,74	24,87	1,00	Liu et al, 2010
Gel magnético de poliglicerol	25	***	***	148,33	0,87	355,87	0,99	Song et al, 2018

**Nota:  $S_{BET}$  Área da superfície específica.**

**Fonte: Autor.**

Com objetivo de comparar a eficiência da remoção do corante VM pelos H-TiNTs com outros adsorventes citados na literatura, foi elaborada a Tabela 13. Os estudos citados foram realizados com outros tipos de adsorventes, mas em condições experimentais parecidas, como: temperatura, pH (7,0) e o mesmo composto alvo (corante VM). Avaliando a Tabela 13, nota-se que todos os trabalhos citados tiveram um melhor ajuste para o modelo cinético pseudo-segunda ordem, na remoção do corante VM, mostrando uma conformidade com os dados obtidos no presente estudo. A quantidade de corante VM adsorvida no equilíbrio ( $q_e$ ) nesse estudo foi inferior aos adsorventes Paligorsquite modificada, Gel magnético de poliglicerol e superior aos nanotubos de haloisite.

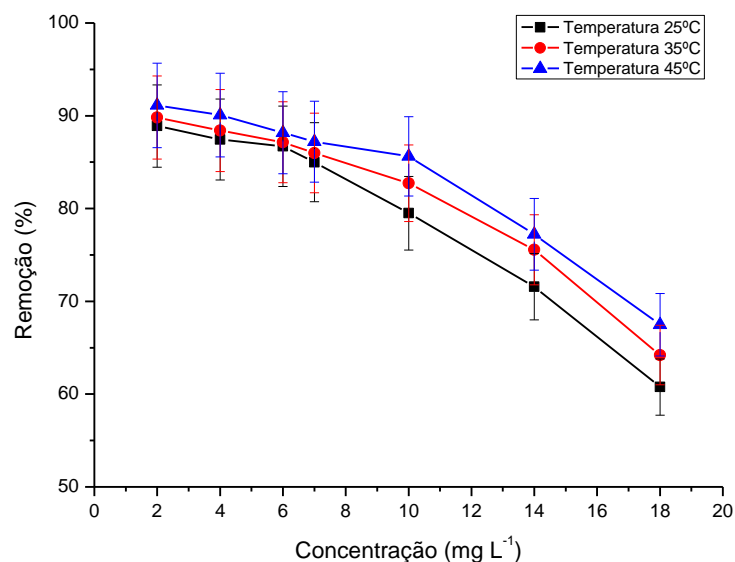
No presente estudo, observa-se que os H-TiNTs apresentam uma maior eficiência para a remoção do corante VM, com capacidade adsorviva ( $q_e$ ) de 53,91  $mg\ g^{-1}$ , quando comparado com o material adsorvente utilizado pelos pesquisadores, LIU et al (2011) que apresentou um  $q_e$  de 24,87  $mg\ g^{-1}$  na remoção do corante VM.

Com base nas informações já expostas, pode-se perceber uma boa conformidade nos dados experimentais cinéticos, quando comparados com outros estudos. Mostrando uma boa eficiência de remoção do corante VM (composto alvo) pelos H-TiNTs.



## 5.5 Isotermas de Adsorção

A partir dos resultados dos testes de equilíbrio de adsorção para o corante violeta de metila em H-TiNTs, descritos no item 4.2.4.2, foi possível observar na Figura 18 que a remoção reduziu com o aumento da concentração do corante para todas as temperaturas estudadas. Na maior concentração estudada, 18 mg L<sup>-1</sup>, observa-se uma remoção de 60, 64 e 67% para as temperaturas de 25, 35 e 45°C. Nota-se que na concentração de 2 mg L<sup>-1</sup> a remoção máxima do corante foi de 88, 89 e 91% nas temperaturas de 25, 35 e 45°C (Figura 18).



**Figura 18 – Gráfico da eficiência de remoção do corante violeta de metila por H-TiNTs, nas temperaturas 25, 35 e 45°C, utilizando as concentrações do corante violeta de metila de (2, 4, 6, 7, 10, 14, 18 mg L<sup>-1</sup>), massa de 5 mg de H - TiNTs, agitação de 200 rpm, tempo de 260 min e pH 7,0.**

Fonte: Autor

### 5.5.1 Aplicação de Modelos de Isotermas

Modelos de isotermas são fundamentais na descrição das interações entre o adsorvato e o adsorvente, sendo importante para investigar os mecanismos de

adsorção. A partir dos resultados do teste de equilíbrio de adsorção para o corante violeta de metila em H-TiNTs, descritos no item **4.2.4.2**, foi possível calcular a quantidade adsorvida  $q_e$ , expressa em mg do corante VM por gramas dos H-TiNTs, através da Equação 19. Os valores da quantidade adsorvida de ( $q_e$ ) e concentração no equilíbrio ( $C_e$ ) são demonstrados na Tabela 14. Com os resultados da Tabela 14 plotou-se o gráfico de  $q_e$  versus  $C_e$  (Figura 19).

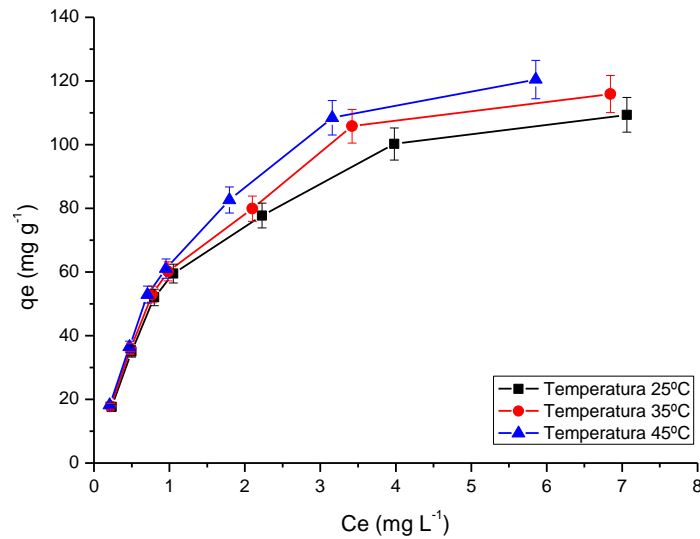
**Tabela 14 - Resultados dos ensaios das isotermas utilizando as concentrações de (2, 4, 6, 7,10, 14, 18 mg L<sup>-1</sup>) do corante violeta de metila, 5 mg de H - TiNTs, agitação de 200 rpm, 25, 35 e 45°C, 260 min e pH 7,0**

