

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais
PGCIMAT

REMOÇÃO DE CORANTES SINTÉTICOS DE EFLUENTES AQUOSOS
USANDO ADSORVENTES CARBONADOS

Liziê Daniela Tentler Prola

Tese de Doutorado

Porto Alegre, novembro de 2016.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais
PGCIMAT

REMOÇÃO DE CORANTES SINTÉTICOS DE EFLUENTES AQUOSOS
USANDO ADSORVENTES CARBONADOS

Liziê Daniela Tentler Prola

Tese realizada sob a orientação do Prof. Dr. Éder C. Lima, e apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, novembro de 2016.

*Dedico essa tese aos meus pais, **Ligia**
e **Julio** por terem dado as condições
morais e materiais para que eu pudesse
alcançar meus objetivos. Aos meus
irmãos, **Lucas** e **Léo**, à minha avó
Gertina, à minha sobrinha **Luize**, por
todo amor e carinho.*

*A meu marido, namorado e
companheiro **Daniel**, pelo incentivo e
fazer parte deste sonho.*

*Ao Professor **Éder C. Lima** pela orientação, paciência,
dedicação e incentivo,
enriquecendo minha formação profissional.*

AGRADECIMENTOS

Aos professores do curso de Pós-graduação em Ciências dos Materiais, em especial aos professores Silvio Luiz Pereira Dias, Naira Maria Balzaretto e Leliz Ticono Arenas pela participação na banca de qualificação.

Aos amigos distantes Adriano e Amanda pelo apoio, amizade e pelo incentivo de começar uma nova etapa de minha vida;

As amigas e amigos queridos Luana, Rodrigo, Eliane, Caroline, Juliana e Sheisa que conquistei ao longo desta jornada. Obrigada pelos bons momentos;

Aos colegas e amigos do LATAMA: Elie, Cibele, Marielen, Caroline, Pascal, Mattew, Felipe e Diego pela colaboração no trabalho, companhia e dedicação;

A Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela infraestrutura;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico (CNPq) e ao Conselho Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro;

Ao Laboratório Multiusuário de Análise Térmica (LAMAT), em especial Júlio Vaghetti, pela realização das análises dos materiais dessa tese;

Ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME/UFRGS) pela disponibilização dos equipamentos de análise

Publicações de L.D.T. Prola no Grupo de Pesquisa LATAMA

1. Prola, L.D.T., Acayanka, E., Lima, E.C., Umpierres, C.S., Vagheti, J.C.P., Santos, W.O., Laminsi, S., Njifon P.T., "Comparison of *Jatropha curcas* shells in natural form and treated by non-thermal plasma as biosorbents for removal of Reactive Red 120 textile dye from aqueous solution" **Industrial Crops and Products**, 2013, v.46, pp. 328-340. Autor Correspondente: **Lima, E.C.** DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.02.018>
2. Prola, L.D.T., Acayanka, E., Lima, E.C., Bestetti, C., Santos, W.O., Pavan, F.A., Dias, S.L.P., Tarley, C. R.T., "Application of aqai stalks as biosorbent for the removal of Evans Blue and Vilmafix Red RR-2Bdyes from aqueous solutions", **Desalination and Water Treatment**, 2013, v.51, pp. 4582-4592. Autor Correspondente: **Lima, E.C.** doi: 10.1080/19443994.2013.770588
3. Prola, L.D.T., Machado, F.M., Bergmann, C.P., de Souza, F.E., Gally, C.R., Lima, E.C., Adebayo, M.A., Dias, S.L.P., Calvete, T., "Adsorption of Direct Blue 53 dye from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon", **Journal of Environmental Management**, 2013, v.130, pp. 166-175. Autor Correspondente: **Lima, E.C.** Doi: 10.1016/j.jenvman.2013.09.003.
4. Adebayo, M.A., Prola, L.D.T., Lima, E.C., Puchana-Rosero, M.J., Cataluña, R., Saucier, C., Umpierres, C.S., Vagheti, J.C.P., da Silva, L.G., Ruggiero, R., Adsorption of Procion Blue MX-R dye from aqueous solutions by lignin chemically modified with aluminium and manganese, **Journal of Hazardous Materials**, 2014, v.268, pp.43-50. <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.jhazmat.2014.01.005>. Autor Correspondente: **Lima, E.C.**
5. Ribas, M.C., Adebayo, M.A., Prola, L.D.T. Lima, E.C., Cataluña, R., Feris, L.A., Puchana-Rosero, M.J., Machado, F.M., Pavan, F.A., Calvete, T., Comparison of a homemade cocoa shell activated carbon with commercial activated carbon for the removal of reactive violet 5 dye from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, 2014, v.248, pp.315-326. Autor Correspondente: E.C. Lima. DOI: 10.1016/j.cej.2014.03.054
6. Rovani, S., Fernandes, A.N., Prola, L.D.T., Lima, E.C., Santos, W.O., Adebayo, M.A., "Removal of Cibacron Brilliant Yellow 3G-P Dye from Aqueous Solutions by Brazilian Peats as Biosorbents", **Chemical Engineering Communications**, 2014, v.201, pp.1431-1458. Autor Correspondente: **Lima, E.C.** DOI: 10.1080/00986445.2013.816954
7. dos Santos, D.C., Adebayo, M.A., Pereira, S.F.P., Prola, L.D.T., Cataluña, R.,

- Lima, E.C., Saucier, C., Gally, C.R., Machado, F.M., New Carbon Composite Adsorbents for the Removal of Textile Dyes from Aqueous Solutions: Kinetic, Equilibrium, and Thermodynamic Studies. **Korean Journal of Chemical Engineering**, 2014, v. 31, pp 1470-1479. Autor Correspondente: E.C. Lima. **DOI:** 10.1007/s11814-014-0086-3
8. Saucier, C., Adebayo, M.A., Lima, E.C., Cataluña, R., Thue, P.S., Prola, L.D.T., Puchana-Rosero, M.J., Machado, F.M., Pavan, F.A., Dotto, G.L. Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents, **Journal of Hazardous Materials**, 2015, v.289, pp.18-27. Autor Correspondente: **E.C. Lima DOI:** 10.1016/j.jhazmat.2015.02.026.
 9. Saucier, C., Adebayo, M.A., Lima, E.C., Prola, L.D.T., Thue, P.S., Umpierres, C.S., Puchana-Rosero, M.J., Machado, F.M., Comparison of a homemade Bacury shell activated carbon with MWCNT for the removal of Brilliant Blue FCF food dye from aqueous solutions, **Clean: Air, Soil, Water**, 2015, v.43, pp.1389–1400. Autor Correspondente: **E.C. Lima DOI:** 10.1002/clen.201400669
 10. dos Reis, G.S. , Adebayo, M.A., Lima, E.C., Sampaio, C.H., Prola, L.D.T., Activated Carbons from Sewage Sludge for Preconcentration of Copper, **Analytical Letters**, 2016, v.49, pp- 541-555. Autor Correspondente: G.S. dos Reis. <http://dx.doi.org/10.1080/00032719.2015.1076833>
 11. Machado, F.M., Sophia A.C., Lima, E.C., Dias S.L.P., Prola, L.D.T., Saucier, C., Jauris, I.M., Zanella, I., Fagan, S.B., Adsorption of Alizarin Red S Dye by Carbon Nanotubes- An Experimental and Theoretical Investigation, **Journal of Physical Chemistry C**, 2016, v.120, pp.18296–18306. Autor Correspondente: F.M. Machado. **DOI:** 10.1021/acs.jpcc.6b03884.
 12. Umpierres, C.S., Prola, L.D.T., Adebayo, M.A., Lima, E.C., dos Reis, G.S., Kunzler, D.D.F., Dotto, G.L., Arenas, L.T., Benvenuti, E.V., Mesoporous Nb₂O₅/SiO₂ material obtained by sol-gel method and applied as adsorbent of Crystal Violet dye, **Environmental Technology**, **aceito para publicação**. Autor correspondente: E.C. Lima. <http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2016.1202329>.

SUMÁRIO

1) INTRODUÇÃO	20
2) REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
2.1) CORANTES.....	23
2.2) MÉTODOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS	28
2.2.1) Filtração	28
2.2.2) Coagulação/Floculação.....	29
2.2.3) Tratamento Biológico	30
2.2.4) Processos Oxidativos Avançados.....	31
2.2.5) Ozônio (O ₃)	32
2.2.5) Fotocatálise.....	32
2.2.6) Fenton.....	34
2.2.7) Adsorção.....	35
2.2.7.6) Cinética de Adsorção	43
2.3) ADSORVENTES ALTERNATIVOS E BIOSORVENTES	48
3) PARTE EXPERIMENTAL.....	66
3.1) ADSORVENTES E BIOSORVENTES.....	66
3.2) MATERIAIS E MÉTODOS.....	67
3.3) CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES E BIOSORVENTES	72
3.4) ESTUDOS DE ADSORÇÃO	74
3.5) ESTUDOS DE DESSORÇÃO	75
3.6) AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DOS PARÂMETROS CINÉTICOS E ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	76
4) RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
4.1) PINHÃO MANSO.....	78
4.1.2) Caracterização dos biossorventes	78
4.1.3) Estudos de Adsorção	82
4.1.4) Estudo de Cinética de Adsorção.....	86
4.1.5) Estudos de Equilíbrio e Mecanismo de Adsorção do Corante VR-120	91
4.1.6) Estudos termodinâmicos.....	98
4.1.7) Mecanismo de Adsorção do Corante VR-120.....	99
4.1.8) Tratamento do Efluente sintético utilizando PN e PP.....	101

4.1.9) Experimentos de Dessorção do corante VR-120	102
4.2) NANOTUBOS DE CARBONO E CARVÃO ATIVO.....	104
4.2.1) Caracterização dos adsorventes.....	104
4.2.2) Adsorção do corante AD-53 por NTCPM e CA	112
4.2.3) Estudos Cinéticos de Adsorção	115
4.2.4) Estudos de Equilíbrio e Mecanismo de Adsorção do Corante AD-53	119
4.2.5) Estudos termodinâmicos.....	124
4.2.6) Tratamento do Efluente sintético utilizando NTCPM e CA.....	125
4.2.7) Mecanismo de adsorção	126
4.2.8) Experimentos de Dessorção do corante AD-53.....	128
5) CONCLUSÕES	132
6) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	135

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação dos corantes de acordo com a estrutura. 24

Tabela 2. Classificação dos corantes de acordo com a classe química..... 26

Tabela 3. Capacidades de sorção máximas de diferentes adsorventes utilizados para remover diferentes corantes..... 65

Tabela 4. Composição química do efluente sintético para os adsorventes NTCPM e CA..... 71

Tabela 5. Composição química do efluente sintético para os biossorventes PP e PN. 72

Tabela 6. Propriedades textuais dos biossorventes PP e PN. 78

Tabela 7. Parâmetros cinéticos de adsorção para remoção do corante VR-120 usando os biossorventes PN e PP. Condições: C_0 50,0 e 100,0 mg L⁻¹, pH 2,0, massa de biossorvente 50,0 mg a 298 K. 88

Tabela 8. Parâmetros de isoterma de adsorção para o corante VR-120 utilizando PN como biosservente. Condições: C_0 10,0 a 250,0 mg L⁻¹, pH 2,0, massa de biossorvente de 50,0 mg e tempo de contato de 10 horas. 93

Tabela 9. Parâmetros de isoterma de adsorção para o corante VR-120 utilizando PP como biossorvente. Condições: C_0 10,0 a 250,0 mg L⁻¹, pH 2,0, massa de biossorvente de 50,0 mg e tempo de contato de 10 horas. 96

Tabela 10. Parâmetros termodinâmicos de adsorção do corante VR-120 com PP e PN..... 98

Tabela 11. Estudo de dessorção dos biossorventes PP e PN carregados com o corante VR-120. Condições para a biossorção: C_0 50,0 mg L⁻¹, pH 2,0, massa de biossorvente de 50,0 mg, 298 K e tempo de contato de 1 hora. 103

Tabela 12. Propriedades textuais dos adsorventes NTCPM e CA. 104

Tabela 13. Parâmetros cinéticos de adsorção para a remoção do corante AD-53 empregando NTCPM e CA como adsorventes. Condições: C_0 300,0 mg L⁻¹, pH 2,0, massa adsorvente de 30,0 mg a 298 K. 116

Tabela 14. Parâmetros de isoterma de adsorção para o corante AD-53, utilizando NTCPM como adsorvente. Condições: C_0 80,0 a 1000,0 mg L⁻¹, pH 2,0, massa de adsorvente de 30,0 mg e tempo de contato de 3 horas..... 122

Tabela 15. Parâmetros de isoterma de adsorção para o corante AD-53, utilizando CA como adsorvente. Condições: C_0 80,0 a 1000,0 mg L ⁻¹ , pH 2,0, massa de adsorvente de 30,0 mg e tempo de contato de 4 horas.....	123
Tabela 16. Parâmetros termodinâmicos de adsorção do corante AD-53 com NTCPM e CA.....	124
Tabela 17. Estudo de dessorção dos adsorventes NTCPM e CA carregados com o corante AD-53. Condições para a dessorção: C_0 100,0 mg L ⁻¹ , pH 2,0, massa de adsorvente de 30,0 mg, 298 K e tempo de contato de 1 hora.	130

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática do suposto mecanismo de adsorção do adsorvato pelo adsorvente (Figura adaptada da referência 63)..... 36

Figura 2. Estrutura da celulose..... 50

Figura 3. Precursores da lignina: a) álcool *p*-cumarílico; b) álcool coniferílico; c) álcool sinapílico. 50

Figura 4. Açúcares que compõe a hemicelulose..... 51

Figura 5. Estrutura do material ligninocelulósico (Figura adaptada da referência 102). 52

Figura 6. Fruto e folha do pinhão manso..... 59

Figura 7. Estrutura do nanotubo de carbono comparada com a estrutura do fulereno C60 (Figura adaptada da referência 132)..... 61

Figura 8. Estrutura dos nanotubos de carbono de parede múltipla (Figura adaptada da referência 133). 61

Figura 9. Representação estrutural do (a) nanotubo de carbono de parede múltipla (NTCPM) e (b) nanotubo de carbono de parede simples (NTCPS) (Figura adaptada da referência 135). 62

Figura 10. Sítios de adsorção de nanotubos de carbono: (1) interno, (2) canal intersticial, (3) sulcos externos, e (4) superfície externa (Figura adaptada das referências 143, 62). 63

Figura 11. Plasma de primeira geração. 67

Figura 12. Fórmula estrutural plana dos corantes Azul Direto 53, Vermelho Reativo 120 e valores de pKa dos grupos ácidos. Os valores foram calculados usando o programa MarvinSketch version 14.10.6.0. 69

Figura 13. Fórmula tridimensional otimizada do corante VR-120. As dimensões da molécula foram calculadas pelo programa Marvin Space versão 14.10.6.0 fornecido pela Chemaxon..... 79

Figura 14. Micrografia obtida por SEM de a) PN e b) PP..... 80

Figura 15. Espectros vibracionais de FTIR do PN e PP..... 82

Figura 16. Ponto de carga zero para a) PN e b) PP..... 83

Figura 17. Efeito do pH na adsorção do corante VR-120 por PP e PN. Condições: C_0 50,0 mg L⁻¹, massa de biossorvente de 50 mg, 298 K, tempo de contato de 24 horas..... 84

Figura 18. Análise granulométrica dos biossorventes a) PN e b) PP.....	86
Figura 19. Curvas de cinética de adsorção do corante VR-120 com os biossorventes PN e PP. Condições: C_0 50,0 e 100,0 mg L ⁻¹ , pH 2,0, massa de biossorvente de 50,0 mg a 298 K.....	87
Figura 20. Gráfico do modelo Intrapartícula para PN e PP. Condições: C_0 50,0 e 100,0 mg L ⁻¹ , pH 2,0, massa de biossorvente de 50,0 mg a 298 K.....	90
Figura 21. Isotermas de adsorção para a remoção de VR-120 a temperatura de 298 a 323K para PN. Condições: C_0 10,0 a 250,0 mg L ⁻¹ , pH 2,0, massa de biossorvente de 50,0 mg e tempo de contato de 10 horas.....	92
Figura 22. Isotermas de adsorção para a remoção de VR-120 a temperatura de 298 a 323K para PP. Condições: C_0 10,0 a 250,0 mg L ⁻¹ , pH 2,0, massa de biossorvente de 50,0 mg e tempo de contato de 10 horas.....	95
Figura 23. Mecanismo de adsorção do corante VR-120 por PP.	100
Figura 24. Espectro de absorção molecular UV-VIS das soluções sintéticas antes e depois do tratamento com PN e PP. Condições: pH 2,0, massa de biossorvente de 50,0 mg, 298 K e tempo de contato de 24h.	101
Figura 25. Fórmula tridimensional otimizada do corante AD-53. As dimensões a molécula foram calculadas pelo programa Marvin Space versão 14.10.6.0 fornecido pela Chemaxon.....	105
Figura 26. Micrografia obtida por MEV de NTCPM comercial.....	106
Figura 27. Micrografias obtidas por TEM de NTCPM comercial.....	106
Figura 28. Espectrometria Raman na região RBM e das bandas D, G, G' do NTCPM e NTCPM+AD-53.....	107
Figura 29. Espectros vibracionais de FTIR dos NTCPM antes da adsorção e depois da adsorção carregado com o corante AD-53.	109
Figura 30. Espectros vibracionais de FTIR do CA antes da adsorção e depois da adsorção carregado com o corante AD-53.....	111
Figura 31. Efeito do pH na adsorção do corante AD-53 por NTCPM e CA. Condições: C_0 300,0 mg L ⁻¹ (NTCPM) e 100,0 mg L ⁻¹ (CA), massa de adsorvente de 30 mg, 298K e tempo de contato de 48 horas.....	112
Figura 32. Ponto de carga zero para NTCPM e CA.	114

Figura 33. Curvas de cinética de adsorção do corante AD-53 com os adsorventes NTCPM e CA. Condições: C_0 300,0 mg L ⁻¹ , pH 2,0 e massa de adsorvente de 30,0 mg a 298 K.	115
Figura 34. Gráfico de modelo Intrapartícula para NTCPM e CA. Condições: C_0 300,0 mg L ⁻¹ , pH 2,0, massa de adsorvente de 30,0 mg a 298 K.	118
Figura 35. Isotermas de adsorção para a remoção de AD-53 a temperatura de 298 a 323K para NTCPM e CA. Condições: C_0 80,0 a 1000,0 mg L ⁻¹ , pH 2,0, massa de adsorvente de 30,0 mg e tempo de contato de 3 horas para NTCPM e 4 horas para CA.	121
Figura 36. Espectro de absorção molecular UV-VIS das soluções sintéticas antes e depois do tratamento com NTCPM e CA. Condições: pH 2,0, massa de adsorvente de 30,0 mg, 298 K, e tempo de contato de 3 horas para NTCPM e 4 horas para CA.	126
Figura 37. Mecanismo de adsorção do corante AD-53 por NTCPM.	128

LISTA DE ABREVIATURAS

VR-120 - Vermelho reativo 120

AD-53 - Azul direto 53

BET - Brunauer, Emmett e Teller

BJH - Barrett, Joyner e Halenda

CA - Carvão ativo

SEM - Scanning electron microscopy

TEM - Transmission electron microscopy

PP - Pinhão manso *in natura*

PN - Pinhão manso tratado com plasma

NTC - Nanotubos de carbono

NTCPM - Nanotubos de carbono de parede múltipla

NTCPS - Nanotubos de carbono de parede simples

RBM - Radial breathing models

CI - Colour Index (Catálogo da Society of Dyes and Colourists)

UV-VIS - Ultravioleta-Visível

DQVC - Deposição de vapor químico catalítica

pKa= - log Ka (constante de acidez)

POA - Processos oxidativos avançados

OR - Osmose reversa

NF - Nanofiltração

MF - Microfiltração

MCF - Filtração por membrana de cartucho

UF - Ultrafiltração

UV – Ultravioleta

BV - Banda de valência

BC - Banda de condução

RESUMO

A casca de pinhão manso é um resíduo abundante da indústria de biocombustível e foi usada em sua forma natural (PN) e tratada por plasma não térmico (PP) como bioissorvente para a remoção do corante Vermelho reativo 120 (VR-120) de soluções aquosas. Os nanotubos de carbono de parede múltipla (NTCPM) e carvão ativo (CA) foram investigados como adsorventes na remoção do corante Azul direto 53 (AD-53) a partir de águas residuais. Os materiais adsorventes foram caracterizados por espectroscopia Raman, espectroscopia de infravermelho, isotermas de adsorção/dessorção de N₂, microscopia eletrônica de varredura e transmissão. As melhores condições para adsorção dos corantes foram alcançadas em pH 2,0. O tempo de contato para obter o equilíbrio de isotermas, em 298-323 K, foi fixado em 10 horas para os bioissorventes PN e PP. Para estes, o modelo cinético de ordem geral forneceu o melhor ajuste aos dados experimentais em comparação com as cinéticas pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Para o corante VR-120, os dados de equilíbrio (298-323 K) foram ajustados para o modelo de isoterma de Liu. A capacidade máxima de adsorção do corante ocorreu a 323 K, atingindo valores de 40,94 e 65,63 mg g⁻¹ para o PN e PP, respectivamente. Os resultados dos estudos de adsorção/dessorção mostraram que a maior porcentagem de remoção de PN e PP foram alcançadas quando a mistura de solventes (acetona a 50% + 50% de 0,050 mol L⁻¹ de NaCl (v/v)) foi utilizada. Os efluentes simulados foram utilizados para verificar a aplicabilidade dos bioissorventes propostos. A remoção ocorreu de 68,2 e 94,6%, para PN e PP, respectivamente, em meio com elevada concentração salina. Já para NTCPM e CA os tempos de contato foram fixados em 3 horas e 4 horas, respectivamente. O modelo da cinética de ordem geral forneceu o melhor ajuste aos dados experimentais, se comparado aos modelos de adsorção cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Para o corante AD-53, os dados no equilíbrio (298-323 K) foram ajustados pelo modelo de isoterma de Sips. A capacidade máxima de adsorção do corante ocorreu a 323 K, com os valores de 409,4 e 135,2 mg g⁻¹ para NTCPM e CA, respectivamente. Os resultados dos estudos de adsorção/dessorção mostraram que os NTCPM carregados

com AD-53 podem ser regenerados (97,85%) utilizando uma solução de acetona aquosa (50% de acetona + 50% NaOH 3 mol L⁻¹ (v/v)). Em experimentos de simulação de efluentes têxteis para aplicação dos adsorventes no tratamento de efluentes industriais, foram obtidas as remoções de 99,87% e 97,00% para NTCPM e CA, respectivamente, num meio com alta salinidade e diversos corantes.