Temperatura 25°C		Temperatura 35°C		Temperatura 45°C	
Ce (mg L <sup>-1</sup> )	qe (mg g <sup>-1</sup> )	Ce (mg L <sup>-1</sup> )	qe (mg g <sup>-1</sup> )	Ce (mg L <sup>-1</sup> )	qe (mg g <sup>-1</sup> )
0,23	17,66	0,22	17,79	0,21	18,22
0,50	35,02	0,48	35,85	0,47	36,47
0,80	52,03	0,77	52,94	0,71	52,90
1,05	59,49	0,98	60,19	0,96	61,04
2,23	77,72	2,10	79,89	1,79	82,62
3,98	100,21	3,42	105,78	3,16	108,42
7,06	109,37	6,85	115,91	5,85	120,46

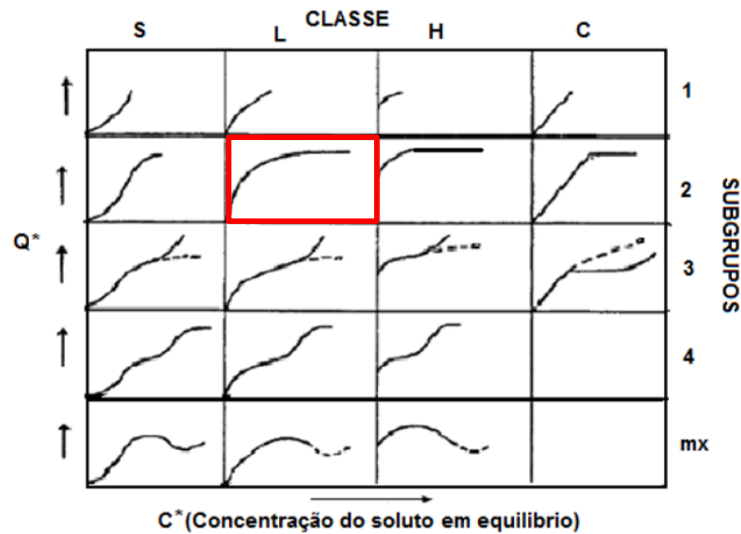
Fonte: Autor

Ao analisar os valores de  $q_e$  obtidos na Tabela 14, nota-se que o valor máximo da quantidade experimental adsorvida do corante VM por massa do adsorvente H-TiNTs foi de 120,5 (mg g<sup>-1</sup>).

De acordo com o formato da curva da isoterma, é possível obter informações sobre o processo de adsorção. As curvas obtidas no gráfico da isoterma experimental (Figura 19) foi comparada com a classificação das curvas, estabelecida por Giles et al. (1960), (Figura 20).



**Figura 19 - Gráficos das isotermas experimentais nas temperaturas 25, 35 e 45°C, utilizando as concentrações do corante violeta de metila de (2, 4, 6, 7,10, 14, 18 mg L<sup>-1</sup>), massa de 5 mg de H -TiNTs, agitação de 200 rpm, tempo de 260 min e pH 7,0. Fonte: Autor**



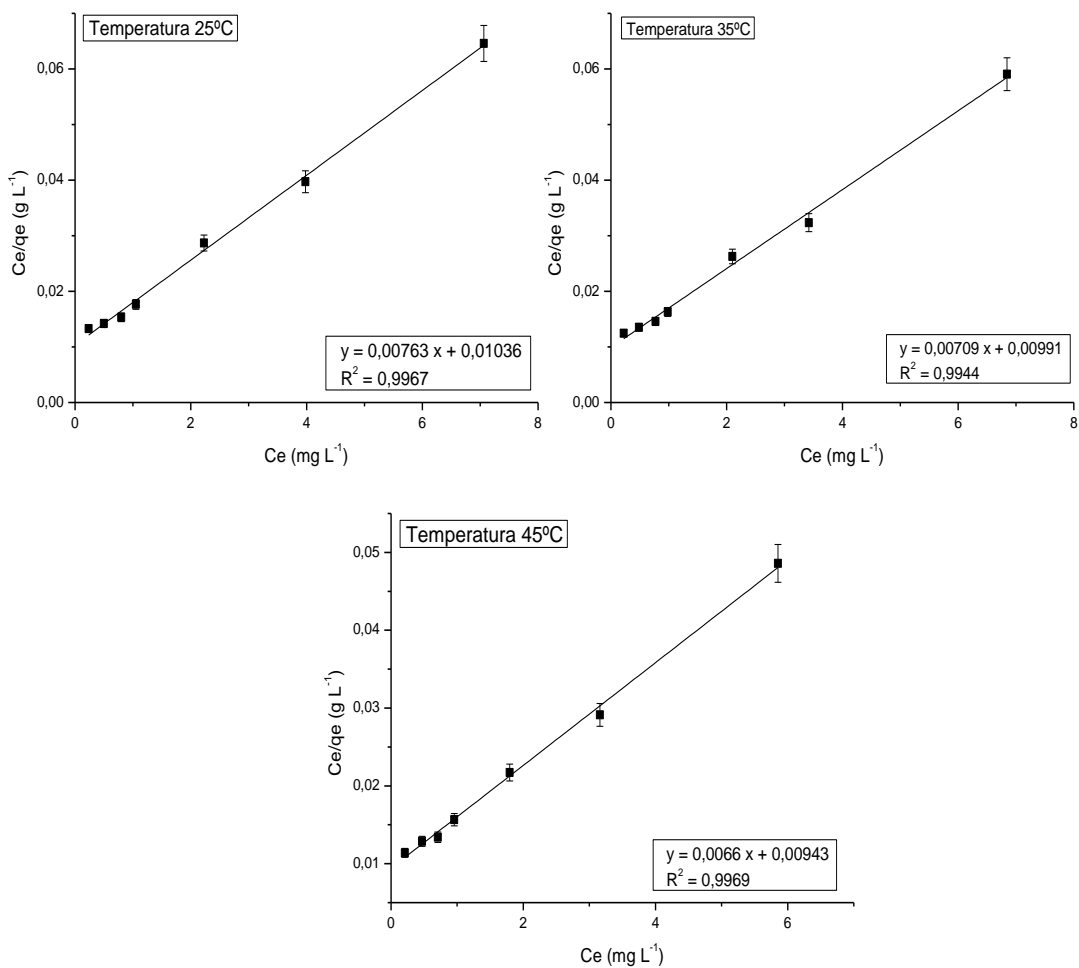
**Figura 20 - Representação das isotermas de adsorção. Fonte: (OSCIK, 1982)**

Ao analisar a Figura 20, nota-se que as curvas das isotermas se encaixam melhor na classe “L”. De acordo com a classificação descrita por, Giles et al, 1960 a classe L é considerada uma Isoterma do tipo Langmuir. Apresentando moléculas adsorvidas em camadas horizontais, havendo uma pequena competição pelo solvente.