Palavras-chave: pinhão manso; nanotubos de carbono; carvão ativo; adsorção; isotermas de adsorção; corantes têxteis.

ABSTRACT

Jatropha curcas shell an abundant residue of the biocombustible industry, was used in its natural form (JN) and treated by non-thermal plasma (JP) as biosorbents for the removal of Reactive Red 120 (RR-120) dye from aqueous solutions. Multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) and powder activated carbon (PAC) were used as adsorbents for adsorption of Direct Blue 53 dye (DB-53) from aqueous solutions. The adsorbents were characterised using Raman spectroscopy, infrared spectroscopy, N₂ adsorption/desorption isotherms, and scanning and transmission electron microscopy. The best conditions to adsorption of the dye by adsorbent were achieved at pH 2.0. The contact time to obtain equilibrium isotherms at 298–323 K was fixed at 10 h for both biosorbents. The general order kinetic model provided the best fit to the experimental data compared with pseudo-first order and pseudo-second order kinetic adsorption models. For RR-120 dye, the equilibrium data (298–323 K) were best fitted to the Liu isotherm model. The maximum sorption capacity for adsorption of the dye occurred at 323 K, attaining values of 40.94 and 65.63 mg g⁻¹ for JN and JP, respectively. The results of adsorption/desorption studies showed that the highest percentage of removal of JN and JP were obtained when the mixture of solvents (acetone 50% + 50% 0.050 mol L⁻¹ NaCl (v/v)) was used. Simulated dyehouse effluents were used to check the applicability of the proposed biosorbents for effluent treatment. The removal was 68.2 and 94.6% for JP and JN, respectively, in media with high salinity. As for NTCPM and CA the contact times were set at 3 h and 4 h, respectively. The general order kinetic model provided the best fit of the experimental data compared to pseudo-first order and pseudo-second order kinetic adsorption models. For DB-53 dye, the equilibrium data (298 to 323 K) were best fitted to the Sips isotherm model. The maximum sorption capacity for adsorption of the dye occurred at 323 K, with the values of 409.4 and 135.2 mg g⁻¹ for MWCNT and PAC, respectively. The results of adsorption/desorption studies showed that MWCNT loaded DB-53 could be regenerated (97.85%) using mixture 50% acetone + 50% of 3 mol L⁻¹ NaOH (v/v). Simulated dye house effluents were used to

evaluate the application of the adsorbents for effluent treatment, with removal of 99.87% and 97.00% for MWCNT and PAC, respectively.

Keywords: *Jatropha curcas*; carbon nanotubes; adsorption; activated carbon; nonlinear isotherm fitting; textile dyes.

1) INTRODUÇÃO

A água é um recurso de grande valor e essencial para o desenvolvimento de qualquer povo ou nação, no entanto, esse recurso fundamental para a sobrevivência humana enfrenta a sua pior crise. Dentre os fatores causadores da escassez de água potável de qualidade, a poluição de águas naturais é a maior preocupação ambiental, onde apenas 20% da água residual do mundo é tratada produzindo danos ao ecossistema. Também, a utilização da água como matéria-prima em processos produtivos e a crescente exigência da sociedade por um meio ambiente mais saudável têm impulsionado a implantação de programas de minimização do consumo de água e reutilização de efluentes líquidos.

Os riscos ambientais causados pelo descarte direto de efluentes resultantes do processo de tingimento ou de águas residuais em ambiente natural pode causar a formação de partículas tóxicas e cancerígenas a partir de compostos orgânicos. Muitos dos efluentes industriais contêm uma variedade de substâncias tóxicas, como pesticidas, fármacos, corantes, metais pesados e esteroides¹ que são de difícil biodegradação². Os corantes utilizados em larga escala industrial para proporcionar cor a uma matéria prima ou produto final, apresentam estruturas moleculares aromáticas complexas, que devido a sua estabilidade possuem difícil biodegradabilidade. Quando estes poluentes são lançados nos rios, permanecem no ambiente durante um longo período de tempo e reduzem a penetração da luz no meio impedindo a fotossíntese da flora aquosa³. Esses efluentes contaminados, quando não tratados convenientemente e lançados em águas naturais, são capazes de por em risco o sistema aquático⁴. Além disso, os efeitos desses compostos na saúde humana, pela ingestão de alimentos contaminados ou contato com fontes poluídas, podem causar irritação cutânea, câncer, mutação celular, disfunção hormonal⁵. Diante da crescente preocupação quanto ao impacto ambiental e toxicológico desses micropoluentes, muitas técnicas são empregadas na remoção desses compostos de águas contaminadas⁶.

Muitos dos métodos utilizados para o tratamento de água como processos oxidativos avançados (POA), métodos biológicos e filtração por

mebranas⁶ apresentam grandes desvantagens em relação seu uso. Esses processos, muitas vezes, não removem efetivamente os poluentes de corpos aquáticos⁷ e, quando os contaminantes são parcialmente degradados, geram moléculas menores com toxicidade que pode ser até superior ao composto inicial^{7,8,9,10}.

Considerando os procedimentos mais utilizados para remoção de corantes de efluentes industriais, a operação de adsorção apresenta maior eficácia, uma vez que, em uma única etapa, pode-se remover quase que totalmente o agente contaminante¹¹. Além disso, muitos materiais adsorventes podem ser regenerados e armazenados após o uso sob condições adequadas, possibilitando a sua reutilização. O carvão ativado é o adsorvente mais empregado para a remoção de corantes de efluentes aquosos mediante as suas excelentes propriedades de adsorção¹². Contudo existe a necessidade de se obter outros adsorventes alternativos ao carvão ativado que também possam ser utilizados em tratamento de efluentes¹³.

Nos últimos anos, o desenvolvimento de novos materiais adsorventes tem sido amplamente estudado na remoção de corantes¹⁴. Muitos subprodutos agrícolas, disponíveis em grandes quantidades, possuem nenhum ou pouco valor econômico e muitas vezes apresentam problemas em sua eliminação. No entanto, estes materiais de baixo custo apresentam alto potencial como biossorventes a fim de substituir os materiais habitualmente empregados no processo de descontaminação da água¹⁵.

Recentemente, materiais nanoestruturados também têm recebido uma grande atenção como adsorventes. Os nanotubos de carbono (NTCs) têm sido chamados "materiais do século 21" devido a suas características únicas como propriedades mecânicas, térmicas e elétricas, que dependem do arranjo atômico (como as folhas de grafeno "enroladas"), diâmetro e comprimento dos tubos e morfologia¹⁶. Sua grande área superficial específica aliada à alta porosidade fornece diversos sítios de adsorção que os tornam notáveis materiais na remoção de compostos orgânicos e inorgânicos poluentes de águas residuais.

Diante desse contexto, este trabalho tem como objetivo investigar a capacidade de adsorção da casca de Pinhão Manso *in natura* e sua forma

modificada com plasma como biossorventes e os nanotubos de carbono como material adsorvente de corantes sintéticos. Caracterizar os adsorventes e estudar os efeitos das variáveis como pH, temperatura e concentração do composto orgânico no processo de adsorção em batelada. Estudar a cinética e equilíbrio de adsorção, usando equações não lineares.

2) REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

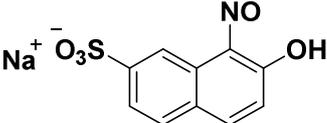
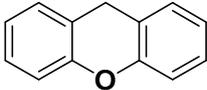
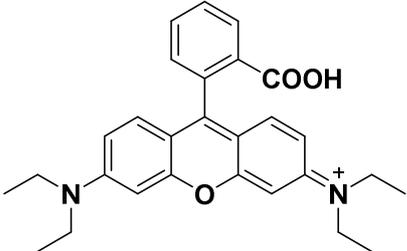
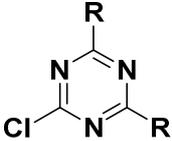
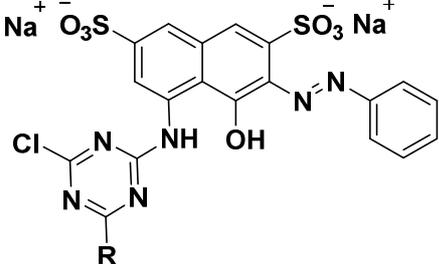
2.1) CORANTES

O uso de corantes para o tingimento é conhecido pela humanidade a milhares de anos. Sabe-se que o primeiro corante orgânico foi utilizado há cerca de 4000 anos, quando o azul índigo foi encontrado nos invólucros de múmias em túmulos egípcios¹⁷. O uso de corantes inicialmente de origem natural foi rotulado como ambientalmente benigna. Somente em 1856 William Henry Perkin preparou o primeiro corante sintético, conhecido como mauveína enquanto procurava a cura para a malária. Em 1958, na Alemanha, Peter Gries sintetizou o primeiro corante do tipo azo através de estudos e observações sobre a reação de diazotização de grupos amino em compostos aromáticos¹⁸.

De forma geral, a molécula de corante é composta por duas partes: o grupo cromóforo que consiste em duplas ligações conjugadas contendo elétrons deslocalizados, responsável pela cor, e os auxocromos que, além de complementar o cromóforo, possuem grupos ionizáveis que tornam a molécula solúvel em água e aumentam a sua afinidade com a fibra⁷. As configurações dos grupos cromóforos incluem azo (-N=N-), carbonila (-C=O), ligações π C-C (-C=C-, =C=C=), nitroso (-NO, -N-OH) e nitro (-NO₂). Os grupos auxocromos usuais são: amino (-NH₂), carboxila (-COOH), hidroxila (-OH) e ácido sulfônico (-SO₃H)¹⁹. Na Tabela 1 estão representados os corantes de acordo com a sua estrutura química.

Tabela 1. Classificação dos corantes de acordo com a estrutura.

Classe	Cromóforo	Exemplo
Azo		Azul Direto 53
Índigo		Azul de Indigotina
Triarilmetano		Violeta Cristal
Antraquinona		Azul Ácido 47
Nitro		Verde Ácido 1

Nitroso		Azul Ácido 71
		
Xantenos		Rodamina B
		
Triazinas		Vermelho de Prociona MX-5B
		

Estes compostos podem ser classificados de acordo com a sua estrutura, coloração, aplicação e solubilidade em água⁷. Os principais grupos representados por estrutura química são: azo, antraquinonas, índigo, nitroso, nitro e triarilmetano²⁰ (Tabela 2). No entanto, devido à alta complexidade e diversidade estrutural dos corantes, a nomenclatura química usual não é comumente utilizada. A classificação é baseada na sua aplicação, como adotado pelo Colour Index (CI)⁷. Este sistema inclui o nome da classe de corantes, sua cor, e um número. Não existe uma relação simples entre a espécie química e o método de aplicação, podendo-se listar o mesmo composto em duas ou mais classes distintas. Os principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação estão mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Classificação dos corantes de acordo com a classe química²⁰.

Classe do corante	Classe química	Características
Ácido	Antraquinonas, azo, nitroso, xantano, nitro e trifenilmetano	Compostos aniônicos solúveis em água
Básico	Hemicianato, azo, cianoamina, azina, acridina, oxazina, difenilmetano, triarilmetano, antraquinona, acridina, oxazina	Solúvel em água, aplicados em banhos de tingimento fracamente ácido e muito brilhantes
Direto	azo, oxazina, Ftalocianina	Compostos aniônicos solúveis em água e pode ser aplicado diretamente em compostos celulósicos
Disperso	Benzodifuranona, azo, antraquinona, nitro, estiril	Não solúveis em água
Reativo	Antraquinona, azo, oxazina, formazan, ftalocianina,	Compostos aniônicos solúveis em água; maior classe de corantes
Enxofre	Estruturas complexas	Os compostos orgânicos contendo enxofre ou sulfureto de sódio
Cuba	Índigo, antraquinona	Insolúveis em água; mais antigos corantes e quimicamente complexos

Por outro lado, os corantes também podem ser classificados como aniônicos catiônicos e não iônicos. Corantes catiônicos, também chamados de corantes básicos, apresentam um grupo funcional com carga formal positiva em sua estrutura, como por exemplo derivados de sais quaternários de amônio e fenotiazinas catiônicas e normalmente demonstram grande intensidade quanto ao seu brilho e cor. O grupo catiônico pode ser encontrado em conjunto com vários corantes azo e antraquinonas. Além disso, compreendem diferentes estruturas químicas baseadas em grupos aromáticos substituídos considerados tóxicos a partir dos efeitos prejudiciais que causam a saúde humana, como alergias, dermatites, irritações na pele e mutações²¹.

Já os corantes aniônicos possuem grupos funcionais com carga formal negativa em sua estrutura ($-\text{SO}_3^-$), conferindo alta solubilidade em água, embora possam apresentar características químicas diferentes. Estas estruturas de corantes podem estar compreendidas dentro das classes químicas azo, antraquinonas, trifenilmetano e nitro. Por sua vez, os corantes não iônicos, também chamados de dispersos, são praticamente insolúveis em água e geralmente contêm grupamentos azo, antraquinona, nitro e benzodifuranonos^{7 21}.

A forma de fixação da molécula do corante a fibras geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente forças de van der Waals, ligações de hidrogênio, interações iônicas e ligações covalentes. As interações iônicas são responsáveis pela interação entre os grupos amino catiônicos da fibra com grupos aniônicos da molécula de corante. Interações de van der Waals são baseados na interação entre orbitais π do corante e da molécula da fibra, de tal modo que as moléculas do corante fiquem unidas firmemente com a fibra. Ligações de hidrogênio ocorrem com átomos de hidrogênio covalentemente ligados ao corante e pares de elétrons livres de átomos doadores presentes na fibra¹⁹.

Corantes azo formam um pouco mais de 50% de todos os corantes comerciais usados⁷. A maioria contém apenas um grupo azo (corantes e pigmentos monoazo), mas outros corantes podem incorporar dois, três e quatro grupos azo (diazo, triazo e tetrazo)²². Eles diferem de todas as outras classes por se ligarem através de ligações covalentes e serem extensivamente usados no tingimento de fibras têxteis, devido à facilidade de produção, técnicas de aplicação simples com baixo consumo de energia¹⁸. Já a remoção de corantes reativos solúveis em água e corantes ácidos é muito difícil, uma vez que não são afetados ao passar através de sistemas convencionais de tratamento²³.

A eficiência de fixação varia de acordo com a classe de corante azo utilizado, cerca de 98% para os corantes básicos e 50% para corantes reativos. A utilização de sais como cloreto de sódio usados em banho de tingimento também ajudam na fixação de corantes, eles representam cerca de 20% do peso da fibra. Após o processo de tingimento cerca de 280.000 toneladas de corantes são descartados diretamente em efluentes aquosos por ano¹⁸. Estima-

se que 2% dos corantes provêm de operação de fabricação, enquanto que 10% são descartados de indústrias têxteis. Altas concentrações de corantes têxteis em corpos d'água alteram toda a atividade biológica da vida aquática além de resultar em efeitos tóxicos devido à sua presença de longa data no ambiente. Também alguns corantes podem causar alergia, dermatite, cancro e mutações em humanos²⁴.

2.2) MÉTODOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

Muitos dos corantes utilizados na coloração de produtos industrializados possuem em sua estrutura molecular grupos aromáticos muito complexos que são de difícil biodegradação² criando um problema frente ao descarte dos efluentes produzidos e a contaminação de águas residuais¹¹. Diante da crescente preocupação quanto ao impacto ambiental que estes resíduos podem causar, muitas técnicas são empregadas na remoção de corantes de efluentes aquáticos²⁵.

2.2.1) Filtração

Processos de filtração por membranas que envolvem osmose reversa (OR), nanofiltração (NF), microfiltração (MF), filtração por membrana de cartucho (FMC) e ultrafiltração (UF), têm sido utilizadas na recuperação e reutilização de água. Estes métodos também são usados na separação de líquido-sólido no tratamento biológico (aeróbio e anaeróbio). Seu processo baseia-se na presença de membranas semipermeáveis que atuam como um filtro específico por onde passa o fluxo de água e ao mesmo tempo retém sólidos suspensos e outras substâncias²⁶. Estas são forçadas a passar através da membrana por alta pressão, onde o gradiente de concentração e de potencial elétrico são mantidos de ambos os lados da membrana. O uso e o tipo de membrana dependem de sua aplicação, sendo necessário considerar o conteúdo e a temperatura das águas residuais na escolha do filtro e de sua permeabilidade⁶.

O tamanho do poro de cada membrana é considerado com base na escolha do tipo de substância a ser removida⁷. A UF possui poros de 0,2 a 0,001 μm e é utilizada para concentrar ou fracionar macromoléculas. Seu uso limitado em tratamentos de efluentes é devido ao entupimento da membrana por moléculas de corante. A microfiltração e a nanofiltração são caracterizadas por membranas com tamanho de poros entre 0,1 a 0,2 μm e 0,01 a 0,05 μm , respectivamente⁶. MF possui custos operacionais mais baixos que NF, no entanto, além de ser ineficiente na remoção de algumas classes de poluentes é necessário combiná-la com outro tipo de tecnologia para atingir seu melhor desempenho^{27,28}. A nanofiltração por possuir poros menores é usada principalmente na remoção de substâncias orgânicas e íons, no entanto quando usada para efluentes têxteis, este método pode gerar resíduos secundários como lodo²⁹.

Osmose reversa também conhecida como hiperfiltração, utiliza uma membrana semipermeável feita de diferentes materiais (celulose, nylon e polímeros) com o objetivo de purificar ou concentrar soluções em diferentes tipos de sólido⁶. O fenômeno é contrário da osmose pela aplicação de uma pressão superior a osmótica onde ocorre a separação do soluto e do solvente. Esse método pode remover uma grande variedade de sais, proporcionando uma água de alta pureza. Entretanto, o alto custo de operação e os níveis elevados de contaminantes orgânicos e salinidade no permeado, torna difícil o tratamento que dificulta a reutilização da membrana²⁸.

2.2.2) Coagulação/Floculação

O pré-tratamento químico convencional para águas residuais frequentemente envolve processo de floculação/coagulação onde a adição partículas coloidais no efluente têxtil reduz a repulsão eletrostática das partículas dispersas e induzem sua coagulação³⁰. Esses produtos químicos são rapidamente dispersos nas águas residuais e pela adição de polímero de cadeias longas (floculantes) alteram as características das partículas em suspensão de modo que eles formam flocos que se aglomeram rapidamente pelo processo de floculação. Os coagulantes mais comuns usados são cátions

metálicos hidrolisáveis como cal, sulfato de alumínio, cloreto férrico, sulfato ferroso e alguns polímeros são usados como floculantes³¹.

A aglomeração de suspensões coloidais por floculantes poliméricos é um processo irreversível. Para uma floculação eficaz é necessário que os agentes contaminantes presentes nas águas residuais devam estar na forma de suspensão coloidal insolúvel estabilizada. Estas partículas devem possuir um tamanho de 0,1 a 0,05 μm , o que contribui para a turbidez da água. Já a estabilidade das suspensões coloidais depende do balanço das forças eletrostáticas de repulsão e das forças atrativas de van der Waals³².

Muitos são os fatores que influenciam na coagulação como o tipo de coagulante e dosagem, pH da solução, intensidade de mistura e concentração de partículas. Já o tamanho do floco formado e sua taxa de crescimento são controlados por muitos parâmetros que ainda são objeto de estudos. Estes incluem a qualidade da água (pH, dureza, força iônica, concentração de cátions e ânions presentes), temperatura da água e condições de coagulação (dosagem do coagulante e agitação)³³. Porém, essa técnica apresenta muitas limitações pelo fato da baixa descoloração dos efluentes, produção de grande quantidade tóxica de lodo e a dependência do pH do meio, sendo um fator essencial na solubilidade de corantes. Assim é necessário aliar-se com outras técnicas para melhorar a coagulação de corantes e a reutilização de lodo, que podem encarecer o processo e complicar o uso desta técnica^{34,31}.

2.2.3) Tratamento Biológico

Geralmente, o tratamento biológico pode ser dividido em aeróbio (envolvendo oxigênio) e anaeróbio (sem oxigênio). No método aeróbio as bactérias e os fungos são os dois grupos de micro-organismos mais estudados quanto à sua capacidade para tratar efluentes têxteis³⁰.

No tratamento biológico, os micro-organismos, mediante processos oxidativos, degradam as substâncias orgânicas em biomassa e CO_2 que são assimiladas como "alimento" e fonte de energia. A eficiência de métodos biológicos de degradação depende da adaptabilidade dos micro-organismos,

da atividade enzimática, concentração de oxigênio no sistema, variações do pH do meio e temperatura^{32,35}.

A metodologia oferece vantagens consideráveis como baixo custo, processamento de um grande volume de efluente com altas concentrações de substâncias orgânicas e baixo consumo energético. Apesar de alguns microorganismos serem capazes de reduzir certos tipos de corantes azo, alguns corantes não são degradados eficientemente por esse método, pelo fato de alguns compostos quando parcialmente degradados, geram moléculas menores com grande toxicidade que pode ser até superior ao composto inicial³⁶.

2.2.4) Processos Oxidativos Avançados

Processos oxidativos avançados (POA) são métodos eficientes para o tratamento de água que permite a total ou parcial eliminação de compostos resistentes de tratamentos convencionais. São baseados em processos físico-químicos de geração de radicais, tais como radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), radical hidroperóxido ($\text{HO}_2\cdot$), e radical superóxido ($\text{O}_2\cdot^-$) ou outra espécie de reatividade semelhante como ânion radical sulfato ($\text{SO}_4\cdot^-$)³⁷. O potencial de redução desses radicais é muito elevado, $E^0 \sim 2,80\text{V}$, o que pode degradar micropoluentes com constantes de velocidade de reação cerca de $10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ formando CO_2 , H_2O e, eventualmente, íons inorgânicos³⁸. Os radicais hidroxilas formados em POA's reagem principalmente via abstração de hidrogênio em sistemas alifáticos, adição eletrofílica em sistemas π ou por reações de transferência de elétrons³⁹. As tecnologias de oxidação mais utilizadas para a poluentes orgânicos são Processo Fenton, Foto-Fenton, Ozonização, radiação ultravioleta (UV), Oxidação Fotocatalítica, Oxidação Eletroquímica ou a combinação dessas técnicas^{8,40}. Embora alguns processos oxidativos avançados sejam eficientes, pode-se também degradar parcialmente moléculas orgânicas maiores em menores, e estas últimas podem apresentar toxicidade inclusive maior que a molécula original.

2.2.5) Ozônio (O₃)

O ozônio é um agente oxidante poderoso com potencial de redução 2,70V que pode ser produzido artificialmente por descarga de alta voltagem no ar ou em oxigênio⁴¹. Seu mecanismo de degradação pode ocorrer de duas maneiras chamadas de ozonização direta e indireta. No método de oxidação direta, o ozônio pode reagir com átomos com maior densidade de elétrons (N, O, P ou carbonos nucleofílicos) ou em ligações duplas e triplas entre carbono-carbono e nitrogênio-nitrogênio da molécula alvo via adição eletrofílica. Já na oxidação indireta há a formação de espécies radicalares, principalmente HO• pela decomposição do ozônio⁴².

A escolha dos caminhos dependerá da natureza química do composto, do pH do meio e da concentração do ozônio dissolvido na água. O processo só é caracterizado como um POA quando o ozônio se decompõe para gerar radical hidroxila catalisada por íons metálicos ou meio alcalino. Porém a eficiência de degradação do ozônio pode ser aumentada quando combinado com radiação UV, H₂O₂ ou ultrassom^{43,44}. Embora muitos estudos mostrem sua alta eficiência na remoção de cor em efluentes, o uso dessa técnica necessita do tratamento do ozônio, alto consumo de energia e reagentes e, em alguns casos, é necessário alguns pós-tratamentos para a remoção de subprodutos, tornando-a desfavorável ao ponto de vista econômico⁴⁵.

2.2.5) Fotocatálise

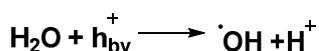
A fotocatálise (fotoquímica + catálise) pode ser definida com uma foto reação na presença de um catalisador. Caso o catalisador esteja na fase sólida, o sistema constitui-se então em duas fases e o processo passa a ser chamado de fotocatálise heterogênea, e caso contrário, quando o catalisador está dissolvido na fase líquida o processo é chamado de fotocatálise homogênea.

2.2.5.1) Fotocatálise heterogênea

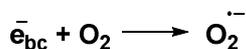
O processo fotocatalítico envolve a formação de um par elétron-lacuna (e^-/h^+) pela ativação de materiais semicondutores por irradiação de UV⁴⁶. O mecanismo envolvido é devido à excitação dos elétrons da banda de valência (BV) dos semicondutores para banda de condução (BC) onde a energia incidida é igual ou superior ao valor da sua energia de *bandgap*⁴⁷. A promoção de um elétron da BV para a BC gera um par elétron-lacuna (e^-/h^+) que se difunde para fora da superfície do fotocatalisador. As lacunas da banda de valência são agentes oxidantes, com potencial positivo de 2,0 a 3,5 eV, que reagem com moléculas de água ou oxigênio para produzir grupos hidroxilas (HO^\bullet) ou radicais superóxidos ($\text{O}_2^{\bullet-}$) adsorvidos na superfície do semicondutor (equações 1 a 3). Os fotocatalisadores mais utilizados são óxidos metálicos (ZnO , TiO_2), sulfetos metálicos (CdS , ZnS) e metais (Ag , Pt)⁴⁸.



Equação 1



Equação 2



Equação 3

A fotocatálise utilizando semicondutores para a decomposição de compostos orgânicos em água é uma técnica muito eficiente, pois pode-se operar a temperatura ambiente com fótons de baixa energia e tem a possibilidade de utilização da luz solar como forma de ativação⁴⁹. Entretanto, muitas são as desvantagens na utilização deste método como: i) a necessidade de utilizar semicondutores suportados nos processos de fotodegradação, para evitar o processo de recombinação elétron/lacuna na superfície do semicondutor, ii) a dificuldade de penetração da luz incidente no meio aquoso pela suspensão das partículas, iii) perda da atividade fotocatalítica do catalisador a longo prazo e iv) possibilidade de geração de compostos mais tóxicos que os iniciais⁵⁰.

2.2.6) Fenton

O processo conhecido por Fenton envolve a formação de complexos Fe(III)-H₂O₂ seguida pela decomposição do complexo para produzir íons Fe²⁺ e radicais hidropéroxido/superóxido (H₂O[•]/O₂^{•-})⁵¹. A próxima etapa da reação é a formação de radical hidroxila (HO[•]) a partir da decomposição de H₂O₂ catalisada por íons Fe²⁺ (equações 4 a 6). Os radicais hidroxilas desencadeiam uma série de reações que são capazes de oxidar a matéria orgânica presente em solução aquosa até a sua completa mineralização⁵².



O carbocátion formado pode ser oxidado em CO₂ e água ou ácidos carboxílicos. Apesar da grande eficiência deste método na remoção de corantes, a sua utilização possui muitas limitações como baixa eficiência em grandes volumes de efluente com altas concentrações de poluente. Também, após o processo de degradação faz-se a necessidade de ajuste de pH do meio para a regeneração do catalisador e a separação dos sais de ferro com consequente formação de lodo⁵³. Desta forma é necessária a combinação de Fenton com outros tratamentos físico-químicos e biológicos para aumentar sua eficiência nos processos de degradação⁵⁴.

O sistema Fenton pode ser combinado com processos UV, ultrassom, eletroquímico ou a combinação destes⁵⁵. O processo Foto-fenton é o método mais aplicado dentre os citados. Este combina peróxido de hidrogênio e radiação UV com Fe²⁺ ou íons oxalato de Ferro(III) para a produção de mais radicais hidroxilas (equação 7). A metodologia utiliza radiação ultravioleta/luz visível como fonte de energia para melhorar a capacidade catalítica do catalisador, na regeneração de Fe²⁺ a Fe³⁺⁵¹.



Apesar de sua eficiência comprovada, este método produz lodos com elevada quantidade de hidróxido de ferro precipitado e tem necessidade de etapas adicionais de recuperação e separação do catalisador após o tratamento, que tornam o processo desfavorável⁵⁶.

2.2.7) Adsorção

Bioadsorção é um termo utilizado para designar variados processos como bioadsorção e bioadsorção. O prefixo bio é devido ao uso de um adsorvente oriundo de biomassa na sua forma inativa e o termo sorção é o um processo físico-químico pelo qual ocorre a remoção de substâncias de uma solução por uma biomassa inativa⁵⁷. O termo sorção é também utilizado tanto para adsorção e para absorção, no entanto esses dois processos são diferentes. Absorção é a incorporação de uma substância de um estado para outro, já a adsorção é um fenômeno de superfície, onde ocorre a adesão física ou ligação química de uma molécula ou íon na superfície de um material. Desta forma a bioadsorção pode ser considerado uma subcategoria da adsorção^{57,58}.

A adsorção é um dos processos mais utilizado para o tratamento de águas contaminadas²⁵ devido a sua simplicidade e alta eficiência, bem como a disponibilidade de uma vasta gama de adsorventes^{59,60}. Por não se tratar de um método destrutivo, a adsorção possibilita a recuperação do adsorvente.

Este método é baseado na afinidade entre o adsorvente e o adsorvato, explorando a capacidade que certos sólidos têm de agruparem em sua superfície substâncias específicas presentes em solução aquosa. O processo de adsorção ocorre na interface de duas fases (sólido-líquido ou sólido-gás)⁶⁰ através de forças de interação repulsiva ou atrativas entre o adsorvente e o adsorvato, que podem ser de natureza química (quimissorção) e física (fisissorção). A adsorção química ou quimissorção envolve a formação de ligações fortes entre as moléculas e íons dos adsorvatos na superfície do adsorvente, geralmente devido a interações eletrostáticas (troca iônica)⁶¹. Ao contrário, a adsorção física (fissorção) ocorre como resultado de forças fracas do tipo van der Waals, interações π - π , dipolo-dipolo e também por forças

eletrostáticas, onde a substância adsorvida não penetra no sólido, mas permanece em sua superfície⁶².

O fenômeno de adsorção ocorre devido à diferença de concentração entre a solução e a superfície do adsorvente no qual se cria um filme de adsorvato na superfície do material adsorvente, posteriormente ocorrendo à difusão nos poros do material. O mecanismo de adsorção consiste em quatro etapas: a primeira é a migração do contaminante a partir do interior do líquido para a superfície do adsorvente; a segunda é a difusão do adsorvato através das camadas de interface sólido-líquido para a superfície do adsorvente; a terceira envolve difusão intrapartícula do adsorvato no interior dos poros das partículas de adsorvente e a quarta a adsorção do adsorvato no sítio ativo²⁷. A Figura 1 apresenta o mecanismo suposto para a adsorção do adsorvato pelo adsorvente⁶³.

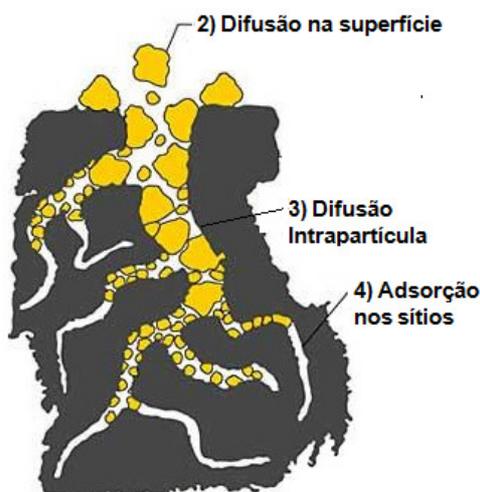


Figura 1. Representação esquemática do suposto mecanismo de adsorção do adsorvato pelo adsorvente (Figura adaptada da referência 63).

A capacidade de adsorção do material adsorvente envolve fatores como a área superficial deste, o tamanho de seus poros, a energia de interação entre adsorvente-adsorvato e a natureza destes componentes. Contudo, fatores como o pH da solução, temperatura, concentração inicial do adsorvato e quantidade de adsorvente são parâmetros que afetam a capacidade de adsorção sendo necessário a otimização destas condições no estudo de adsorção²⁰.

2.2.7.1) Influência do pH

O pH da solução é considerado a variável mais importante que afeta a capacidade de adsorção de corantes. Devido à presença de grupos funcionais na superfície do adsorvente, o pH da solução afeta diretamente a carga superficial dos adsorventes bem como o grau de ionização de diferentes poluentes⁵⁸. A capacidade de adsorção e o tipo de centros ativos na superfície do material são indicados pelo fator significativo que é o ponto de carga zero (pH_{pzc}). Este efeito pode ser descrito com base na comparação entre o pH da solução e o pH ao qual a carga de superfície é zero (pH_{pzc})⁶⁴. Deste modo, quando o $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ forma-se uma superfície negativa no adsorvente que proporciona interações eletrostática para adsorver espécies catiônicas²⁶. Já quando o $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$, a carga na superfície do adsorvente torna-se positiva e o processo de adsorção é favorável para corantes aniônicos²⁷.

2.2.7.2) Efeito da dosagem do adsorvente

Este parâmetro determina a capacidade de adsorção de um adsorvente para uma pequena quantidade deste nas condições de adsorção. Geralmente, a porcentagem de remoção de corante aumenta com o aumento da dosagem de adsorvente e é atribuída pela quantidade de sítios disponíveis⁶⁵.

2.2.7.3) Efeito da Concentração inicial do corante

O efeito da concentração inicial de corante depende da relação imediata entre a concentração do corante e os sítios disponíveis na superfície adsorvente. Em concentrações baixas, a adsorção aumenta e quando a concentração inicial do corante é alta, a eficiência de adsorção diminui pela competição das moléculas de adsorvato pelos sítios saturados do adsorvente. Além desta competição, pode ocorrer a aglomeração das moléculas de corante devido a interações entre elas, diminuindo a mobilidade em direção à superfície do adsorvente. No entanto, o aumento da concentração inicial irá causar um aumento na capacidade do adsorvente devido à elevada força motriz de

transferência de massa⁶⁴. No equilíbrio o processo continua com moléculas de corante sendo adsorvidas e dessorvidas na superfície na mesma velocidade.

2.2.7.4) Efeito da Temperatura

A temperatura é outro parâmetro que afeta significativamente a capacidade de adsorção. Normalmente com o aumento da temperatura, há um aumento na remoção de adsorvatos referente ao aumento da mobilidade das moléculas de corante e aumento do número de locais ativos para a adsorção. Entretanto quando há a diminuição da capacidade de adsorção com o aumento da temperatura ocorre à diminuição das forças de adsorção entre o corante e os sítios na superfície do adsorvente favorecendo a dessorção e caracterizando o processo como exotérmico⁶⁶.

2.2.7.5) Isotermas de Adsorção

De forma geral, a avaliação do sistema sólido-líquido é baseada em dois tipos de investigação: estudos de equilíbrio e cinética de adsorção. Neste contexto, os modelos matemáticos são necessários para explicar e prever o comportamento experimental do sistema adsorvente-adsorvato⁶⁷.

Isotermas de adsorção são uma representação gráfica da relação entre a quantidade adsorvida de adsorvato e a quantidade de adsorvato remanescente na solução, sob temperatura constante e condições de equilíbrio. A taxa de adsorção é grande no início do processo onde a superfície do adsorvente está “livre” de adsorvatos. Em seguida, a taxa de adsorção tende a diminuir, uma vez que a superfície do sólido está sendo coberta pelas moléculas do adsorvato. O equilíbrio do sistema é obtido quando a taxa de adsorção é igual à taxa de dessorção (equação 8)⁶⁸:



A partir do gráfico de isoterma espera-se obter uma curva côncava, indicando que o processo de adsorção é favorável. Este também gera informações sobre a distribuição de soluto adsorvível entre as fases sólida e

líquida em várias concentrações de equilíbrio. Os dados sob condições de equilíbrio são específicos para cada sistema, tornando a determinação da isoterma imprescindível para estabelecimento da correlação mais adequada para cada aplicação.

Isotermas de equilíbrio são geralmente representadas por modelos empíricos, teóricos ou pela combinação destes. As equações teóricas expressam relações matemáticas entre a concentração de equilíbrio da fase líquida e sólida⁶⁷, sendo muito úteis e confiáveis. Os modelos mais aceitos são os de Langmuir e Freundlich, e são os mais utilizados para descrever o equilíbrio de adsorção de poluentes presentes em águas residuais⁶⁹. Os parâmetros obtidos desses dois modelos fornecem informações sobre o mecanismo de sorção, propriedades de superfície e afinidade com o adsorvente.

2.2.7.5.1) Modelo de Langmuir

O modelo de isoterma de Langmuir descreve quantitativamente a formação de uma monocamada adsorvida sobre a superfície do adsorvente após o equilíbrio, de modo que todos os sítios são energeticamente idênticos e equivalentes. Os adsorvatos são quimicamente adsorvidos por um número fixo de sítios bem definidos, onde cada sítio pode reter somente uma espécie química. A energia de adsorção permanece constante, não depende do grau de ocupação dos centros ativos do adsorvente e não há interação entre as moléculas adsorvidas⁷⁰. No equilíbrio, a isoterma de Langmuir é dada pela equação 9⁷¹.

$$q_e = \frac{Q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$$

Equação 9

Em que q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}); C_e é a concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio (mg L^{-1}); Q_{\max} é a capacidade máxima de adsorção do material (mg g^{-1}) em monocamada e K_L é a constante de equilíbrio

de Langmuir ($L \text{ mg}^{-1}$) relacionada com a energia livre de adsorção que corresponde a afinidade entre a superfície do adsorvente e o soluto.

2.2.7.5.2) Modelo de Freundlich

Este modelo é aplicado na adsorção de superfícies heterogêneas, considerando a distribuição uniforme de energia e reversibilidade da adsorção. A isoterma de Freundlich é descrita para sistemas com multicamadas do adsorvato na superfície do adsorvente, ocorrendo interação entre as moléculas adsorvidas⁷⁰.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n_F}$$

Equação 10

De acordo com a equação 10, q_e é a quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}); C_e é a concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio (mg L^{-1}); K_F é a constante de Freundlich ou coeficiente de adsorção relacionado com a capacidade do adsorvente determinada empiricamente ($\text{mg g}^{-1})(\text{mg g}^{-1})^{-1/n_F}$) e n_F é o expoente de Freundlich (adimensional)⁷².