Para melhor descrição dos dados no processo de adsorção, também foram analisados os modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich, descritos na sequência.

### 5.5.1.1 Modelo Isotérmico de Langmuir

Os dados experimentais obtidos neste estudo, foram ajustados pela isoterma linearizada de Langmuir, Equação 3. Plotou-se o gráfico ( $C_e/q_e$ ) versus  $C_e$  para as temperaturas de 25, 35 e 45°C (Figura 21), permitindo calcular os valores das constantes  $q_{max}$  e  $k_L$ , apresentados na Tabela 15.



**Figura 21 - Isotermas de adsorção modelo de Langmuir nas temperaturas de 25, 35 e 45°C. Condições do ensaio: 5 mg de H-TiNTs; 50 mL de solução com pH 7,0.**

Fonte: Autor

Ao analisar os gráficos apresentados na Figura 21, nota-se um bom ajuste do modelo para todas as temperaturas, apresentando coeficiente linear  $R^2$  (0,99) para as temperaturas de 25, 35 e 45°C.

De acordo com os valores apresentados na Tabela 15, o aumento da capacidade de adsorção dos H-TNiTs para a remoção do corante VM, foi observado em temperaturas mais altas, apresentando um ( $q_{max}$ ) de 106,0 mg g<sup>-1</sup> na temperatura de 45°C. Que pode ser atribuído à maior mobilidade e penetração das moléculas do corante dentro das estruturas porosas do adsorvente (MACHADO et al 2011).

**Tabela 15 - Valores dos parâmetros do modelo Langmuir nas temperaturas de 25, 35 e 45°C. Condições do ensaio: 5 mg de H-TiNTs; 50 mL de solução com pH 7,0.**

Parâmetros	25°C		35°C		45°C	
	Valores	A.E	Valores	A.E	Valores	A.E
$q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	96,53	0,002	100,9	0,006	106,0	0,004
$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	1,35	0,006	1,41	0,002	1,43	0,001
$R_L$	0,27	---	0,26	---	0,26	---
$R^2$	0,99	---	0,99	---	0,99	---

**Nota: (A.E) Erro padrão.**

**Fonte: Autor.**

Através da constante adimensional ( $R_L$ ), foi possível avaliar a forma da isoterma, prevendo se a adsorção é favorável ou desfavorável. Os valores de  $R_L$  foram calculados através da Equação 4, utilizando os valores da constante  $K_L$  do modelo de adsorção Langmuir. Os valores obtidos para a constante  $R_L$  foram de (0,27; 0,26 e 0,26) nas temperaturas de 25, 35 e 45°C. Os valores ficaram na faixa de (0 a 1) Tabela 4, sugerindo que o processo de adsorção é favorável para casos reversíveis (Liu, 2011).

### 5.5.1.2 Modelo Isotérmico de Freundlich

Os dados experimentais também foram ajustados pela isoterma linearizada de Freundlich, Equação 6. Plotou-se um gráfico  $\ln q_e$  versus  $\ln C_e$  para as temperaturas de 25, 35 e 45°C (Figura 22), permitindo calcular os valores de  $K_F$  e  $1/n$ , que estão apresentados na Tabela 16.

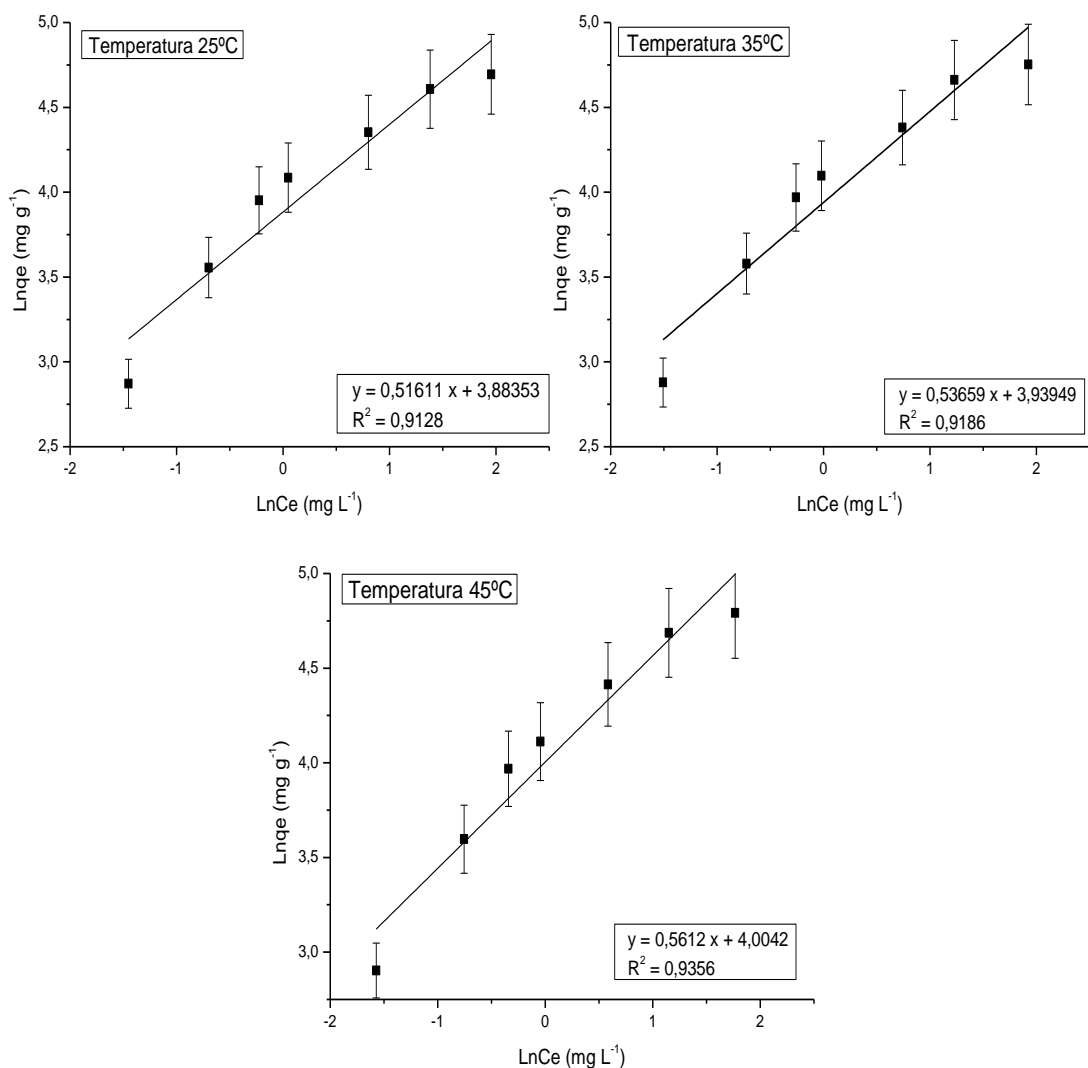


Figura 22 - Isotermas de adsorção modelo de Freundlich. Condições do ensaio: 5 mg de H-TiNTs; 50 ml de solução nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C; pH 7,0.