As constantes empíricas de Freundlich dependem de muitos fatores ambientais. Quando o valor de $1/n$ varia entre 0 e 1 indicam a intensidade da adsorção. Quando o valor de $1/n$ se aproxima de zero, a capacidade de adsorção independe de C_e e a isoterma de adsorção aproxima da horizontal, com q_e constante. Se o valor de $1/n$ for muito grande, a fórmula se reduz a uma equação linear e o valor de q_e altera para pequenas variações de C_e ^{70,73}.

2.2.7.5.3) Modelo de Sips

Sips propôs uma equação similar a de Freundlich e Langmuir para adsorção de sistemas heterogêneos, considerando limites finitos quando a concentração é suficientemente alta. Em baixas concentrações, a equação se reduz ao modelo de Freundlich, enquanto que a altas concentrações, possui

características do modelo de adsorção em monocamadas de Langmuir⁷³. A equação 11 representa este modelo:

$$q_e = \frac{Q_{\max} \cdot (K_s \cdot C_e)^{1/n_s}}{1 + (K_s \cdot C_e)^{1/n_s}}$$

Equação 11

Nos quais, K_s é a constante de equilíbrio de adsorção de Sips relacionada com a constante de afinidade $(\text{mg L}^{-1})^{-1/n_s}$; Q_{\max} é a capacidade máxima de adsorção do material para Sips (mg g^{-1}) ; n_s é o expoente de Sips (adimensional) relacionado com heterogeneidade da superfície do adsorvente e q_e é a quantidade de corante adsorvido pelo adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}) ⁷⁴.

2.2.7.5.4) Modelo de Liu

O modelo de Liu⁷⁵ foi desenvolvido a partir dos conceitos da termodinâmica. De acordo com ele, a mudança de ΔG do processo de bioadsorção é favorável quando quantidade de adsorvato $(Q-Q^{\text{teórico}})$ adsorvida por unidade de bioadsorvente chega ao equilíbrio, e o aumento da resistência à adsorção aumenta de acordo com a equação 12:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{\text{resistência ads}}{Q - Q^{\text{teórico}}}$$

Equação 12

O modelo de Liu é uma combinação das isotermas de Langmuir e de Freundlich, mas a hipótese de monocamada do modelo de Langmuir e a hipótese da adsorção infinita do modelo de Freundlich foram desconsideradas⁷⁶ e reações de bioadsorção podem ser consideradas como uma mudança no estado do adsorvato. Este modelo prevê que os sítios ativos do adsorvente não possuem a mesma energia. Portanto, o adsorvente pode apresentar sítios ativos preferenciais para ocupação pelas moléculas de adsorvato⁷⁷. A Equação 13 define a isoterma de Liu:

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

Equação 13

Onde K_g é a constante de equilíbrio de Liu ($L \text{ mg}^{-1}$); n_L é o expoente de Liu (adimensional) e Q_{\max} é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg g^{-1}).

2.2.7.5.5) Estudo Termodinâmico

Estudos termodinâmicos avaliam o processo de adsorção com o aumento da temperatura. A mudança de energia livre de Gibbs (ΔG° , kJ mol^{-1}) é o critério fundamental para a espontaneidade do sistema. Geralmente, ΔG° para a fisissorção é menor que o para quimissorção. Os valores de fisissorção estão na faixa de até 20 kJ mol^{-1} , a fisissorção junto com a quimissorção está entre 20 e 80 kJ mol^{-1} e a quimissorção acima 80 kJ mol^{-1} ⁷⁸. Valores negativos de ΔG° implicam em uma maior força motriz do processo de adsorção, resultando em altas capacidades de adsorção.

A variação de entalpia (ΔH° , kJ mol^{-1}) mostra a natureza endotérmica ou exotérmica para o processo de adsorção além de dar informações sobre a magnitude da interação entre o adsorvente com o adsorvato. Pode ser considerado sorção eletrostática (menor que 40 kJ mol^{-1})⁷⁹. A variação de entropia (ΔS° , $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) dá informações sobre a desordem do sistema. Esses modelos são determinados pelas seguintes equações 14 e 15:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Equação 14

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln(K)$$

Equação 15

A combinação das duas equações 14 e 15 leva a equação 16:

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

Equação 16

Onde R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T é a temperatura absoluta (Kelvin), e K representa a constante de equilíbrio de adsorção dos modelos de isoterma. Tem sido relatado na literatura que diferentes constantes de equilíbrio de adsorção (K) foram obtidas a partir de diferentes modelos de isoterma⁸⁰. Os parâmetros termodinâmicos de adsorção podem ser estimados a partir da constante de equilíbrio (K) do modelo de isoterma que melhor se adapta aos dados experimentais. O aumento no valor de K com o aumento da temperatura caracteriza um processo de natureza endotérmica. Os valores de ΔS e ΔH podem ser calculados a partir da inclinação e interceptação da reta linear de $\ln(K)$ versus $1/T$.

2.2.7.6) Cinética de Adsorção

Estudos de adsorção de equilíbrio são importantes para avaliar a eficácia da adsorção. Entretanto, normalmente é necessário identificar o tipo de mecanismo de adsorção em um determinado sistema sob condição de não equilíbrio. A cinética do sistema determina o tempo de residência necessário para completar a reação de adsorção e permite avaliar a natureza das etapas determinantes da velocidade, que está diretamente ligada com as interações entre adsorvente-adsorvato⁶⁹.

Para caracterizar o comportamento cinético, é importante compreender o funcionamento dinâmico do sistema, e como este varia com a taxa de adsorção à medida que ela progride⁸¹, a fim de determinar o mecanismo de adsorção. Muitos fatores governam a capacidade de adsorção, tais como o pH da solução, a concentração inicial do adsorvato, temperatura e o tamanho de partícula adsorvente⁸².

Os modelos cinéticos avaliam os mecanismos de adsorção, descrevem a ordem e suas etapas de controle da velocidade, que incluem o transporte de massa e os processos de reações químicas⁸³. Modelos matemáticos vêm sendo empregados para descrever a cinética de adsorção. Os dados experimentais (q_e) são ajustados aos modelos cinéticos de adsorção²¹.

2.2.7.6.1) Modelo cinético de Ordem Geral

O processo de adsorção é constituído por quatro etapas consecutivas: o transporte de moléculas de adsorvato do interior da solução para a superfície externa do adsorvente (etapa muito rápida); difusão do adsorvente através da fronteira da camada de difusão; difusão do adsorvato a partir da superfície externa para dentro dos poros do adsorvente e adsorção do adsorvato nos sítios ativos no interior da superfície dos poros. O último passo de adsorção é geralmente mais lento em comparação com os dois primeiros, deste modo, o primeiro ou segundo passo, ou a combinação dos dois, pode ser a etapa determinante da velocidade (etapa lenta da adsorção)⁸⁴. A fim de estabelecer uma equação de lei de velocidade geral para adsorção, o processo de adsorção na superfície do material é assumido como sendo a etapa limitante de velocidade^{84,85}. Para chegar à equação de ordem geral, faz-se necessário, inicialmente, aplicar a lei de velocidade de reação à equação 17:

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

Equação 17

Em que k_N é a constante de velocidade e n é a ordem da reação de adsorção relacionada a concentração efetiva dos sítios disponíveis na superfície do adsorventes, q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio e q_t é a quantidade adsorvida em qualquer momento. Equação 17 é o resultado da aplicação da lei de velocidade universal para um processo de adsorção. O expoente n na equação pode ser um numero inteiro ou números racionais não integrais. O número de sítios disponíveis para a adsorção (θ_t) sobre a superfície do material é definido por^{84,85}:

$$\theta_t = 1 - \frac{q_t}{q_e}$$

Equação 18

A equação 19 descreve a taxa de adsorção em função da variável θ_t .

$$\frac{d\theta_t}{dt} = -k \cdot \theta_t^n$$

Equação 19

Onde $k = k_N (q_e)^{n-1}$

Equação 20

Para um adsorvente com superfície livre θ_t é igual a 1, e tende a diminuir durante o processo de adsorção. Quando este processo atinge o seu equilíbrio, θ_t tende a um valor fixo. Se a saturação do adsorvente ocorre, θ_t seria nula⁸⁵. Fazendo a integração da equação 19 e fazendo as devidas substituições:

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

Equação 21

A expressão de ordem geral pode ser obtida como segue:

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

Equação 22

Em que k_N é a constante de velocidade, n é a ordem da cinética de adsorção em relação à concentração efetiva dos sítios de adsorção disponíveis na superfície do adsorvente, q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio, q_t é a quantidade adsorvida em qualquer momento e t é o tempo. Esta equação é válida para $n \neq 1$ ^{85,85}.

2.2.7.6.2) Modelo cinético de Pseudo-Primeira Ordem

A expressão de velocidade de primeira ordem de Lagergren, baseada na capacidade de adsorção de sistemas sólido/líquido, é geralmente expressa como se segue a equação 23:

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

Equação 23

Na qual q_e é quantidade de adsorvato adsorvida por unidade de massa (mg g^{-1}) no equilíbrio, q_t é a quantidade de soluto adsorvido no instante t (mg g^{-1}), k_f é a constante de pseudo-primeira ordem ou constante de Lagergren (h^{-1}) e t é tempo (h) de contato entre o adsorvente e o adsorvato^{84,75}. A integração da equação **23**, nas condições de limites $t=0, q_t=0$, e $t=t, q_t=q_t$, leva a equação 24:

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 \cdot t)] \quad \text{Equação 24}$$

2.2.7.6.3) Modelo cinético de Pseudo-Segunda Ordem

A expressão de velocidade de pseudo-segunda ordem em sistemas sólido/líquido foi inicialmente descrita com base na capacidade de adsorção de íons metálicos divalentes utilizando turfas como adsorventes por Ho em 1995. De acordo com este modelo, a adsorção é proporcional ao número de sítios ativos⁸⁶. A expressão de cinética de pseudo-segunda ordem tem sido aplicada com sucesso para a adsorção de íons metálicos, corantes, herbicidas, óleos e substâncias orgânicas a partir de soluções aquosas⁸⁶. A equação de pseudo-segunda ordem pode ser obtida a partir da equação cinética de ordem geral (equação 22):

$$q_t = q_e - \frac{q_e}{[k_N (q_e)^{n-1} \cdot t \cdot (n-1) + 1]^{1/(1-n)}} \quad \text{Equação 22}$$

Substituindo n por 2 na equação acima, leva a equação 25:

$$q_t = q_e - \frac{q_e}{[k_2 (q_e) \cdot t + 1]} \quad \text{Equação 25}$$

Em que q_e é quantidade de adsorvato adsorvida por unidade de massa (mg g^{-1}) no equilíbrio, q_t é a quantidade de soluto adsorvido no instante t (mg g^{-1}), k_s é a constante de taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1}\text{h}^{-1}$). Este modelo é um caso especial da equação de ordem geral.

A taxa inicial de adsorção (h_0 expressa em $\text{mg g}^{-1}\text{h}^{-1}$) é obtida quando t se aproxima de zero (equação 26):

$$h_0 = K_N \cdot q_e^n$$

Equação 26

Onde k_N é a constante da taxa de adsorção [$\text{h}^{-1}(\text{mg g}^{-1})^{n-1}$], q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido e n é a ordem do modelo cinético.

2.2.7.6.4) Modelo de Difusão Intrapartícula

O modelo de difusão Intrapartícula inclui dois mecanismos diferentes de difusão: difusão nos poros e difusão na superfície. Modelo de difusão na superfície é utilizado para partículas onde assume-se que a fase sólida é homogênea, enquanto o modelo de difusão nos poros é utilizado para muitos adsorventes porosos⁸³. Este modelo de difusão de intrapartícula de Webber é também um modelo único de resistência, que foi derivado a partir da segunda lei de difusão de Fick e admite que⁸¹:

- (i) a resistência à transferência de massa externa (difusão filme) não é significativa ou significativa apenas por um curto período no começo da difusão;
- (ii) a difusividade intrapartícula é constante e não muda com tempo nem com a posição.

A equação de difusão intrapartícula⁸⁴ foi definido como equação 27:

$$q_t = k_{id}\sqrt{t} + C$$

Equação 27

Onde k_{id} é a constante da taxa de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-0.5}$), C é uma constante relacionada com a espessura da camada de difusão (mg g^{-1}). Quando se constrói o gráfico \sqrt{t} versus q_t , espera-se um comportamento linear, no entanto, no processo podem surgir múltiplas retas, indicando que a cinética possui várias taxas de adsorção.

2.3) ADSORVENTES ALTERNATIVOS E BIOSORVENTES

No atual desenvolvimento socioeconômico, o Brasil se destaca na produção e exportação de vários produtos agropecuários⁸⁷ com produção de 210,7 milhões de toneladas em 2016, um aumento de 0,5% em relação ao ano de 2015, segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE)⁸⁸. Cerca de 80% da produção de cereais, leguminosas e oleaginosas está concentrado na região Sul e Centro Oeste do País e com o crescimento da safra brasileira, estima-se um aumento de 2% na sua exportação. No meio a conquistas de novos mercados e o aumento da produção, os sistemas agrícolas tornam-se mais intensivos gerando mais emprego, crescimento na produtividade, na economia e no desenvolvimento de tecnologias⁸⁹.

Contudo, os resíduos gerados por esta atividade apresentam uma grande preocupação ambiental devido a seus problemas no descarte, tratamento, acúmulo no solo e em relação ao efeito estufa⁹⁰. A lenta degradação de matéria orgânica, a emissão de dióxido de carbono (CO₂), a toxicidade dos subprodutos formados no solo e a lixiviação desses compostos para águas subterrâneas aumentam a necessidade de utilizar esses resíduos como fonte de aplicações sustentáveis. O interesse no desenvolvimento de estratégias que diminuam o impacto ambiental interage criticamente com as dimensões econômicas e sociais, como a recuperação, reciclagem ou redução de matéria residual⁹¹.

A valorização de resíduos como biomassa tornou-se uma área ativa de investigação em nível mundial⁹². A lógica comum é que a biomassa como "resíduo" irá proporcionar uma vantagem econômica. O seu potencial como matéria-prima tem se mostrado eficiente na geração de combustíveis, como bioetanol e biodiesel⁹³, energia limpa na produção de H₂ e biogás⁹⁴ e como biossorventes de baixo custo na descontaminação de efluentes reais de águas residuais⁹⁵. Desta forma, é imprescindível entender a estrutura e a forma de obtenção de matérias-primas residuais e, como a biomassa é fundamental para a sua aplicação.

2.3.1) Biomassa

O termo biomassa refere-se à resíduos de madeira, culturas agrícolas e seus subprodutos, a parte orgânica dos resíduos sólidos urbanos, resíduos animais, resíduos de processamento de alimentos, plantas aquáticas e algas⁹⁶. A composição química de biomassa vegetal é composta principalmente por moléculas de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. Sua estrutura é formada por componentes básicos que consiste em celulose (Figura 2), hemicelulose (Figura 3), lignina (Figura 4) e uma pequena quantidade de outros extrativos, como água, cinzas e hidrocarbonetos. Os tipos de componentes se diferem em quantidade (dependendo da espécie), processo de crescimento, localização geográfica, clima, tipo de solo e parte da planta considerada (folha, caule)⁹⁷.

2.3.1.1) Celulose

A celulose, o principal constituinte da parede de células vegetais compõe de 20 a 50% do material, é um homopolímero de cadeia linear que consiste em unidades repetidas de β -D-glucopiranosil, unidas por ligações glicosídeas do tipo (1 \rightarrow 4) (Figura 4)⁹⁸. Devido à sua natureza estrutural, a celulose possui um grau variável de polimerização e tem uma tendência a formar ligações de hidrogênio intra e intermolecular com grupos hidroxilas⁹⁹. Esse tipo de ligação lhe confere a insolubilidade em água e propriedade de não ser digerível pelo metabolismo humano.

Como resultado de seu arranjo molecular, a molécula de celulose possui zonas com um arranjo cristalino intermediadas por regiões de maior aleatoriedade, formando zonas amorfas. Esses domínios policristalinos são responsáveis pela absorção de água e reações químicas. Seu papel funcional em plantas serve como a fase de reforço dominante na estrutura, uma vez que sua molécula planar e filamentosa confere resistência e rigidez vegetal⁹⁸.

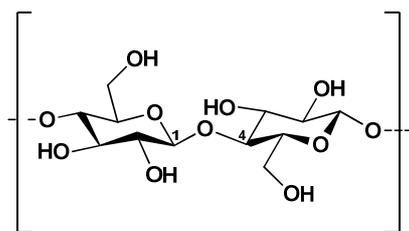


Figura 2. Estrutura da celulose

2.3.1.2) Hemicelulose

A hemicelulose acompanha a celulose na parede celular, no entanto se difere por constituir um grupo heteropolissacarídeos, com cadeias menores e uma estrutura linear ramificada. É composta por resíduos de açúcares como D-xilose, D-manose, D-glucose, D-galactose e D-galactourônico e compõe cerca de 20 a 40% do vegetal (Figura 3). Devido à ausência de cristalinidade, baixa massa celular e configuração irregular, as hemiceluloses absorvem água facilmente e atuam como plastificante, permeando as microfibras de celulose e conferindo a elasticidade da fibra⁹⁸.

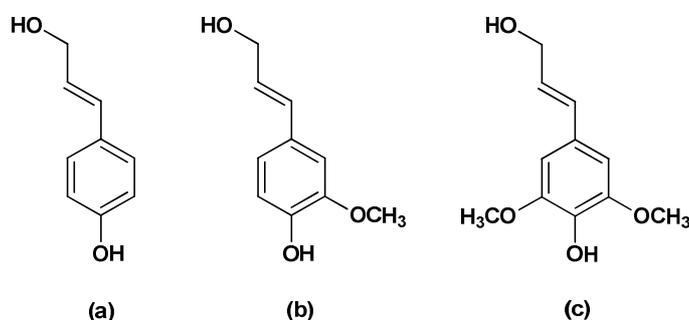


Figura 3. Precursores da lignina: a) álcool *p*-cumarílico; b) álcool coniferílico; c) álcool sinapílico.

2.3.1.3) A lignina

A lignina é um polímero tridimensional composto por unidades fenilpropenol substituídas por grupos hidroxila e metoxila, formando uma rede tridimensional. O teor de lignina em diferentes plantas varia entre 20 a 30% e é considerada como um dos materiais mais resistentes na natureza⁹⁹. Sua função encontra-se associada a preencher os espaços entre a celulose e

hemicelulose, e funções de resina para manter a matriz de lignocelulose unida. Desta forma lignina não deve ser considerada como uma substância química única, mas sim, como uma classe de materiais correlacionados¹⁰⁰.

Ligninas podem ser divididas em três grandes classes, nomeadamente madeira macia, madeira dura e grama lignina, de acordo com sua composição e unidades estruturais¹⁰¹. Sua estrutura amorfa é formada por precursores de alcoóis secundários, como álcool trans-coniferílico, álcool trans-sinapílico e álcool trans-para-cumárico (Figura 4). Devido à presença desses grupos hidroxilas em sua estrutura, a lignina tem uma elevada capacidade de sorção em processos quelantes e de troca iônica⁹⁵. A estrutura da planta e de sua composição química encontra-se na Figura 5¹⁰².

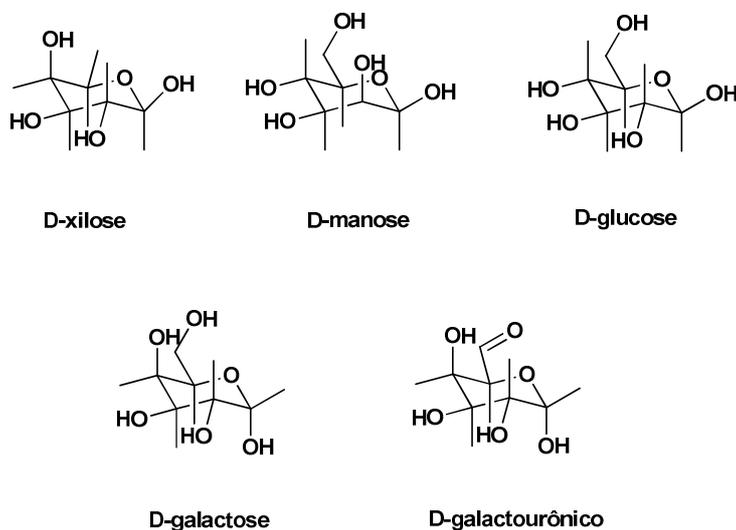


Figura 4. Açúcares que compõe a hemicelulose.

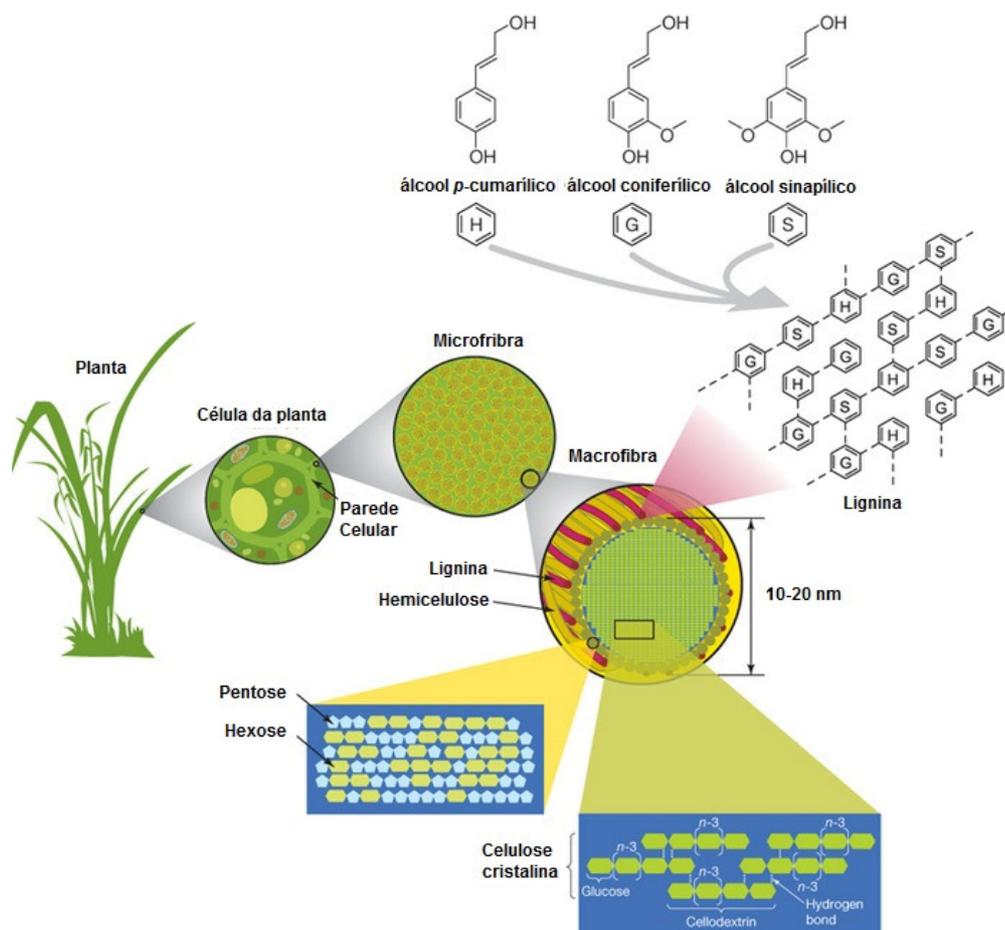


Figura 5. Estrutura do material lignocelulósico (Figura adaptada da referência 102).

2.3.2) Bioissorventes Naturais

O uso de materiais lignocelulósicos tem sido estudado como materiais bioissorventes na descontaminação em águas residuais, em particular na remoção de corantes têxteis com alta eficiência tais com¹⁵: casca de arroz¹⁰³, casca de amendoim¹⁰⁴, bagaço de cana¹⁰⁵, casca de semente de girassol¹⁰⁶, resíduos de abóbora¹⁰⁷, casca de café¹⁰⁸. Desta forma, qualquer tipo de material biológico que tenha uma afinidade com poluentes inorgânicos e orgânicos tem um enorme potencial de bioissorção dentre os inúmeros tipos de biomateriais. Contudo, fatores como disponibilidade, baixo custo, fácil regeneração e reutilização são determinantes na escolha do biomaterial como bioissorvente¹⁰⁹.

A natureza química dos biossorventes desempenha um papel importante na afinidade com o poluente¹⁰⁹. Materiais lignocelulósicos possuem em sua superfície grupos funcionais hidroxilas, ácidos carboxílicos, aldeídos e alguns grupos carregados positivamente que ajudam na capacidade de adsorção de vários poluentes. Muitos subprodutos agrícolas *in natura* apresentam baixa capacidade adsorção, no entanto sua eficiência pode ser aumentada através da modificação química de sua superfície apresentando melhor desempenho que outros adsorventes¹¹⁰. Neste sentido, as modificações têm o propósito de melhorar e reforçar o potencial dos grupos funcionais, remover impurezas e íons que bloqueiam locais de ligação a fim de aumentar o número de sítios ativos. O aumento da área superficial, volume, tamanho e distribuição de poros, são fatores que normalmente aumentam a capacidade de adsorção com o poluente, porém dependem muito da composição da biomassa e do tipo de tratamento utilizado¹¹¹.

Hassena *et al.*¹¹² utilizaram casca de banana como biossorvente na remoção de Azul de Metileno, considerando o pré tratamento do material com NaOH. A capacidade de biossorção da casca de banana *in natura* e a tratada foi de 19,67 mg g⁻¹ e 18,64 mg g⁻¹, respectivamente, em pH 2 em 10 minutos. Nagda *et al.*¹¹³ investigaram o efeito do tratamento com H₂O₂ em folhas de Tendu na remoção de Vermelho Congo. O biossorvente tratado apresentou maior eficiência de adsorção 134 mg g⁻¹ em menores tempo de contato (30 minutos) que as folhas *in natura*, 46 mg g⁻¹ em 60 minutos a pH 6. Abbas em 2013¹⁰³ usou casca de arroz modificado com NaOH na biossorção de Violeta Cristal e obteve eficiência de remoção de 41 mg g⁻¹ em pH 10 e tempo de adsorção de 60 minutos. Também em 2013 Zafar *et al.*¹¹¹ usaram folhas de árvore *Azadirachta indica*, nativa da Índia, pré-tratadas fisicamente com aquecimento, autoclave, banho de ultrassom, e de ebulição com água, e quimicamente com HgCl₂, CH₃COOH, CH₃CHO e ácido oxálico. Os estudos mostraram que as melhores capacidades de remoção de chumbo foram obtidas quando empregado os pré-tratamentos com ácido acético ($q_e = 89 \text{ mg g}^{-1}$), autoclave ($q_e = 84 \text{ mg g}^{-1}$), ebulição com água ($q_e = 89 \text{ mg g}^{-1}$) em pH 5 por 24 horas de adsorção.

Dentre os pré-tratamentos mais empregados na preparação de biossorventes destacam-se os tratamentos térmicos, plasma, e ativantes químicos¹¹⁴.

2.3.2.1) Tratamentos térmicos

Existem três tipos de tratamentos térmicos que variam de acordo com as condições de operação: combustão, gaseificação e pirólise.

A combustão tem como propósito a produção de calor e energia elétrica. Este utiliza da energia química presente na biomassa como fonte de calor pela queima direta do material. É usualmente em excesso de ar/oxigênio, a temperaturas entre 800 °C a 1000 °C e assegura a oxidação completa da biomassa sem deixar muito resíduos de gás ou cinzas. Às vezes é necessário um pré-tratamento da biomassa antes de combustão para aumentar sua eficiência¹¹⁵.

Na gaseificação a biomassa usada para a produção de biocombustíveis como gasolina “verde” e eletricidade, e também sobre a produção de gás combustível e outros produtos gasosos, utiliza como gás de síntese CO e H₂. Ocorre na presença de meio gasoso como oxigênio, ar, nitrogênio, dióxido de carbono, vapor ou uma mistura destes gases em temperatura variando entre 700 °C e 900 °C. Os resíduos que sobram após a gaseificação são carvão, um material sólido carbonáceo e cinza, alcatrão e um pouco de óleo¹¹⁵. O carvão obtido através da gaseificação necessita de um pré-tratamento como torrefação para melhorar a qualidade do produto. Esse processo ocorre em temperaturas baixas, entre 200 °C à 300 °C, com taxa de aquecimento de 50 °C/min. A porosidade do biocarvão formado após a torrefação é alta em comparação com gaseificação convencional¹¹⁵.

A pirólise é um processo eficaz na produção de energia na forma de carvão a partir da decomposição da biomassa. Os produtos obtidos desse procedimento são um material sólido, rico em carbono e uma fração volátil que é parcialmente condensado em bio-óleo ou alcatrão, juntamente com outros gases não condensáveis. Usualmente é feita na ausência de ar/oxigênio em temperatura compreendidas entre 400 °C à 1200 °C¹¹⁵. Como o carvão obtido

do processo possui uma estrutura porosa fracamente desenvolvida é necessário um processo adicional de ativação que pode ser tanto química quanto física.

A ativação física emprega gases oxidantes (N_2 , vapor, ar, CO_2 ou mistura de gases) e pode ser feita em uma ou duas etapas. A primeira etapa envolve a formação de um carvão não poroso, tratados termicamente por até 2 horas a temperaturas de 400 °C a 900 °C sob atmosfera inerte. Já a segunda etapa, a biomassa já carbonizada na primeira etapa reage com gases oxidantes (CO_2 , ar) sob aquecimento de 400 °C à 900 °C, que resulta na remoção do carbono mais desorganizado e a formação de uma estrutura de microporos bem desenvolvida¹¹⁶.

A ativação química envolve um regime de pré-tratamento onde a biomassa é impregnada com alguns produtos químicos como $ZnCl_2$, KOH , $NaOH$, H_3PO_4 , ou K_2CO_3 antes da ativação, a fim de obter uma maior porosidade no carvão, sob atmosfera de N_2 e a temperaturas de 450 °C à 900 °C. Nesse processo, a carbonização e a ativação são realizadas ao mesmo tempo, com o precursor a ser misturado com o ativador químico. A ativação química possui algumas vantagens como processo em uma única etapa, temperaturas relativamente baixas e o desenvolvimento de uma estrutura mais porosa^{116,117}.

2.3.3.2) Plasma

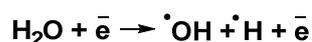
A modificação química da superfície de biossorventes com plasma não é muito utilizado, seu principal foco de pesquisa é no tratamento direto em água na remoção de contaminantes¹¹⁸. No entanto, o tratamento de superfície por plasma não térmico se tornou uma técnica bem adequada no desenvolvimento de biomateriais com propriedades de superfície desejadas, devido a sua tecnologia limpa e eficaz, tempo de processamento curto, de baixo impacto ecológico (processo seco e ausência de resíduos nocivos) e alta homogeneidade do produto^{119,120}.

Comumente classificado como uma descarga elétrica em gases, o plasma pode ser gerado em distintos regimes de descarga. Ao atingir-se um

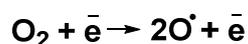
valor muito elevado de voltagem entra-se num regime de descarga de arco, no qual a pressão é elevada o suficiente (talvez igual à atmosférica ou maior) e a corrente aumenta rapidamente com um decréscimo abrupto da voltagem. O processo se inicia com uma descarga transitória e uma faísca de grande energia que gera um arco de corrente e temperatura elevada. O gás utilizado no plasma é parcialmente ou totalmente ionizado e a sua densidade de cargas positivas e negativas são praticamente iguais. As descargas de gás são constituídas de partículas altamente reativas, tal como elétrons, íons, radicais, átomos excitados e fótons a temperatura ambiente. Estas espécies interagem com a superfície do material quebrando ligações químicas e incorporando novos elementos ou grupos proveniente do plasma a partir de radicais formados na superfície do material¹²⁰.

Devido à utilização de descargas de alta pressão e alta tensão entre os eletrodos, pode ocorrer a formação de arcos de filamentos locais que fazem com que o plasma não seja uniforme¹²¹. Para evitar estes filamentos é necessário usar o jato de plasma. Este dispositivo é caracterizado por possuir uma camada dielétrica entre os eletrodos, composta de vidro que permite uma distribuição homogênea de cargas sobre sua superfície e a migração da descarga diretamente para o arco elétrico. O jato é um sistema discreto que gera balas de plasma que viajam a velocidades na ordem de 10^5 m/s e formam uma pluma de plasma¹²².

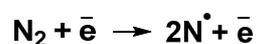
Descargas em ar úmido são conhecidas pela indução de efeitos ácidos e oxidantes em uma solução aquosa. Uma parte da energia térmica exercida pelo arco é transferida para as espécies envolventes do gás ambiente o que favorece a quebra de ligações H-OH e O=O, e requer menor energia que a quebra de ligações -N≡N-, formando espécies reativas de $\cdot\text{OH}$ e $\text{NO}\cdot$. As espécies presentes no ar (N_2 , H_2O , O_2) interagem com a descarga de acordo com as reações abaixo (equações 28 a 30)¹¹⁹:



Equação 28



Equação 29

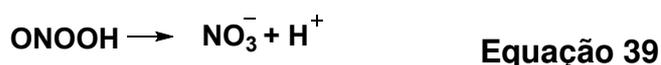


Equação 30

Essas espécies primárias desencadeiam várias reações, reagindo tanto com elas mesmas e com as espécies originais para formar espécies secundárias (equações 31 a 35):



Os radicais HO^\bullet e NO^\bullet além de reagirem com eles mesmos, reagem com espécies ativas em contato com a superfície do líquido, formando H_2O_2 e óxidos de nitrogênio (equações 36 a 39):



O radical NO^\bullet é responsável pela formação de ácido nitroso via NO_2 que é desprotonado em meio ácido e forma o ácido pentanitroso, altamente instável, que se decompõe em ácido nítrico. Este composto é, por conseguinte, envolvido como as fontes ácidas e as propriedades oxidantes do plasma. O composto alvo em seguida é enriquecido com prótons, íon nitrato e outros produtos de reação devido aos efeitos oxidantes da descarga de plasma e ácidos fortes gerados¹¹⁹.

2.3.3.3) Ativantes químicos

O tratamento químico de biomassa é usado normalmente para melhorar a capacidade de adsorção e a afinidade para com o corante de interesse. Aumentam os locais de ligação ou mascaram grupos funcionais presentes na superfície do bioissorvente. Também pode ser destinada a melhorar a afinidade com um adsorvato em especial, no caso de efluentes têxteis, quando há a mistura de vários corantes⁵⁷.

Em geral, os procedimentos de modificação química incluem pré-tratamento com a lavagem do biomaterial com detergentes, ácidos (H_3PO_4 , HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , ácido cítrico), meio alcalino ($NaOH$, KOH , NH_4OH , $Ca(OH)_2$)¹²³, solventes orgânicos (metanol, etanol e acetona) ou agentes oxidantes (H_2O_2)¹²⁴.

2.3.3.4) Pinhão manso (*Jatropha Curcas L.*)

O pinhão manso pertencente da família *Euphorbiaceae* compreende cerca de 8000 espécies com 320 gêneros. É uma planta tropical rústica que pode ser cultivada em diferentes áreas adaptando-se as mais diversas condições edafoclimáticas. Considerada planta nativa do México, o pinhão manso se propagou rapidamente pela América Latina, Ásia e África do Sul¹²⁵. No Brasil ela é encontrada em praticamente todas as regiões, principalmente no Nordeste, Centro Oeste e Sudeste do país¹²⁶. Encontra-se também na orla marítima, ao nível do mar, até 1000 metros de altitude.

A planta de pinhão é caracterizada por ser uma arvoreta ou arbusto grande que pode atingir até 5 metros de altura e seu tronco é de aproximadamente 5 cm de diâmetro. Seus frutos possuem o tamanho 2,5 a 4,0 cm de comprimento por 1,5 a 3,0 cm de diâmetro contendo uma capsula com três sementes, não comestíveis e alto teor de toxicidade, na qual se encontram as amêndoas, ricas em óleo, Figura 6. No entanto, suas raízes profundas exigem menor quantidade de água e nutrientes que ajudam na prevenção da erosão do solo, na revitalização de terras marginais e no desenvolvimento das zonas rurais para a agricultura¹²⁷. Devido a sua grande variabilidade,

informações sobre o cultivo ainda são preliminares e não há no Brasil áreas contínuas de produção de pinhão manso para a avaliação da viabilidade econômica deste cultivo, sendo necessária a estabilização da produção.

Como biomassa, o pinhão manso está atraindo grande atenção como uma fonte de energia renovável¹²⁶. Das sementes extrai-se o óleo utilizado como fonte na produção de biodiesel, produção de sabões, tintas para impressão e para pintura. A torta, resíduo sólido que sobra após a extração, é utilizada como adubo orgânico e na ração de animais, mas devido a sua toxicidade torna-se inviável seu uso¹²⁶.



Figura 6. Fruto e folha do pinhão manso.

2.3.2) Nanotubos de Carbono

A Teoria de Ligação de Valência (TLV) fornece uma abordagem envolvendo a mecânica quântica para compreensão mais profunda da estrutura molecular. Já o conceito de hibridização, desenvolvido por Linus Pauling, explica a formação de ligações que são impossíveis de serem explicadas pela TLV. Deste modo, para os elementos do segundo período da tabela periódica, como o carbono, nitrogênio e oxigênio, o conceito de hibridização é aplicado para descrever de forma adequada a formação de ligações e a geometria das moléculas¹²⁸.

No carbono, os orbitais atômicos de valência envolvem um orbital simétrico 2s e três orbitais 2p, que são orientados perpendicularmente um em relação ao outro. A combinação destes quatro orbitais atômicos leva a formação dos orbitais com diferentes hibridizações (sp^1 , sp^2 , sp^3)¹²⁹. Este conceito possibilita entender os tipos de ligações químicas, como também as formas alotrópicas que os elementos podem ser encontrados. O tipo de ligação formada pode ser atribuído frente à forma da sobreposição dos orbitais atômicos, considerando que uma interação lateral dos orbitais (p-p) fornece uma ligação π e a sobreposição dos orbitais atômicos entre os eixos internucleares (s-p ou p-p) forma uma ligação σ . Por fim, a natureza de cada tipo de hibridização, tetraédrica (sp^3), tetragonal (sp^2) e diagonal (sp^1) vem a partir da aproximação dos ângulos de ligação. Cada molécula tende a uma forma geométrica onde as ligações são maximizadas e a repulsão dos pares de elétrons minimizadas, estando de acordo com argumentos da VSEPR (Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons Livres)^{128,129}.

Até o início da década de 1920, apenas duas estruturas organizadas do carbono eram conhecidas, o diamante e o grafite. Somente mais tarde, através do fenômeno de difração de Raio X descoberto por Bragg¹³⁰, estas formas alotrópicas puderam ser esclarecidos estruturalmente, mostrando que o carbono também pode ser encontrado em suas formas alotrópicas como o carvão mineral, vegetal e fuligem. As formas alotrópicas de carbono diferem no número de coordenação dos átomos de carbono ou na sequência de empacotamento das camadas no ambiente da rede cristalina¹³¹.

Somente após 80 anos de pesquisas químicas, em 1991 "novas" formas estruturais como nanotubos de carbono foram descoberto por Iijima¹³². Estas "fibras moleculares de carbono ideais" consistem em minúsculos cilindros de grafeno, fechados em cada extremidade com tampas que contém precisamente seis anéis pentagonais. São compostos por moléculas de carbono com hibridização sp^2 e podem ser considerados como uma estrutura de fulereno alongado (Figura 7)¹³².

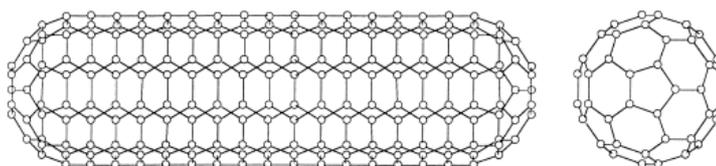


Figura 7. Estrutura do nanotubo de carbono comparada com a estrutura do fulereno C60 (Figura adaptada da referência 132).