Fonte: Autor

Através dos gráficos da Figura 22, pode-se observar os ajustes do modelo de Freundlich para todas as temperaturas, apresentando coeficiente linear  $R^2$  de 0,91, 0,92 e 0,93 para as temperaturas de 25, 35 e 45°C.

O valor da constante  $K_F$  está relacionado com as características do adsorvente. Quanto maior o valor de  $K_F$ , maior será a interação entre adsorvente e adsorvato. Na Tabela 16, pode-se observar que o maior valor obtido foi na temperatura de 45°C  $K_F$  (54,83 mg g<sup>-1</sup>), apresentando uma maior interação do corante VM nos H-TiNTs, quando comparada às demais temperaturas.

**Tabela 16 - Valores dos parâmetros do modelo Freundlich para as temperaturas de 25, 35 e 45°C. Condições do ensaio: 5 mg de H-TiNTs; 50 mL de solução com pH 7,0.**

Parâmetros	25°C		35°C		45°C	
	Valores	A.E	Valores	A.E	Valores	A.E
$K_F$ (mg g <sup>-1</sup> )	48,59	0,07	51,39	0,07	54,83	0,06
1/n	0,52	0,06	0,54	0,06	0,56	0,06
N	1,94	0,06	1,86	0,06	1,79	0,06
$R^2$	0,91	---	0,92	---	0,93	---

**Nota: (A.E) Erro padrão.**

**Fonte: Autor.**

Os valores de 1/n apresentados na Tabela 16, foram (0,52; 0,54 e 0,56) para as temperaturas de 25, 35 e 45°C, indicando que a adsorção foi favorável devido a mesma está no intervalo de (0,1 a 1), que de acordo com a classificação da Tabela 5, corresponde a uma isoterma do tipo L (Langmuir), indicando uma forte interação entre o corante VM e o H-TiNTs, caso mais comum (LIU et al, 2011; NASCIMENTO, 2014).

O valor da constante n relaciona-se com a força de ligação entre o corante e os H-TiNTs. Como pode ser observado na Tabela 16 a constante n apresentou os valores de (1,94; 1,86 e 1,79) para as temperaturas de 25, 35 e 45°C, estando dentro do intervalo (1 a 10), indicando condições favoráveis na remoção do corante VM pelos H-TiNTs (LIU et al, 2011).

Os valores dos parâmetros dos modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich, calculados com base na inclinação e interceptação das curvas de ajuste correspondentes, estão apresentados na Tabela 17.

**Tabela 17 - Valores dos parâmetros dos modelos Langmuir e Freundlich. Condições do ensaio: 5 mg de H-TiNTs; 50 ml de solução à 25 °C; pH 7,0.**

Modelos	Parâmetros	Temperatura	Temperatura	Temperatura
		25°C	35°C	45°C
	Q <sub>exp</sub>	109,4	115,9	120,5
Isoterma de Langmuir	q <sub>max</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	96,53	100,91	106,04
	K <sub>L</sub> (L mg <sup>-1</sup> )	1,35	1,41	1,43
	R <sub>L</sub>	0,27	0,26	0,26
	R <sup>2</sup>	0,99	0,99	0,99
Isoterma de Freundlich	K <sub>F</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	48,59	51,39	54,83
	1/n	0,52	0,54	0,56
	N	1,94	1,86	1,79
	R <sup>2</sup>	0,91	0,91	0,93

**Fonte: Autor**

A conformidade dos dados experimentais e os valores previstos pelos modelos de isotermas de adsorção Langmuir e Freundlich, foram expressos pela correlação do coeficiente ( $R^2$ ). Como pode ser visto na Tabela 17, o modelo de adsorção de Langmuir foi o que melhor descreveu o processo de adsorção do corante VM nos H-TiNTs, apresentando um ajuste  $R^2$  de 0,99 para todas as temperaturas, já em relação ao modelo de Freundlich o ajuste de  $R^2$  foram inferiores, mas vale ressaltar que ficaram acima de 0,9, tendo um bom ajuste também.

Verificou-se que as capacidades máximas de adsorção obtidas experimentalmente  $q_{exp}$  (109,4; 115,9 e 120,5 mg g<sup>-1</sup>) nas temperaturas de 25, 35 e 45°C foram aproximados aos valores obtidos através do modelo de Langmuir (96,5; 100,9 e 106,0 mg g<sup>-1</sup>), e se distanciando do modelo de Freundlich  $K_F$  (48,59; 51,39 e 54,83 mg g<sup>-1</sup>) para todas as temperaturas, mostrando uma conformidade nos dados obtidos.

A constante adimensional  $R_L$  (0,27; 0,26 e 0,26) para as temperaturas de 25, 35 e 45°C, ficou na faixa de (0,1 a 1), sugerindo que a adsorção é favorável. Além do parâmetro empírico  $1/n$  está no intervalo de (0,1 a 1), com os valores de (0,52; 0,54 e 0,56), também surgindo uma adsorção favorável. De acordo com a classificação de Nascimento et al (2014), o intervalo de (0,1 a 1) da constante  $1/n$  corresponde a uma isoterma do tipo L (Langmuir), indicando uma forte interação entre as moléculas do corante VM com os H-TiNTs (NASCIMENTO et al, 2014).



Com base nos dados já expostos, a equação de Langmuir foi a que melhor se ajustou aos dados de adsorção, podendo ser usado para descrever a adsorção do corante violeta de metila pelos H-TiNTs. Sugerindo que os H-TiNTs é estruturalmente homogêneo e todos os locais de sorção são idênticos e energeticamente equivalentes (LIU et al, 2011).

Os valores da eficiência de remoção do corante VM, obtidos neste estudo foram comparados com os valores encontrados na literatura Tabela 18.

**Tabela 18 - Valores dos parâmetros referente aos modelos Langmuir e Freundlich encontrados na literatura.**

Adsorvente	Temp.	S <sub>BET</sub>	Tempo de contato	Langmuir			Freundlich			Referências
				q <sub>max</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> (Lmg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	1/n	R <sup>2</sup>	
H-TiNTs	25	309,30	3	96,53	1,35	0,99	48,59	0,52	0,91	Presente estudo
	35			100,9	1,41	0,99	51,59	0,54	0,92	
	45			106,0	1,43	0,99	54,83	0,56	0,93	
Gel magnético de poliglicerol	25	****	*****	400,0	0,01	0,99	7,92	0,064	0,93	(Song et al, 2018).
	35			****	****	****	****	****	****	
	45			****	****	****	****	****	****	
Nanotubos haloisite	25	57,76	12	105,3	0,51	0,99	44,9	0,193	0,91	(Liu et al, 2010).
	35			109,9	0,50	0,99	46,6	0,195	0,92	
	45			113,4	0,48	0,99	47,8	0,199	0,92	
Paligorsquite modificada	30	143,44	1	200,8	0,34	0,99	66,9	0,23	0,73	(Tian et al, 2015).

**Nota: S<sub>BET</sub> Área da superfície específica.**

**Fonte: Autor**

Os estudos citados na Tabela 18, foram realizados com outros tipos de adsorventes, mas em condições parecidas, tais como: temperatura, pH (7,0) e o mesmo composto alvo (corante VM). Servindo, desta forma, como base para comparar a eficiência remoção dos H-TiNTs com outros adsorventes citados na literatura.

Nota-se que todos os estudos citados tiveram um melhor ajuste para o modelo da isoterma de Langmuir. A capacidade máxima de adsorção (q<sub>max</sub>) em cada

temperatura neste estudo foi próxima aos valores encontrados na literatura, se aproximando do adsorvente (nanotubos de haloisite), estudado pelos autores Liu et al (2011). Indicando, assim, uma boa eficiência dos H-TiNTs na remoção do corante VM.

A maior capacidade adsortiva dos adsorventes em relação aos H-TiNTs pode ser atribuída à existência de fortes interações entre os grupos aniônicos do gel magnético (-COO-) de poliglicerol e da poligorsquite modificada (Si-OH e Al-OH), aos grupos amina das moléculas do corante VM, de caráter catiônico (TIAN et al, 2015 e SONG et al, 2018).

Os valores da constante  $K_F$  do modelo da isoterma Freundlich também se aproximaram dos valores encontrados na literatura na remoção do corante VM, sendo superiores aos adsorventes (Gel magnético de poliglicerol e Nanotubos haloisite).

No estudo presente, assim como também relatado nos estudos realizados por (Tian et al, 2015 e Liu et al, 2011), os valores que mais aproximaram do  $q_e$  experimental, foram os da constante de  $q_{max}$  de Langmuir.

Em estudos realizados por Tian et al (2015), utilizando o adsorvente paligorsquite modificada para a remoção do mesmo composto alvo, o corante VM, o melhor ajuste de deu para o modelo isotérmico de Langmuir. Os autores sugerem que a superfície do adsorvente seja homogênea e os locais de adsorção sejam energeticamente idênticos.

Com base nas informações já expostas, pode-se perceber uma boa conformidade nos dados experimentais isotérmicos, quando comparados com outros estudos. Mostrando uma boa eficiência de remoção do corante VM (composto alvo) pelos H-TiNTs.

## 5.6 Estudo Termodinâmico

Com o objetivo de investigar a natureza do processo de adsorção dos H-TiNTs para o corante VM, alguns parâmetros termodinâmicos foram analisados, como: variação de energia livre de Gibbs padrão  $\Delta G^0$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ), variação de entalpia padrão  $\Delta H^0$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) e variação de entropia padrão  $\Delta S^0$  ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ). Os parâmetros foram estimados utilizando as constantes de equilíbrio ( $K_L$ ), que foram obtidas para cada

temperatura estudada (25°C, 35°C e 45°C) através do modelo isotérmico de Langmuir, utilizando as equações de Gibbs (Equação 13) e Van't Hoff (Equação 16).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_L) \quad (13)$$

$$\ln(K_L) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} * \frac{1}{T} \quad (16)$$

Onde,  $K_L$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ) é a constante isotérmica de Langmuir, que pode ser avaliado através da forma linear da equação de Langmuir, mostrado na Equação 3.  $T$  (k) é a temperatura em kelvin,  $R$  ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ k}^{-1}$ ) é a constante do gás. Os valores de  $k_L$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ) e suas respectivas temperaturas (K) estão representados na Tabela 19.

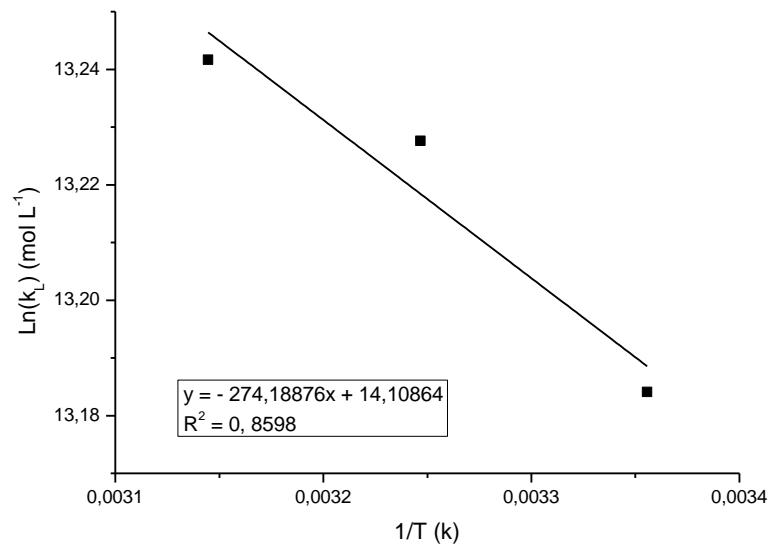
**Tabela 19 - Dados para a construção do gráfico  $\ln(K_L)$  versus  $1/T$ .**

Temperatura (k)	1/T (k)	$k_L$ (mol L <sup>-1</sup> )	$\ln(K_L)$ (mol L <sup>-1</sup> )	E.A
298	0,00336	531843,30	13,18	0,66
308	0,00325	555480,78	13,23	0,66
318	0,00314	563359,94	13,24	0,66

**Nota: E. A Erro padrão.**

**Fonte: Autor.**

Com os valores de  $\ln(K_L)$  versus  $1/T$  apresentados na Tabela 19, construiu-se o gráfico representado na Figura 23, cujo comportamento linear permite a estimativa direta dos parâmetros termodinâmicos  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$ , a partir do respectivo coeficiente linear e angular (NASCIMENTO et al, 2014).