Os primeiros nanotubos de carbono observados apresentavam camada múltipla (*multi-walled carbon nanotube* - MWCNTs). Estes variam de comprimento de algumas dezenas de nanômetros, diâmetro na ordem de 1 a 100 nm, com espaçamento entre as folhas de grafeno de aproximadamente 0,34 nm e tem uma área de superfície entre 180,9 e 507 m² g⁻¹ (Figura 8)^{131,133}.

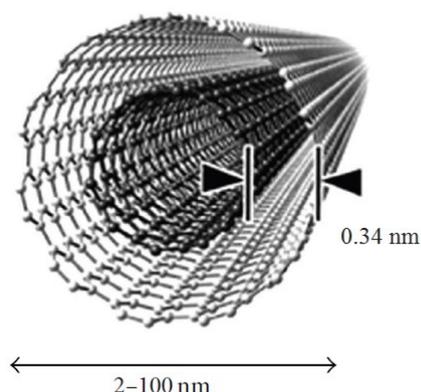


Figura 8. Estrutura dos nanotubos de carbono de parede múltipla (Figura adaptada da referência 133).

Em 1993 Iijima e Donald independentemente relataram a síntese de nanotubos de carbono de parede simples (*single-walled carbon nanotube* - SWCNT). Esta descoberta foi extremamente importante, uma vez que os tubos de parede única apresentaram estrutura aproximada aos nanotubos "ideais". Um nanotubo de carbono ideal pode ser descrito como uma rede átomos de carbonos sp² com duas unidades perfeitas de hemifulerenos nas extremidades, sem defeitos ao longo de sua parede e livre de ligações pendentes¹³⁴. Devido a sua aparência distinta com relação aos nanotubos de camada múltipla, estas

estruturas individuais alcançam diâmetros pequenos, tipicamente de 1nm (Figura 9)¹³⁵.

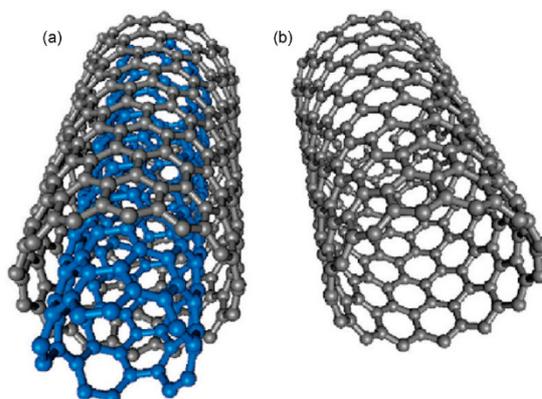


Figura 9. Representação estrutural do (a) nanotubo de carbono de parede múltipla (NTCPM) e (b) nanotubo de carbono de parede simples (NTCPS) (Figura adaptada da referência 135).

Pela presença de uma estrutura original e propriedades admiráveis¹³⁶, os NTCs tem recebido grande atenção em diversas áreas da ciência, como medicina¹³⁷, geração de energia¹³⁸ e na ciência dos materiais¹³⁹. Sua elevada área superficial, grande volume de microporos e mesoporos, estruturas ocas em camadas, interações π - π e defeitos em sua estrutura permitem a interação com outras moléculas e átomos. Deste modo, são considerados atrativos adsorventes na remoção de corantes e poluentes tóxicos de águas residuais devido à sua dimensionalidade intrínseca, propriedades texturais e eletrônicas^{140,141,142}.

O mecanismo de adsorção por nanotubos de carbono é diferente dos relatados por carvões ativados. Suas propriedades de adsorção dependem de alguns fatores, dentre estes se destacam a contribuição de cada sítio individual de adsorção e as forças de interação das moléculas com os sítios dos nanotubos. Uma vez que apresentam interações de van der Waals, os nanotubos de carbono formam agregados, que possuem sítios de adsorção diferentes de um nanotubo individual (Figura 10). Devido a sua geometria, os feixes de NTC apresentam diferentes sítios de adsorção¹⁴³:

1) Sítios internos: se encontram no interior oco de cada nanotubo e disponíveis apenas quando as extremidades estão abertas;

- 2) Canais intersticiais: espaços no interior de cada feixe de nanotubos;
- 3) Sulcos externos: sulcos presentes na periferia e na superfície entre dois feixes de nanotubos;
- 4) Superfície externa: na superfície curvada de cada nanotubo individual, que fica altamente acessível ao adsorvato.

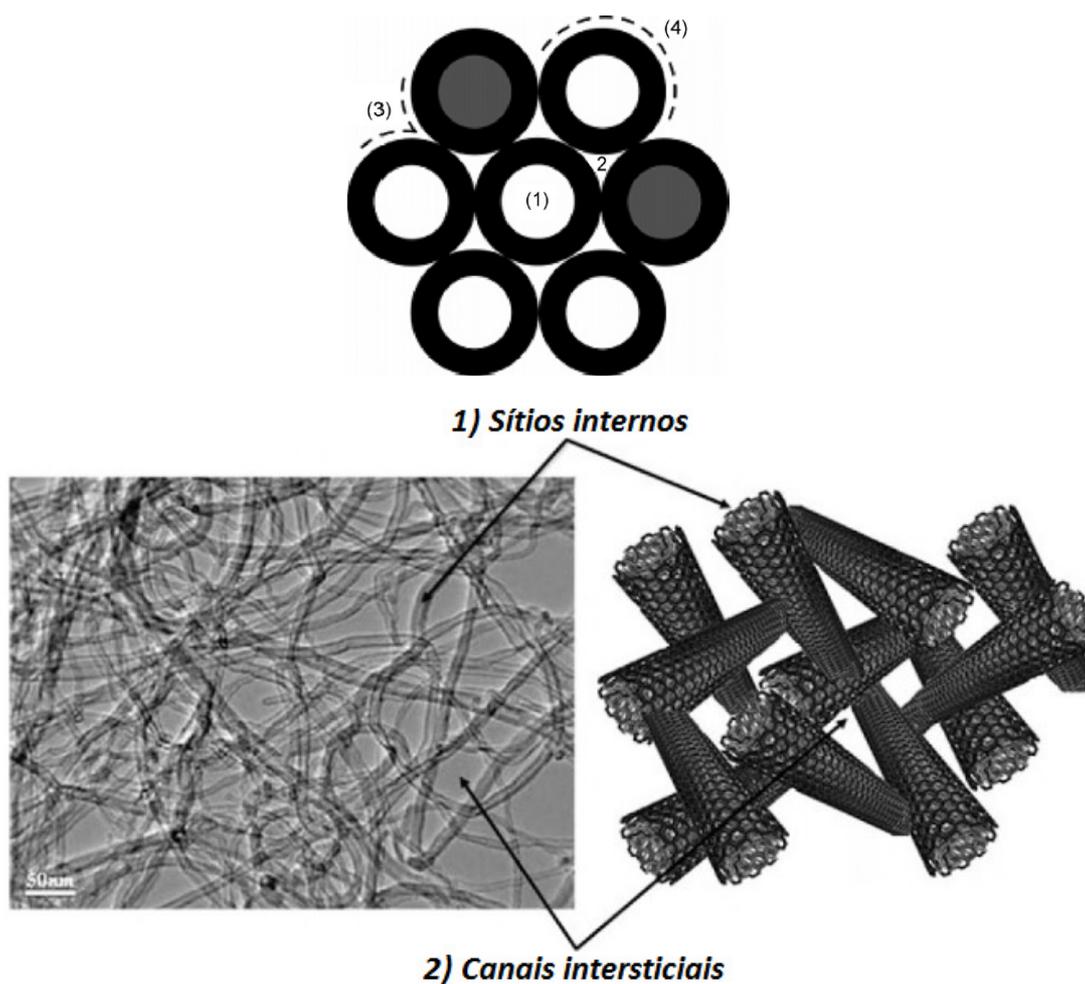


Figura 10. Sítios de adsorção de nanotubos de carbono: (1) interno, (2) canal intersticial, (3) sulcos externos, e (4) superfície externa (Figura adaptada das referências 143, 62).

As propriedades estruturais do CNT permitem uma forte interação com moléculas orgânicas através de forças não covalentes tais como ligações de hidrogênio, interação π - π , forças eletrostáticas, forças de van der Waals e interações hidrofóbicas. Além disso, a incorporação de grupos funcionais em

sua superfície aumenta a seletividade, estabilidade e capacidade de adsorção¹³⁴.

A funcionalização de nanotubos de carbono é de natureza hidrofílica. A presença de grupos contendo oxigênio ajuda na dispersão do material em solução aquosa e diminui a formação de agregados, além de aumentar afinidade de adsorção com compostos carregados. Dependendo do procedimento de funcionalização/purificação pode modificar as propriedades texturais dos NTCs. O teor de oxigênio de grupos funcionais, tais como -OH, -C=O e -COOH gerado por oxidação com ácidos, plasma, ozônio ou removido por meio de tratamento térmico, influencia na capacidade máxima de adsorção. Oxidação moderada de nanotubos de carbono aumenta a sua capacidade para se adsorver compostos aromáticos através de interações π - π , no entanto, oxidações fortes pode levar à formação de carbono amorfo, o que é prejudicial para este tipo de interação⁶².

Atualmente, nanotubos de carbono tem sido amplamente utilizado em processos adsorção, por serem adsorventes alternativos atrativos para a remoção de corantes em efluentes aquosos^{144,145,146}. Estes possuem grande área superficial específica, tamanho de poro pequeno, bem como estruturas ocas e em camadas, dando origem à adsorventes com maior capacidade de sorção quando comparado com adsorventes comuns**Erro! Indicador não definido. Erro! Indicador não definido.** A Tabela 3 mostra alguns exemplos de NTCPM na remoção de corantes.

Tabela 3. Capacidades de sorção máximas de diferentes adsorventes utilizados para remover diferentes corantes.

Nanotubo	Corante	Re f
NTCPM (pristine)	Vermelho Congo, $Q_{max}=231 \text{ mg g}^{-1}$	147
NTCPM (pristine)	Azul Reativo 18, $q_e= 211 \text{ mg g}^{-1}$	148
NTCPM (tratado com H_2SO_4)	$q_e= 53 \text{ mg g}^{-1}$	
CS-m-GMCNTs (NTCPM grafitados magnéticos modificado com quitosana)	Vermelho Congo, $Q_{max}= 263 \text{ mg g}^{-1}$	149
NTCPM- Fe_3O_4	Sudan I ($Q_{max}=26 \text{ mg g}^{-1}$), Sudan II ($Q_{max}= 24 \text{ mg g}^{-1}$), Sudan III ($Q_{max}= 23 \text{ mg g}^{-1}$), Sudan IV ($Q_{max}= 23 \text{ mg g}^{-1}$)	150
NTCPM (tratado com HNO_3)	Azul de Metileno, $q_e= 200 \text{ mg g}^{-1}$	151
NTCPM (tratado com HNO_3)	Violeta Cristal $q_e= 90.52 \text{ mg g}^{-1}$	152
NTCPM (pristine)	Azul de Metileno, ($Q_{max}= 59 \text{ mg g}^{-1}$) Vermelho Ácido 183, ($Q_{max}= 45 \text{ mg g}^{-1}$)	153
NTCPM-COOH (tratado com carboxilato)	Verde de Malaquita, ($Q_{max}= 11 \text{ mg g}^{-1}$)	154
NTCPM (pristine)	Alaranjado de Metila, ($Q_{max}= 49 \text{ mg g}^{-1}$)	155
NTCPM- magnético	Alaranjado de Metila, $Q_{max} = 74 \text{ mg g}^{-1}$ Azul de Metileno, $Q_{max} = 52 \text{ mg g}^{-1}$	156
NTCPM (pristine)	Vermelho Reativo M-2BE, $Q_{max}= 335 \text{ mg g}^{-1}$	141

3) PARTE EXPERIMENTAL

3.1) ADSORVENTES E BIOSORVENTES

3.1.1) Nanotubos de Carbono de Parede Múltipla

Os NTCPM com pureza de 95% (Baytube® C 150 P) foram preparadas por deposição de vapor químico catalítica (DQVC) e utilizados sem purificação prévia. Este método de síntese tem sido descrito previamente na literatura¹⁵⁷.

3.1.2) Carvão Ativo

O carvão ativo (CA) em pó foi fornecido pela Vetec - Rio de Janeiro, Brasil (400 mesh) e foi utilizado sem purificação adicional.

3.1.3) Pinhão manso

A casca de pinhão manso *in natura* (PN) utilizada neste trabalho foi fornecida por SADA Bioenergia e Agricultura Company Ltda., na unidade de Jaíba, MG, Brasil. O PN foi lavado com água da torneira para remover a poeira, e, em seguida, com água deionizada. Foi então seco em forno de ar durante 8 horas à 70 °C. Em seguida, o PN foi moído em um disco-mill e, posteriormente peneirado. O biossorvente que apresentou partículas de diâmetro $\leq 106 \mu\text{m}$ foi usado no trabalho. A fim de aumentar a quantidade de corante VR-120 adsorvido pelo biossorvente PN, o biomaterial foi tratado em um reator semiaberto de plasma de primeira geração (Figura 11), não disponível comercialmente, na Universidade Yaoundé, Camarões. O experimento foi realizado de acordo com o procedimento: 50,0 g de PN foram suspensos em 500,0 mL de água deionizada disposto perpendicularmente ao eixo do reator de vidro de água arrefecida a uma distância de cerca de 50 mm a partir dos eletrodos. A solução foi agitada magneticamente e exposta em plasma durante 30 minutos. No plasma a frio foi aplicada uma diferença de potencial (10 kV; 160 mA) entre dois condutores divergentes. As formas de jato arco estão em

uma distância pequena entre os eletrodos através da aplicação de uma diferença de potencial alternada ou contínua adequada entre os condutores. Os eletrodos são colocados para fora simetricamente em torno de um jato gasoso (fluxo de gás: 800 L h^{-1}). O arco é pressionado pelo fluxo de gás ao longo dos eletrodos em forma de faca, assim seu comprimento aumenta e a temperatura diminui até que ele esteja em curto-circuito por um novo arco e explode em uma fria nuvem de plasma.

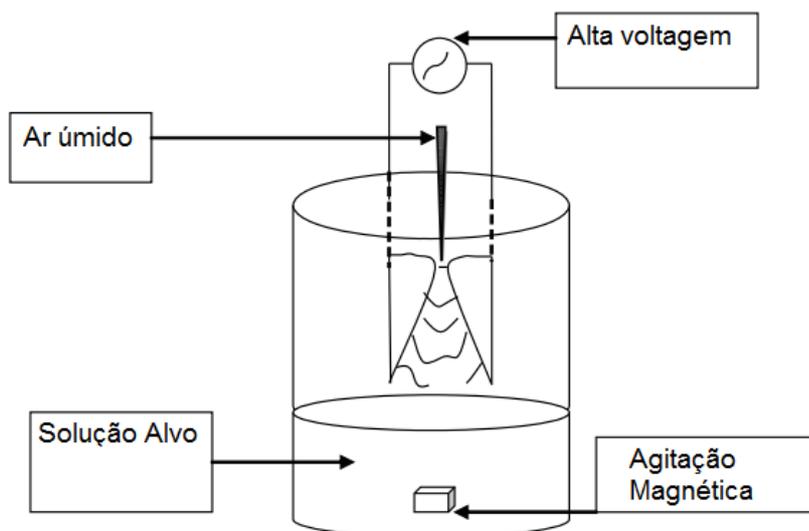


Figura 11. Plasma de primeira geração.

Após o término do procedimento, o aparelho foi desligado e a mistura foi centrifugado a 3600 rpm durante 10 min. A biomassa resultante do tratamento com plasma (PP) foi lavada várias vezes com água deionizada e seca à $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ no forno até ficar com peso constante. Depois, PP foi mantido no frasco de vidro para utilização posterior. Os tamanhos das partículas de bioissorvente foram determinados por análise granulométrica.

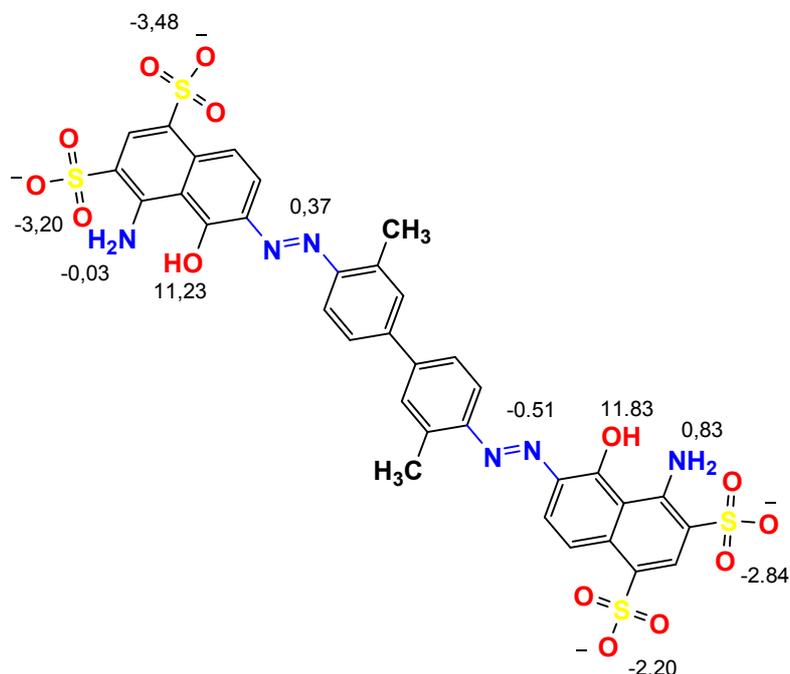
3.2) MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta parte serão abordados tópicos referentes aos materiais utilizados na caracterização e produção dos adsorventes e bioissorventes.

3.2.1) Corantes

Foi usada água deionizada ao longo das experiências para a preparação das soluções. O corante têxtil C.I. Azul Direto 53 (Figura 12a) (AD-53; CI 23860; CAS 314-13-6; $C_{34}H_{24}N_6O_{14}S_4Na_4$; PM: 960,81 g mol⁻¹, $\lambda_{m\acute{a}x}$ 607 nm) foi fornecido pela Vetec - Rio de Janeiro, Brasil (85% de pureza). O corante Vermelho Reatio 120 (Figura 12b) (VR-120; C.I. 25810; $C_{44}H_{24}Cl_2N_{14}O_{20}S_6Na_6$; PM:1469,98 g mol⁻¹, λ_{max} 534 nm) foi obtido a partir de Sigma (Suíça), disponível comercialmente como corante têxtil, (70% de pureza). Todos os corantes foram utilizados sem purificação adicional.

A) AD-53



B) VR-120

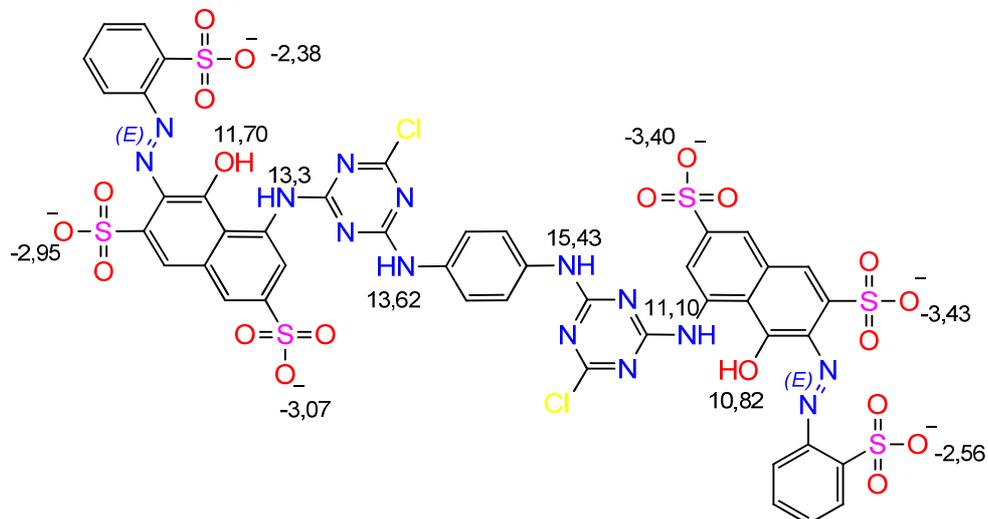


Figura 12. Fórmula estrutural plana dos corantes Azul Direto 53, Vermelho Reativo 120 e valores de pKa dos grupos ácidos. Os valores foram calculados usando o programa MarvinSketch version 14.10.6.0.