**Figura 23 - Estudo termodinâmico – Gráfico Ln (K<sub>L</sub>) versus 1/T.**

Fonte: Autor

Os resultados termodinâmicos são apresentados na Tabela 20. O R<sup>2</sup> do ajuste linear foi de (0,86), indicando uma boa correlação dos dados obtidos.

**Tabela 20 - Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção em diferentes temperaturas.**

Temperatura (K)	K <sub>L</sub> (L mg <sup>-1</sup> )	ΔS <sup>o</sup> (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	ΔH <sup>o</sup> (kJ mol <sup>-1</sup> )	ΔG <sup>o</sup> (kJ mol <sup>-1</sup> )
298	1,35			-32,66
308	1,41	0,12	2,28	-33,87
318	1,43			-35,01

Fonte: Autor.

Devido aos valores de ΔG<sup>o</sup> serem negativos, pode-se classificar o processo de adsorção dos H-TiNTs para remoção do corante VM de natureza espontânea. E os valores crescentes de ΔG<sup>o</sup> indicam que a espontaneidade da adsorção aumenta em temperaturas mais elevadas. Os valores obtidos de ΔG<sup>o</sup> foram de (-32,66; -33,87 e -35,01 kJ mol<sup>-1</sup>), estando na faixa de (-20 a -80 kJ mol<sup>-1</sup>) que de acordo com a classificação de Machado et al, 2011 e Tian et al, 2015 da Tabela 6, se trata de uma interação eletrostática, fisiossorção (MACHADO et al, 2011).

Em temperaturas mais elevadas, observou-se o aumento da eficiência de remoção do corante VM, tendo em vista que os valores de K<sub>L</sub> aumentaram com o

aumento da temperatura, indicando que o processo de adsorção é de natureza endotérmica. Também foi comprovada pela variação de entalpia padrão, cujo valor foi positivo ( $\Delta H^\circ = 2,29 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), o qual sugere ser um processo de natureza endotérmica, estando de acordo com os dados experimentais obtidos neste estudo.

A adsorção é um processo complexo que envolve várias interações entre o adsorvente e o adsorvato. Os valores de  $\Delta H^\circ$  sugerem que a adsorção do corante VM em H-TiNTs foi impulsionada pelo processo de fisissorção (TONG et al, 2016; TIAN et al, 2015; MACHADO et al, 2011). No entanto, os intervalos de entalpia citados acima foram derivados de estudos de adsorção gasosa e podem não se aplicar estritamente à adsorção a partir da solução (AL-DEGS et al, 2007). Alguns pesquisadores sugerem que a adsorção de uma solução aquosa em adsorventes (carvão ativado), é por um mecanismo que não pode ser descrito como adsorção física ou quimissorção (AL-DEGS et al, 2007).

Além disso, era esperado que os processos de adsorção em fase gasosa ou líquida, fossem exotérmicos devido ao calor liberado após a formação da ligação entre o soluto e o adsorvente (AL-DEGS et al, 2007). A adsorção endotérmica do corante violeta VM sobre os H-TiNTs mostrou um comportamento incomum, no entanto, vários autores relataram adsorção endotérmica de corantes orgânicos em diferentes tipos de adsorventes Tabela 21.

**Tabela 21 - Valores do parâmetro variação de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ), encontrados na literatura na remoção do corantes orgânicos.**

Adsorvente	Adsorvato	Varição de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) (kJ mol <sup>-1</sup> )	Referências
H-TiNTs	Violeta de Metila	2,28	Presente estudo
Gel magnético de Poliglicerol	Violeta de Metila	4,17	(Song et al, 2018).
	Azul de Metileno	10,41	
Paligorsquite Modificada	Violeta de Metila	25,36	(Tian et al, 2015).
Microesferas de Carbono	Violeta de Metila	2.74	(Tong et al, 2016).

Fonte: Autor.

Dos trabalhos apresentados na Tabela 21, pode-se observar que os valores de  $\Delta H^\circ$  foram positivos e relativamente baixos. Os valores que mais se aproximaram desse estudo foram do material adsorvente Microesferas de carbono ( $\Delta H^\circ = 2,74 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). O valor positivo da variação de entalpia ( $\Delta H^\circ = 25,36 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), observados nos estudos de Tian et al (2015), foi atribuído ao processo de adsorção, na qual as moléculas de água são substituída pelas moléculas do corante VM no adsorvente.

O valor positivo da variação da entropia padrão ( $\Delta S^\circ = 0,066 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) sugere um aumento da aleatoriedade da solução aquosa do corante VM em relação ao estado ordenado da fase sólida, superfície do adsorvente H-TiNTs (Liu et al, 2011; Viotti et al, 2019). O valor positivo de  $\Delta S^\circ$ , também indica uma afinidade do adsorvente pelo corante VM (LIU et al, 2010).

A adsorção é um processo complexo que envolve várias interações entre o adsorvente e o adsorvato. Os valores  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  sugerem que a adsorção do corante VM em H-TiNTs foi impulsionada pelo processo de fisissorção (TONG et al, 2016; TIAN et al, 2015; MACHADO et al, 2011).

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

### 6.1 Conclusões

No estudo da caracterização dos H-TiNTs verificou-se que a conversão do  $\text{TiO}_2$  em H-TiNTs foi efetiva, formando uma alta área superficial. O PCZ é um parâmetro importante para a determinação de corantes que teriam maior afinidade com os H-TiNTs. O PCZ da superfície dos H-TiNTs é negativa, sendo ideal para adsorção do corante VM que tem caráter catiônico.

Quanto a influência do pH no processo de adsorção, concluiu-se que a maior capacidade de adsorção foi em meio neutro a básico pH entre (7-9), que já era esperado tendo em vista que em pHs acima do PCZ (6,4) a superfície dos nanotubos (H-TiNTs) é negativa atraindo o corante VM, cujo caráter é catiônico. Esse parâmetro foi importante para a determinação da faixa de pH utilizada nos processos de adsorção.

Em relação ao estudo cinético o processo de adsorção entrou em equilíbrio no tempo de 180 minutos com remoção de 88% do corante VM pelos H-TiNTs. Entre os três modelos cinéticos estudados, o melhor ajuste se deu para o de pseudo-segunda ordem, frente aos dois outros aplicados, o de pseudo-primeira ordem e o de difusão entre partícula.

O modelo de adsorção de Langmuir foi o que melhor descreveu o processo de adsorção do corante VM nos H-TiNTs, apresentando ajustes de  $R^2$  de 0,99 para todas as temperaturas, já em relação ao modelo de Freundlich o ajuste de  $R^2$  foram inferiores a 0,93 para todas as temperaturas. No modelo de Langmuir, a capacidade máxima de adsorção obtida para as temperaturas de 25, 35 e 45°C se aproximam dos valores obtidos experimentalmente, se distanciando do modelo de Freundlich. Além disso, a capacidade de adsorção dos H-TiNTs para a remoção do corante MV aumenta com o aumento da temperatura, o que indica que a remoção de VM é favorecida em altas temperaturas, sugerindo ser um processo endotérmico.

Com os valores de  $R_L$  (1,35; 1,41 e 1,43  $\text{L mg}^{-1}$ ) (isoterma Langmuir) e  $1/n$  (0,52; 0,54 e 0,56) (constante de Freundlich) obtidos nos estudos de equilíbrio de adsorção para todas temperaturas, indica que o processo de adsorção é favorável. Sugerindo

que o modelo que melhor descreve é o da isoterma do tipo L (Langmuir), indicando assim uma forte interação entre o corante VM e os H-TiNTs.

Nos estudos termodinâmicos os valores negativos de  $\Delta G^{\circ}$  (-32,66; -33,87 e -35,01 kJ mol<sup>-1</sup>), indicam que o processo de adsorção dos H-TiNTs para remoção do corante VM é de natureza espontânea. O valor positivo de  $\Delta H^{\circ}$  (2,29 kJ mol<sup>-1</sup>) indica que o processo de adsorção é de natureza endotérmica, estando de acordo com os dados experimentais obtidos neste estudo. Já o valor positivo de  $\Delta S^{\circ}$  (0,066 kJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) mostra o aumento da aleatoriedade da solução aquosa do corante VM em relação ao estado ordenado da fase sólida, na superfície do adsorvente H-TiNTs.

Com base nos dados já expostos a equação de Langmuir foi a que melhor se ajustou aos dados de adsorção, apresentando coeficiente linear  $R^2$  (0,99) para todas as temperaturas. Podendo ser usado para descrever a adsorção do corante violeta de metila pelos H-TiNTs. Sugerindo que os H-TiNTs é estruturalmente homogêneo e todos os locais de sorção são idênticos e energeticamente equivalentes.

O presente estudo forneceu uma base experimental sobre o processo de adsorção na remoção do corante violeta de metila por H-TiNTs, o qual mostrou ser eficiente na remoção desse corante, devido alta capacidade adsortiva e rápida taxa de adsorção. Os H-TiNTs mostrou-se um material promissor para a remoção do corante VM em solução aquosa.

## 6.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Recomenda-se a continuidade do trabalho proposto, a análises de novos modelos de adsorção cinética (Modelo de Avrami; Modelo de Elovich) em novas condições e variações.

A análise de novos modelos de isotermas (Redlich-Peterson; Isotherma de Temkin; Dubinin-Radushkevich), para se ter uma maior compreensão do processo adsortivo dos H-TiNTs sobre o corante violeta de metila.

Fazer o estudo de dessorção para viabilizar o processo de recuperação dos H-TiNTs após a remoção do corante.



## 7 REFERÊNCIAS

ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil. Disponível em: <<http://www.abit.org.br>>. Acesso em 12 outubro, 2017.

AL-DEGS, Y. S. et al. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. **Dyes and Pigments**, 2007.

ALMEIDA, É. J. R., DILARRI, G., CORSO, C. R., A indústria têxtil no Brasil: Uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para os seus efluentes. Departamento de Bioquímica e Microbiologia, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Rio Claro – SP, 2016.

ASGHAR, A. et al. Comparison of Adsorption Capability of Activated Carbon and Metal Doped TiO<sub>2</sub> for Geosmin and 2-MIB Removal from Water. Research Article. Hindawi Publishing Corporation. **Journal of Nanomaterials**, 2014.

ATKINS, P. W. **Físico-química**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999. v. 3.

BALL, David W. **Físico-química**. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006. vol 2.

BERTOLINI, T. C. R., FUNGARO, D. A. Estudos de Equilíbrio e Modelagem Cinética da Adsorção do Corante Cristal Violeta sobre Zeólitas de Cinzas Leve e Pesada de Carvão. 3rd **International Workshop | Advances in Cleaner Production**, São Paulo, 2011.

BOUBERKA, Z et al. Sorption study of an acid dye from an aqueous solutions using modified clays. **J. Hazardous Mater**, 2005.

BRANDÃO, C.C.S., SILVA, A.S. Remoção de Cianotoxinas por Adsorção em Carvão Ativado. In: Pádua, V.L. (Coord.). Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano. Rio de Janeiro: **ABES**, 2006, cap. 10, p. 415-465, 2006.

BRUNAUER, S., EMMETT, P.H., TELLER, E. J. **Adsorption of gases in multimolecular layers** *Am. Chem. Soc.* 60 (2), 309-319, 1938.

BRUCH, L., Cole, M., Zaremba E. **Physical adsorption: forces and phenomena, International series of monographs on chemistry**, 33. 1997.

CARDOSO, N. F. et al. Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution. **Journal of Environmental Management**, 2010.

CARMO, J.D.O. Atividade de Nanotubos de Titanatos frente a bactérias. **UNIFRA**, Santa Catarina. RS, 2009.

CASTELLAN, Gilbert. **Fundamentos de físico-química**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1986.

CHEN, X. Modeling of Experimental Adsorption Isotherm Data. **Information ISSN** 2078-2489, 2015.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Moderna, 1981.

COELHO, G. F., et al. Uso de Técnicas de Adsorção Utilizando Resíduos Agroindustriais na Remoção de Contaminantes em Águas. **Journal of Agronomic Sciences**, Umuarama, v 3, p. 291-317, 2014. Disponível em: <<http://www.dca.uem.br/V3NE/21.pdf>> último acesso: 10/02/2019.

COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Florida: CRC Press, 1999.

DEOLIN et al, M. H. S. Obtenção do Ponto de Carga Zero de Materiais Adsorventes. **UNICESUMAR**, Maringá, 2013.

DO, D. D. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics**. Series on Chemical Engineering: Australia. v. 2, 913 p. 1998.

DOTTO, A. G. L., BURIOL B. C., PINTOC, L. A. A. Diffusional mass transfer model for the adsorption of food dyes on chitosan films. **Chemical Engineering Research and Design**, 2014.