A solução estoque foi preparada pela dissolução de cada corante, sem adicional purificação, em água destilada na concentração de $5,00 \text{ g L}^{-1}$. As soluções de trabalho foram obtidas pela diluição das soluções estoque de cada corante. Para ajustar os valores de pH, foram utilizadas soluções de HCl e NaOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e medidos usando um pHmetro Schott Lab modelo 850. Deve-se observar que nenhuma mudança de cor do corante foi observada quando estes foram imersos em solução aquosa na faixa de pH de 2,0 a 9,0. Os corantes AD-53 e VR-120 são compostos azo com quatro grupos sulfonatos que ficam carregados negativamente em soluções altamente ácidas onde seus valores de pKa são menores que zero¹¹.

3.2.2) Capacidade de remoção de corantes de efluente sintético

Na indústria têxtil, a água é utilizada como solvente no processo de tingimento do tecido bem como na remoção dos corantes e seus auxiliares no final do processo de coloração. Acredita-se que toneladas desses compostos utilizados nos banhos de tingimento são descartados no meio ambiente provocando a contaminação de águas residuais¹⁵⁸. Cerca de 10-60% de corantes sintéticos e 100% dos auxiliares permanecem nos banhos e a sua composição é submetido a uma diluição de 5-30 vezes durante a subsequente lavagem e enxague^{11,141,159}. Para avaliar a capacidade de adsorção dos adsorventes, diferentes composições de corantes e seus correspondentes químicos foram utilizados para simular efluentes sintéticos (Tabela 4 e 5)^{141,159}.

Tabela 4. Composição química do efluente sintético para os adsorventes NTCPM e CA.

Corante	Concentração (mg L ⁻¹)	
	Efluente A	Efluente B
Azul Direto 53 (λ_{\max} 607nm)	50,00	100,0
Vermelho Reativo 194 (λ_{\max} 508 nm)	10,00	20,00
Amarelo Brilhante Cibacron 3G-P (λ_{\max} 402 nm)	10,00	20,00
Laranja Reativo 16 (λ_{\max} 493nm)	10,00	20,00
Vermelho Reativo 120 (λ_{\max} 534 nm)	10,00	20,00
Auxiliares Químicos		
Na ₂ SO ₄	120,0	240,0
NaCl	120,0	240,0
Na ₂ CO ₃	70,0	140,0
CH ₃ COONa	70,0	140,0
CH ₃ COOH	700,0	1400
pH	2,0*	2,0*

*pH da solução foi ajustado com NaOH e HCl 0,10 mol L⁻¹

Tabela 5. Composição química do efluente sintético para os biossorventes PP e PN.

Corante	Concentração (mg L ⁻¹)	
	Efluente	
Vermelho Reativo 120 (λ_{\max} 534 nm)	20,00	
Amarelo Brilhante Cibacron 3G-P (λ_{\max} 402 nm)	5,00	
Laranja Reativo 16 (λ_{\max} 493 nm)	5,00	
Azul de Procion MX-R (λ_{\max} 594 nm)	5,00	
Preto Reativo 5 (λ_{\max} 598 nm)	5,00	
Auxiliares Químicos		
Na ₂ SO ₄	80,0	
NaCl	80,0	
Na ₂ CO ₃	50,0	
CH ₃ COONa	50,0	
CH ₃ COOH	600,0	
pH	2,0*	

*pH da solução foi ajustado com 0,10 mol L⁻¹ HCl and NaOH.

3.3) CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES E BIOSSORVENTES

3.3.1) Microscopia Eletrônica de Varredura

As microestruturas dos adsorventes (NTCPM e CA) e biossorventes (PN e PP) foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um microscópio Jeol, modelo JSM 6060. Com voltagem de aceleração de 15 a 20 kV, ampliação variável entre 100 a 5000 vezes e tensão de 10 kV, utilizando elétrons secundários para a melhor resolução da imagem. Para uma análise mais detalhada da morfologia dos NTCPMs, foi utilizada a microscopia eletrônica de transmissão (TEM), com microscópio JEOL, modelo JEM 2010. A voltagem de aceleração usada foi de 40 a 120 kV e a faixa de magnificação de 500 a 600.000 vezes.

3.3.2) Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman para os nanotubos e carbono foram feitas utilizando um espectrofotômetro Raman Bruker, modelo SENTERRA. As medições foram feitas usando uma lente objetiva de 20X com uma linha de laser de excitação 632,8 nm e uma potência de laser de ~ 5 mW. Os espectros foram obtidos com uma resolução de 4 cm⁻¹ e exames foram na gama de 100-3500 cm⁻¹.

3.3.3) Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os quatro materiais utilizados neste trabalho foram caracterizados por Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier utilizando um espectrômetro Shimadzu, modelo Prestige IR, com resolução de 4 cm⁻¹, realizando-se 100 varreduras.

3.3.4) Propriedades Textuais

A área superficial dos adsorventes e biossorventes foi determinada pela técnica de multipontos BET (Brunauer, Emmett e Teller)¹⁶⁰ através de um analisador de adsorção volumétrica, Nova 1000, a uma temperatura de 77 K. As amostras foram pré-tratadas por 24 h a 473 K sob atmosfera de nitrogênio a fim de eliminar a umidade absorvida na superfície da amostra sólida. Os materiais foram então submetidos a 298 K no vácuo, chegando a pressão residual de 10⁻⁴ Pa. A distribuição do volume de poros foi determinada utilizando o método de Barrett, Joyner e Halenda (BJH)¹⁶¹.

3.3.5) Determinação do Potencial de Carga Zero

Para a determinação do potencial de carga zero (pH_{pzc}) dos adsorventes e biossorventes, foram adicionados 20,00 mL de solução de NaCl 0,050 mol L⁻¹ com pH inicial (pH_i) previamente ajustado em cada tubo Falcon de 50,00 mL com fundo autossustentável. Os valores de pH_i foram ajustados de 2,0 a 9,0

utilizando soluções de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH e HCl sob agitação magnética. Os valores de pH_i das soluções foram medidos sem que a solução estivesse em contato com o adsorvente. Em cada um dos tubos foram acrescentados de 50,0 mg (PN e PP) e 30,0 mg (CA e NTCPM) e, imediatamente, os mesmos foram tampados. As suspensões foram deixadas sob agitação constante em uma câmara climatizada, com agitação recíprocante (Oxylab) a 150 rpm e 298 K, por 24 a 48 horas, para atingirem o equilíbrio. As suspensões foram centrifugadas a 14000 rpm por 10 minutos, em uma centrífuga Unicen M Herolab (Stuttgart, Alemanha) a fim de separar o adsorvente da solução aquosa. Os valores de pH final (pH_f) das soluções sobrenadantes foram registrados. O valor de pH_{pzc} é o ponto em que a curva de ΔpH ($\text{pH}_f - \text{pH}_i$) em função de pH_i cruza a linha do zero¹¹.

3.4) ESTUDOS DE ADSORÇÃO

Os estudos de adsorção são necessários para avaliar a habilidade dos adsorventes na remoção do corante em soluções aquosas. Cada experimento foi realizado usando tubos Falcon de 50,00 mL contendo uma quantidade determinada (mg) de cada adsorvente e 20,00 mL de solução de corante.

Para os adsorventes NTCPM e CA foi utilizado 30,0 mg e concentrações de 80,0 a 1000,0 mg L^{-1} do corante AD-53. Os tubos foram deixados sob agitação por um período adequado de tempo (de 5 minutos a 24 horas) em agitador climatizado (Oxylab) em temperaturas que variaram de 298 a 323 K. Para os biossorventes de Casca de Pinhão Manso *in natura* (PN) e modificado com plasma (PP), foi pesado 50,0 mg do material e concentrações de 10,0 - 250,0 mg L^{-1} do corante VR-120. Os tubos foram agitados em tempos de 0,0833 minutos a 24 horas utilizando um agitador climatizado a temperaturas variando de 298 a 323 K.

O pH das soluções de corantes variaram de 2,0 a 9,0. Posteriormente as amostras foram centrifugadas a 10000 rpm por 10 minutos em uma centrífuga Unicen M Herolab (Stuttgart, Alemanha) e alíquotas de 1,00 a 10,00 mL do sobrenadante foram devidamente diluídas com água em balão volumétrico em solução aquosa de pH 2,0. A concentração final do corante remanescente na

solução, após a adsorção, foi determinada por espectrofotometria de absorção molecular na região do visível, utilizando espectrofotômetro T90+ UV-VIS (PG Instruments, Londres, Reino Unido) com cubetas de quartzo óptica. Os comprimentos de onda máximos medidos para os corantes foram de 607 nm para AD-53 e 534 nm para VR-120.

A quantidade de corante adsorvido e a porcentagem de remoção de corante pelos adsorventes foram calculadas aplicando as equações 40 e 41, respectivamente:

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

Equação 40

$$\%Removal = 100 \cdot \frac{(C_o - C_f)}{C_o}$$

Equação 41

Nas quais, q é a quantidade de corante adsorvido pelo adsorvente (mg g^{-1}), C_o é a concentração inicial da solução de corante em contato com o adsorvente (mg g^{-1}), C_f é a concentração de corante (mg L^{-1}) após o processo de adsorção, m é a massa de adsorvente (g) e V é o volume de solução de corante (L).

3.5) ESTUDOS DE DESSORÇÃO

Para os experimentos de dessorção, 30,0 mg dos adsorventes CA e NTCPM e 50,0 mg de PN e PP foram colocados em tubos Falcon contendo 20 mL da solução de corante (concentração de 300 mg L^{-1} (NTCPM e CA) e 50 mg L^{-1} (PN e PP)) sob agitação até o equilíbrio. Após os adsorventes e biossorventes foram lavados com água deionizada, tendo como objetivo a remoção de corante não adsorvido. Para a dessorção dos corantes AD-53 e VR-120, os adsorventes carregados foram agitados por 1 h em 20 mL de solução do corante. As soluções utilizadas para AD-53 foram: etanol, metanol, solução aquosa de NaOH ($1,0$ a $7,0 \text{ mol L}^{-1}$), mistura de acetona (10 - 50%) + água (90 - 50%), mistura de acetona (10 - 50%) + NaOH $3,0 \text{ mol L}^{-1}$. Para o corante VR-120, os biossorventes carregados foram agitados em 20 mL de

solução por 1 hora do corante . Os estudos de dessorção para esse trabalho foram testadas soluções aquosas de NaCl (0,05 - 0,5 mol L⁻¹); acetona (10 - 50%) + água (90 - 50%), e acetona (10 - 50%) + 0,05 mol L⁻¹ de NaCl (90 - 50%). A concentração foi estimada por espectrofotometria utilizando espectrofotômetro T90+ UV-VIS.

3.6) AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DOS PARÂMETROS CINÉTICOS E ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Para calibração analítica, soluções padrão com concentrações de corantes variam de 5,0 a 100,0 mg L⁻¹ (VR-120), 5,0 a 120,0 mg L⁻¹ (AD-53) foram utilizados em paralelo com uma solução de branco de água ajustado para pH 2,0. A calibração analítica linear da curva foi feito utilizando o *software* do UVWin T90 + espectrofotômetro PG Instruments.

Os modelos cinéticos e de equilíbrio foram ajustados empregando o método não linear, utilizando as facilidades do programa Microcal OriginPro 9. A avaliação dos modelos foi realizada pela função do coeficiente de determinação ajustado (R^2_{ajust}) bem como pela Função Objetiva ou Função Erro (F_{error}), apresentados pelas equações 42 e 43, respectivamente. Estas equações comparam, ponto a ponto, os dados experimentais com os obtidos pelo modelo ajustado²¹. O valor de coeficiente de determinação (R^2), fornecido pelo programa Microcal OriginPro 9, também é empregado para a análise do ajuste do modelo obtido e é representado pela equação 44.

$$R^2_{adj} = 1 - \left(1 - R^2\right) \cdot \left(\frac{n_p - 1}{n_p - p - 1}\right) \quad \text{Equação 42}$$

$$F_{error(\%)} = 100x \sqrt{\left(\frac{1}{n_p - p}\right) \cdot \sum_i^n \left(\frac{q_{i, exp} - q_{i, model}}{q_{i, exp}}\right)^2} \quad \text{Equação 43}$$

$$R^2 = \left(\frac{\sum_i^n (q_{i, exp} - \bar{q}_{i, exp})^2 - \sum_i^n (q_{i, exp} - q_{i, model})^2}{\sum_i^n (q_{i, exp} - \bar{q}_{i, exp})^2}\right) \quad \text{Equação 44}$$

Nas quais, p é o número de parâmetros, n_p é o número de pontos experimentais realizados, $q_{i,exp}$ é a capacidade de adsorção obtida experimentalmente, $q_{i,model}$ representa a capacidade de adsorção do adsorvente fornecida pelo modelo pré-definido e ajustado, $\bar{q}_{i,exp}$ é a média de todos os valores de $q_{i,exp}$. Os modelos de R^2_{ajust} e F_{error} que apresentarem menores valores e mais próximos de 1, são os mais adequados para explicar o comportamento experimental.

4) RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1) PINHÃO MANSO

4.1.2) Caracterização dos bioissorventes

Por meio de sorção de gás N_2 em materiais porosos, é possível avaliar várias características dos sólidos porosos, como área superficial, volume e largura dos poros. A obtenção destes parâmetros é importante, uma vez que tem relação com os sítios disponíveis para adsorção. Na Tabela 6 estão as propriedades texturais dos bioissorventes PN e PP.

Tabela 6. Propriedades texturais dos bioissorventes PP e PN.

Bioissorvente	Área de Superfície ($m^2 g^{-1}$)	Volume Total de Poros ($cm^3 g^{-1}$)	Diâmetro médio de poros (nm)
PN	6	0,16	9
PP	15	0,28	14

De acordo com os resultados da tabela, o bioissorvente PN possui menor área superficial de $6,0 m^2 g^{-1}$ e volume de poros $0,16 cm^3 g^{-1}$ quando comparado com PP com área superficial $15,0 m^2 g^{-1}$ e volume de poros $0,28 cm^3 g^{-1}$. Estes resultados estão de acordo com trabalhos obtidos na literatura onde a área superficial de resíduos agrícolas é geralmente baixa^{162,163}. No entanto, a porosidade tem um impacto específico sobre as propriedades do material. De acordo com a Tabela 6, os bioissorventes podem ser considerados materiais mesoporosos pelo tamanho dos poros de 9 nm para o PN e de 14 nm para PP, superando o tamanho de poros de carvão ativo^{164,165} e silicatos¹⁶⁶. Desta forma, o tratamento com plasma melhora as propriedades texturais do biomaterial aumentando a sua área superficial, tamanho e volume de poros.

Considerando que o comprimento máximo da diagonal do corante VR-120 é de 2,37 nm (Figura 13), as razões de diâmetro de poro médio dos bioissorventes para o máximo comprimento diagonal do corante VR-120 é 3,79 para PN e 5,9 para PP. Portanto, os mesoporos de PN e PP podem acomodar

até 4 e 6 moléculas do corante VR-120, respectivamente. Este número de moléculas, que poderiam ser acomodados em cada poro do biossorvente, é considerado grande quando comparado com outros adsorventes descritos na literatura.

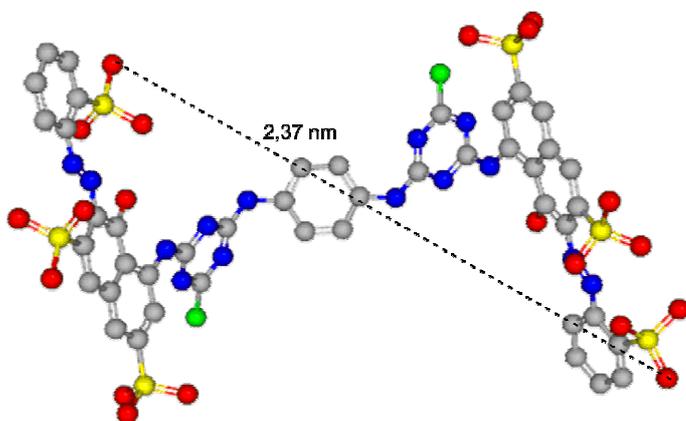


Figura 13. Fórmula tridimensional otimizada do corante VR-120. As dimensões da molécula foram calculadas pelo programa Marvin Space versão 14.10.6.0 fornecido pela Chemaxon.

Os resultados de microscopia eletrônica de varredura de PN e PP estão mostrados na Figura 14. Pode-se observar que o material *in natura* (PN) tem um aspecto mais fibroso que PP. Este, por sua vez, apresenta mesoporos que permite a difusão dos corantes nos poros do biossorvente e que são adsorvidos nos locais internos do biomaterial.

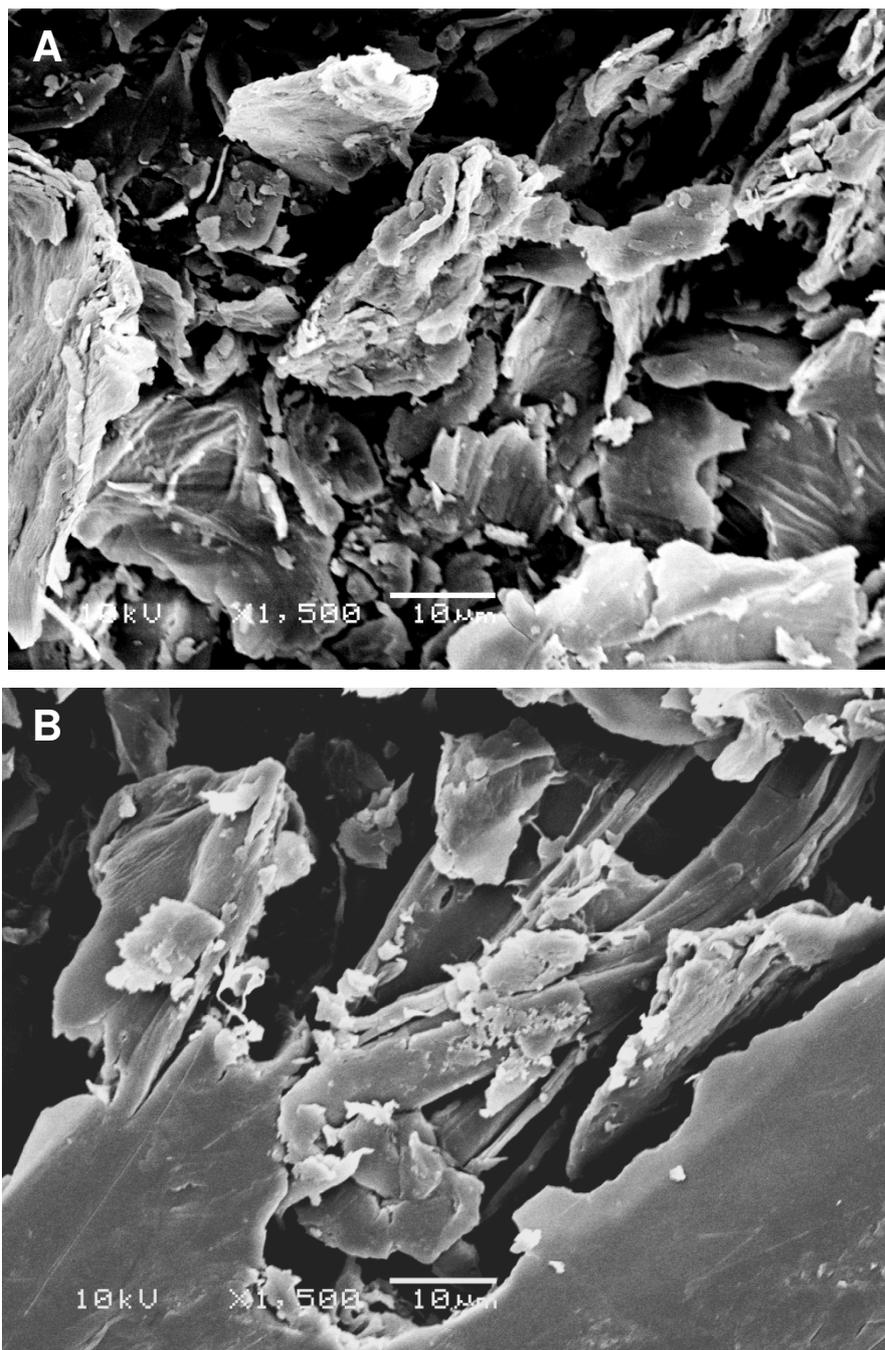


Figura 14. Micrografia obtida por SEM de a) PN e b) PP.