FOLZKE, C. T. Estudo da remoção de alumínio de água para abastecimento utilizando quitosana. **Dissertação de mestrado, PPGEA-UFSC**. Florianópolis, 2013.

FREITAS, F. B. A; CÂMARA, M. Y. F.; MARTINS, D. F. F. Determinação do PCZ de Adsorventes Naturais Utilizados na Remoção de Contaminantes em Soluções Aquosas. **Blucher Chemistry Proceedings**, IV Encontro Nacional de Química, Vol 3, Caraúbas-RN, 2015.

FREUNDLICH, H. M. F. "Over the Adsorption in Solution," **The Journal of Physical Chemistry**, Vol. 57, pp. 385-471, 1906.

GILES, C. H. et al. Studies in adsorption. Part XI. **A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids.** Department of Chemical Technology. The Royal College of Science and Technology. Glasgocw, 1960.

GIOCOMNI, F. et al. Importância da determinação do ponto de carga zero como característica de tingimento de fibras proteicas. **Revista Matéria**, v.22, n.2, 2017.

GUARATINI, C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**. Sociedade Brasileira de Química, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/25901>>. Último acesso: 17/05/2017.

GUO, F. et al. Characteristics and toxic dye adsorption of magnetic activated carbon prepared from biomass waste by modified one-step synthesis. **Colloids and Surfaces A**, 2018.

HO, Y. S. E MCKAY. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith Resources. **Conservation and Recycling**, 1999.

IUPAC, União Internacional de Química Pura e Aplicada, Recommendations. Pure and Applied Chemistry, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

JULIANO, V. B. et al. Biodegradação dos compostos causadores de gosto e odor (2-metilisoborneol e geosmina) em manancial de abastecimento de água no Rio Grande do Sul, Brasil. **AIDIS**, Santiago, Chile, 2008.

JULIANO, V.B. Remoção dos compostos 2-metilisoborneol e geosmina da água de abastecimento por carvão ativado granular e ação microbiana. Porto Alegre, agosto de 2010.

KASUGA T., et al., Formation of Titanium Oxide Nanotube, *Langmuir* 14, 1998.

KEYHANIAN, F. et al. Magnetite nanoparticles with surface modification for removal of methyl violet from aqueous solutions. **Arabian Journal of Chemistry**, 2011.

KIM, Y. et al. Adsorption dynamics of methyl violet onto granulated mesoporous carbon: Facile synthesis and adsorption kinetics. **Water Research**. Elsevier, 2016.

KLIMOV, M.E.M. Development of reusable palladium catalysts supported on hydrogen titanate nanotubes for the Heck reaction. **Journal of Catalysis**, 2016.

LAGERGREN, S. On the theory of so-called adsorption dissolved substances. **Handlingar Band**, 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, p. 1361–1368, 1918.

LI, Q. et al. Filtration and adsorption properties of porous calcium alginate membrane for methylene blue removal from water. **Chemical Engineering Journal**, 2017.

LIU, R et al. Adsorption of methyl violet from aqueous solution by halloysite nanotubes. **Desalination**. Elsevier, 2011.

LORENÇON, E. Estudos de Nanotubos de Carbono e de Titanatos e suas Aplicações em Reações de Oxidação. Tese (doutorado) – UFM. **Departamento de Química**. Belo Horizonte, 2012.

MACHADO et al. Adsorption of Reactive Red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, 2011.

MASEL, R. **Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces**. 2th ed, New York: Wiley, 195.

MATTSON, J., MARK, H. **Activated carbon: surface chemistry and adsorption from solution**. New York: Marcel Dekker, Inc.; 1971.

NASCIMENTO, R. F., et al. **ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

OSCIK, J. Adsorption, **Ellis Horwood**, Chichester, 32, 1982.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SALIBY, I. E. et al. Adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue over hydrogen titanate nanofibres produced by a peroxide method. **SciVerse ScienceDirect**, 2012.

SANSIVIERO, M. T. C., FARIA, D. L. A. Influência do Tratamento Térmico no Nanocompósito Fotocatalisador ZnO/TiO<sub>2</sub>. **Química Nova**, 2014.

SCHNEIDER, E. L. Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado. Toledo – PR, 2008

SHARMA, G. et al. Photoremediation of toxic dye from aqueous environment using monometallic and bimetallic quantum dots based nanocomposites. **Journal of Cleaner Production**, 2018.

SONG, Y., DUAN, Y., ZHOU, L. Multi-carboxylic magnetic gel from hyperbranched polyglycerol formed by thiol-ene photopolymerization for efficient and selective adsorption of methylene blue and methyl violet dyes. **Journal of Colloid and Interface Science**. Elsevier, 2018.

TEIXEIRA, V. G., COUTINHO, F. M. B., GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v.24, 2001.

THOMAS, W. J.; CRITTENDEN B. – **Adsorption Technology and Design**. Oxford: Butterworth Heinemann, 1998.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry, De Gruyter**, 2015.

TIAN, G. et al. Ammonium sulfide-assisted hydrothermal activation of palygorskite for enhanced adsorption of methyl violet. **Journal of Environmental Sciences**. Science Direct, 2016.

TONG, Z et al. Adsorption Performance of Methyl Violet via  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Porous Hollow Carbonaceous Microspheres and Its Effective Regeneration through a Fenton-Like Reaction. **Catalysts**, 2016.

TONUCCI, M.C. Adsorção de diclofenaco, estradiol e sulfametoxazol em carvões ativados e nanotubos de carbono: estudos cinéticos e termodinâmicos. UFOP, **Tecnologia Ambiental**, Ouro Preto, 2014.

VIOTTI, P. V. Diclofenac removal from water by adsorption on Moringa oleifera pods and activated carbon: Mechanism, kinetic and equilibrium study. **Journal of Cleaner Production**, 2019.

XU, R-K et al. Adsorption of methyl violet from aqueous solutions by the biochars derived from crop residues. **Bioresource Technology. Elsevier**, 2011.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. **Kinetics of adsorption on carbon from solution**. Journal of Sanitary Engineering Division ASCE. v. 89, n. 2, p. 31-60, 1963.

YINGHAO, M. et al. Sulfate radical induced degradation of Methyl Violet azo dye with CuFe layered double hydroxide as heterogeneous photoactivator of persulfate. **Journal of Environmental Management**, 2018.

ZOLLINGER, H. **Color chemistry, synthesis, properties and application of organic dyes and pigments**. Weinheim, New York, p. 367, 1987.