Analisando os espectros de infravermelho para o biossorvente PN (Figura 15), em 3431 cm^{-1} observam-se grupos O-H presentes na celulose e lignina, e também ao estiramento vibracional de O-H ligados a amins primárias. Também a banda 3431 cm^{-1} corresponde a estiramento assimétrico de amins. A banda em 2900 cm^{-1} refere-se a C-H de ácidos alifáticos e bandas entre 1700 a 1450 cm^{-1} indicam grupos C=C referentes aos anéis

aromáticos e a ligações C-O. A banda em 1047 cm^{-1} referente à presença de lignina no material, pela presença grupos carbonilas¹⁶⁷. O espectro de FTIR de PP tratado com plasma mostra uma diminuição significativa em 3245 cm^{-1} referente grupos OH e em 1404 a 1317 cm^{-1} (grupos C=C). Também é observado um aumento da intensidade em 1732 cm^{-1} , referente a grupos C=O, e de 1156 a 1013 cm^{-1} no biomaterial. As bandas na região de 1460 a 1260 cm^{-1} do biossorvente são menores quando comparados com as bandas de PN. Esta mudança na superfície do material pode ser relacionada a dois mecanismos:

1) presença de radicais livres como NO^{\bullet} e HO^{\bullet} ^{168,169}, que reagem com as ligações duplas presentes no biomaterial via adição eletrofílica no material orgânico. Isto pode justificar a diminuição da banda em 1430 cm^{-1} e aumento das bandas entre 1156 a 1013 cm^{-1} , relacionados à ligação C-N¹⁷⁰.

2) Uma vez que o tratamento com plasma induz a formação de espécies oxidativas $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, $E^{\circ}= 1,68$ ^{171,172}, a funcionalização da superfície ocorre com a oxidação do grupo alcano em ácido carboxílico mostrando um aumento de intensidade da banda em 1732 cm^{-1} (grupo carboxílico), indicando que a fonte de plasma provoca a formação de grupos ácidos no material ligninocelulósico.

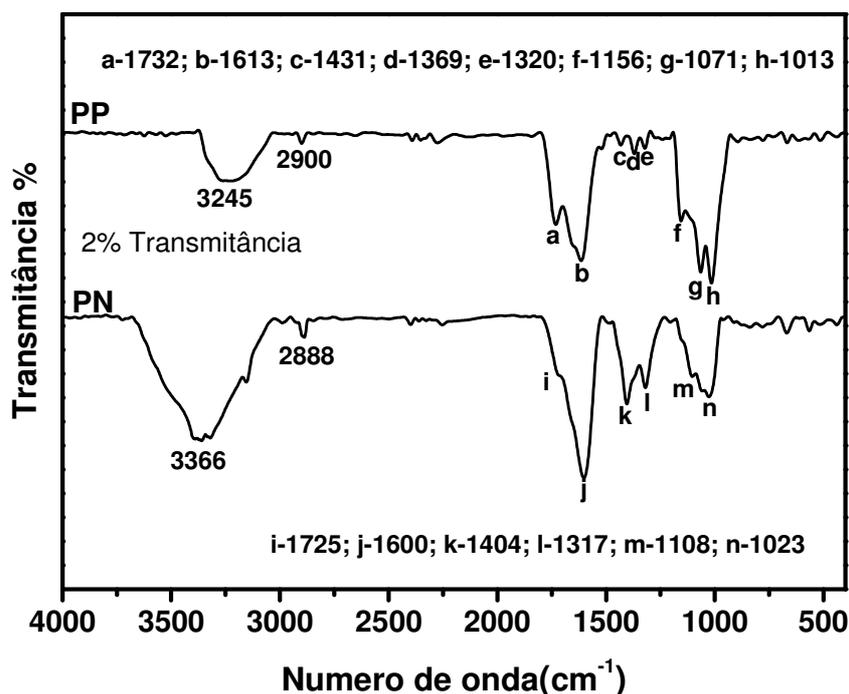


Figura 15. Espectros vibracionais de FTIR do PN e PP.

4.1.3) Estudos de Adsorção

Para fins de comparação, primeiramente foi realizado estudos da capacidade de biossorção de PN e PP com o corante VR-120. Após, os estudos comparativos de cinética e isothermas de equilíbrio foram empregados para os dois biossorbentes.

4.1.3.1) Efeito da Acidez na adsorção do corante

O pH da solução é um dos fatores determinantes para o processo adsorção de corantes^{11,27}. Esse efeito pode ser descrito com base na comparação entre o pH da solução e o ponto de carga zero (pH_{pzc}) da superfície do biossorvente. Quando o $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$, a carga na superfície do material torna-se positiva e o processo de adsorção é favorável para corantes aniônicos, tais como o VR-120¹⁷³. A escolha do melhor pH leva em conta a

variação do grau de ionização da molécula do corante e depende das propriedades de superfície de cada adsorvente.

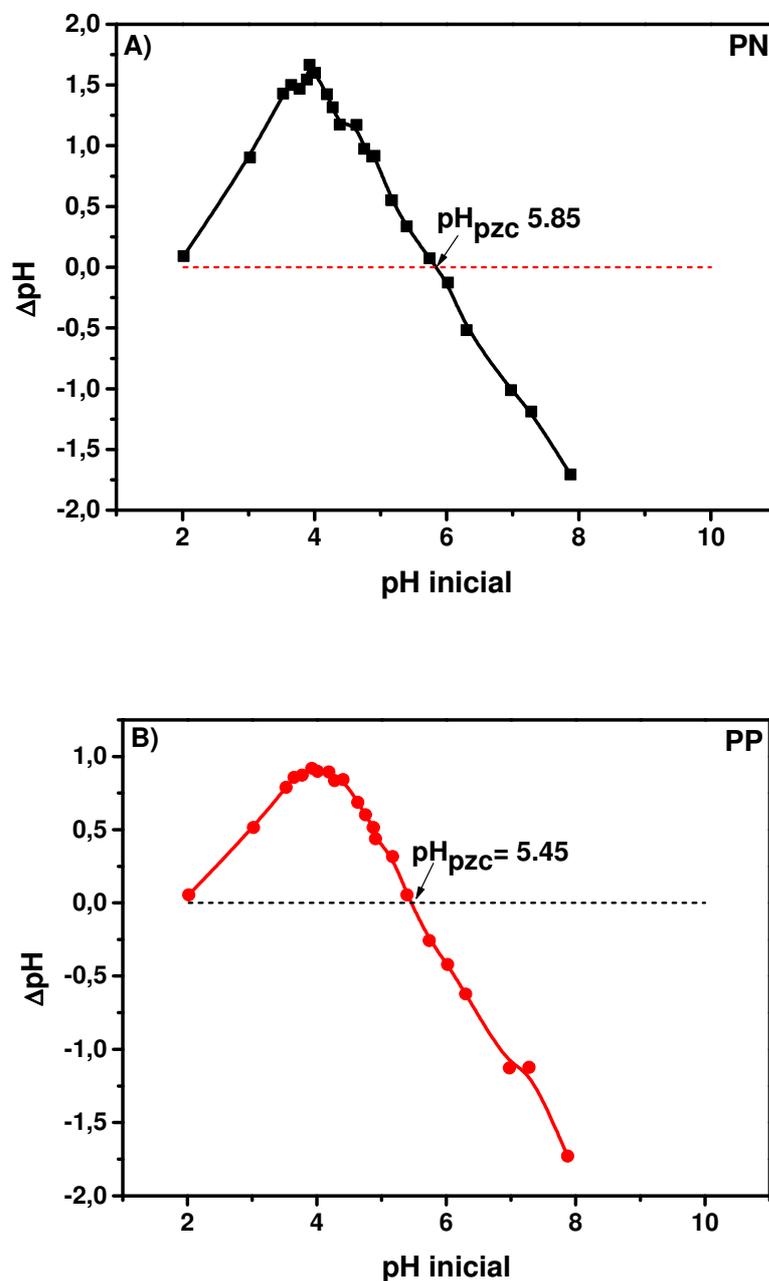


Figura 16. Ponto de carga zero para a) PN e b) PP.

Para PP, a interação eletrostática ocorre em $pH < 5,45$ e para PN em $pH < 5,85$. No entanto, para o menor valor de pH a partir do pH_{pzc} , mais positiva é

a superfície do bioissorvente (Figura 16). Este comportamento explica a alta capacidade de adsorção do corante VR-120 para ambos bioissorventes em pH 2,0 (Figura 17).

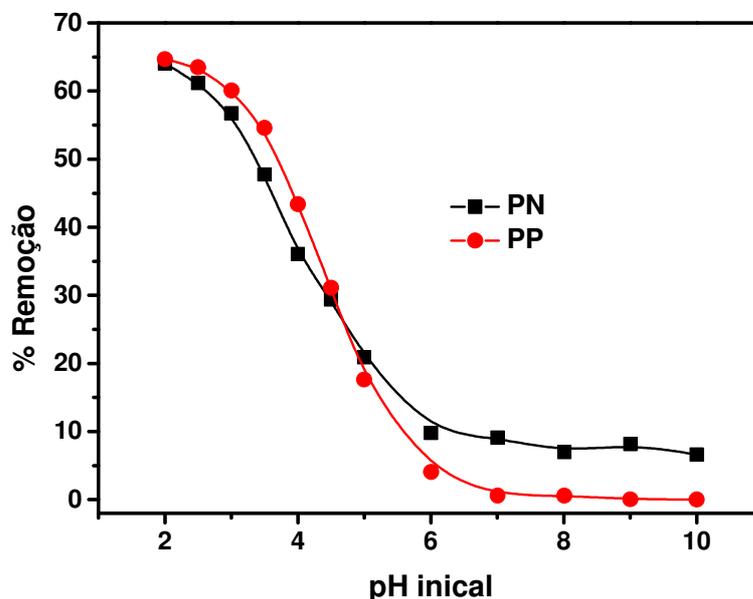


Figura 17. Efeito do pH na adsorção do corante VR-120 por PP e PN. Condições: C_0 50,0 mg L⁻¹, massa de bioissorvente de 50 mg, 298 K, tempo de contato de 24 horas.

Para o bioissorvente PN, a porcentagem de corante removido diminuiu pronunciadamente de 64,1% a pH 2,0 para 9,1% a pH 7,0. Para o bioissorvente PP a porcentagem de remoção de VR-120 diminuiu de 64,7% a pH 2,0 a menos de 0,65%, a pH 7,0.

4.1.3.2) Efeito do tamanho de partícula sobre a adsorção

O tamanho da partícula do bioissorvente deve ser considerado no processo de adsorção, desta forma foi feito a análise do tamanho de partícula de bioissorventes PN e PP sobre a adsorção do corante VR-120. Espera-se que o menor tamanho de partícula renderia maior área de superfície e como consequência^{174,175}, maior capacidade de adsorção (q). Para partículas de tamanhos inferiores a 106 μm (106-90, 90-75, 75-63, e 63-53 μm) (Figura

18a), os valores da quantidade adsorvida do corante por grama de ambos os biossorventes manteve-se constante e foi maior quando comparado com tamanhos de partículas maiores (> 300, 300-250, 250-180, 150-125, e 125-106 μm) (Figura 18b). Portanto, os estudos de cinética e isoterma foram realizados utilizando tamanho de partículas <106 μm para PN e PP.

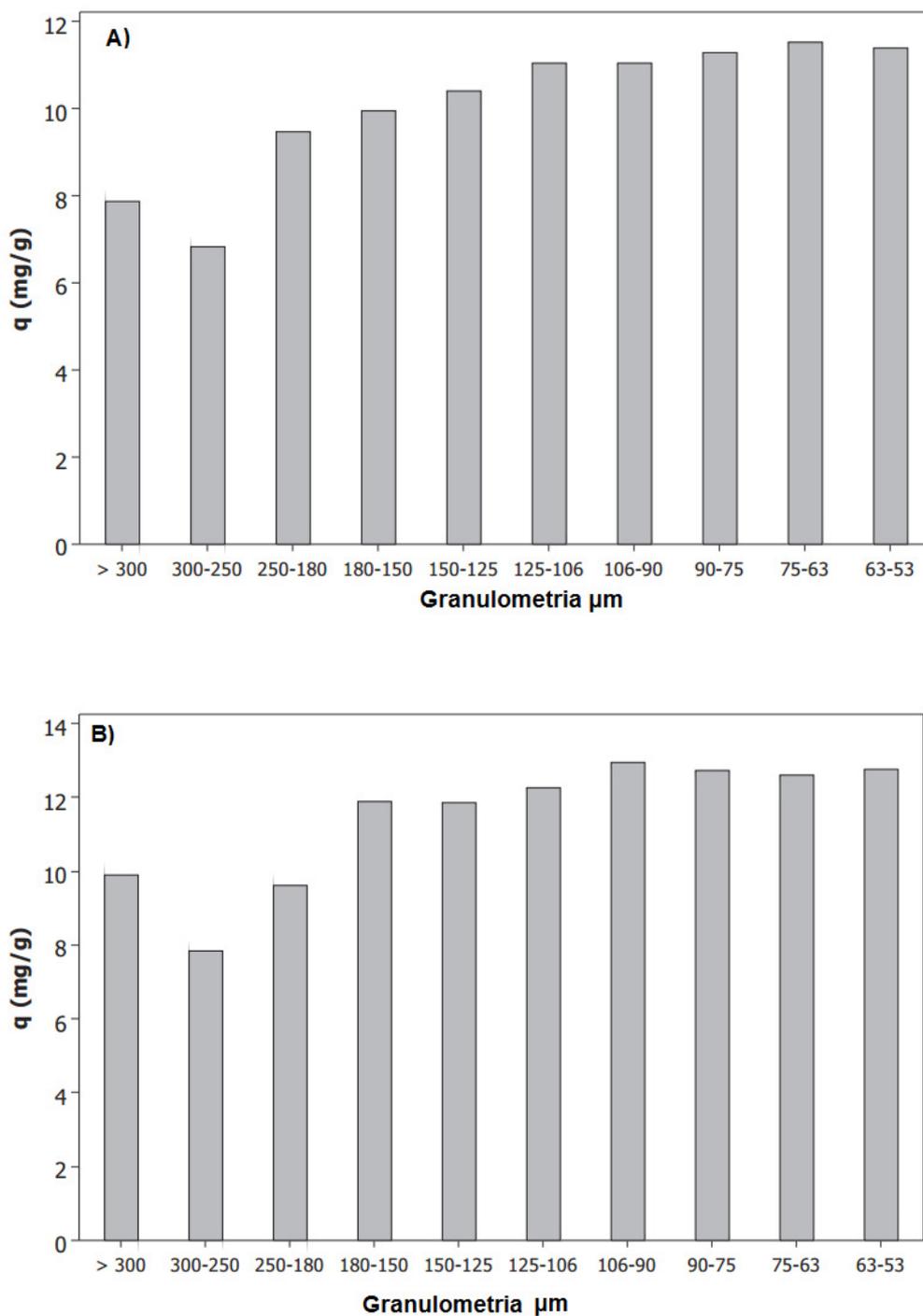


Figura 18. Análise granulométrica dos biossorventes a) PN e b) PP.

4.1.4) Estudo de Cinética de Adsorção

Para descrever o mecanismo de adsorção dos corantes os modelos cinéticos de ordem geral⁸⁴, pseudo-primeira ordem^{76,75} e pseudo-segunda

ordem⁸⁶ foram utilizados realizando os ajustes não lineares em condição de não equilíbrio, como mostra a Figura 19.

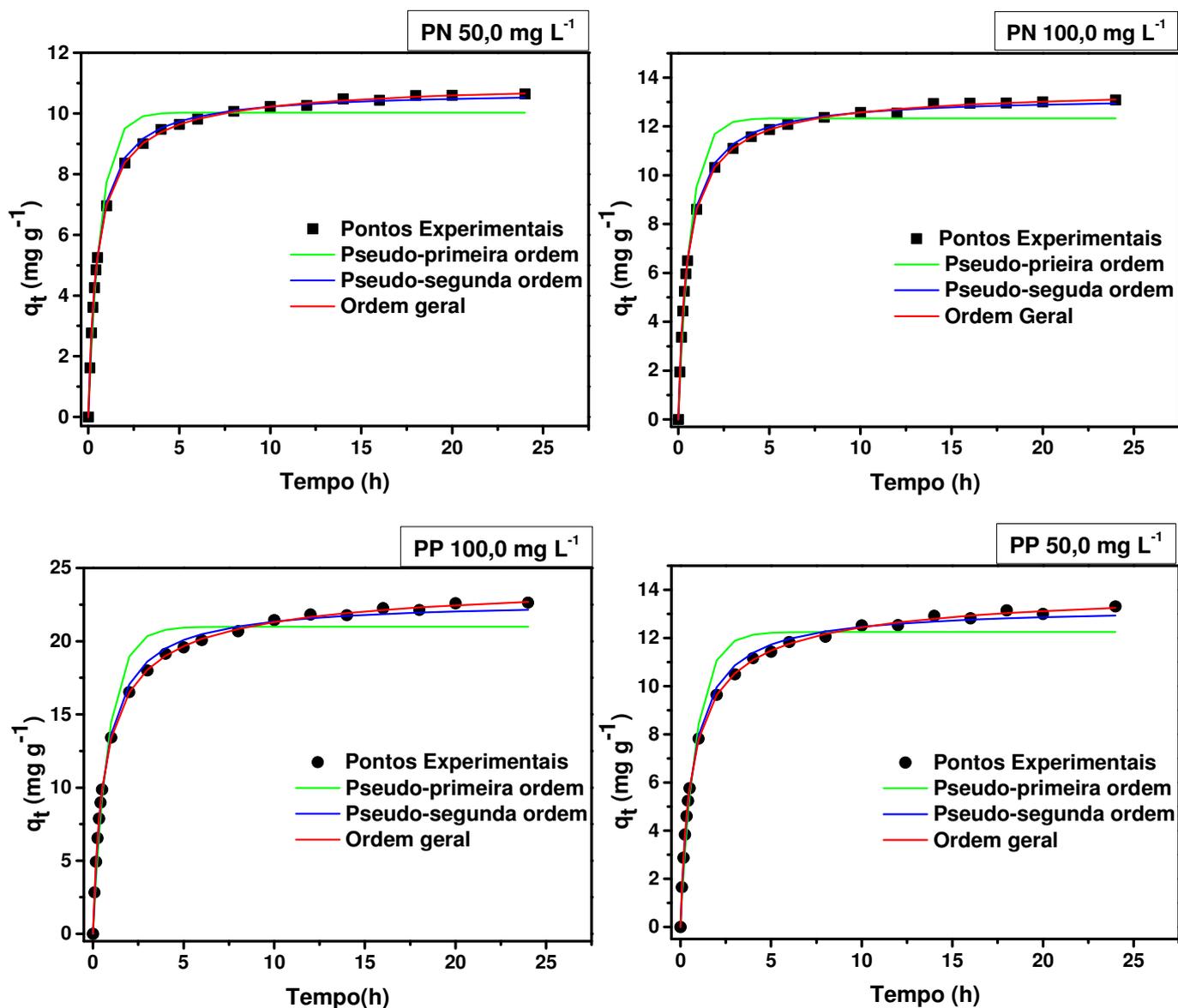


Figura 19. Curvas de cinética de adsorção do corante VR-120 com os biossorventes PN e PP. Condições: C_0 50,0 e 100,0 mg L^{-1} , pH 2,0, massa de biossorvente de 50,0 mg a 298 K.

Tabela 7. Parâmetros cinéticos de adsorção para remoção do corante VR-120 usando os bioissorventes PN e PP. Condições: C_0 50,0 e 100,0 mg L⁻¹, pH 2,0, massa de bioissorvente 50,0 mg a 298 K.

Modelo	PN		PP	
Pseudo-Primeira	50,0 mg L ⁻¹	100,0 mg L ⁻¹	50,0 mg L ⁻¹	100,0 mg L ⁻¹
Ordem				
k_1 (h ⁻¹)	1,474	1,480	1,170	1,171
q_e (mg g ⁻¹)	10,03	12,33	12,26	20,98
h_0 (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	14,78	18,25	14,34	24,56
R^2_{adj}	0,9747	0,9755	0,9679	0,9682
F_{error} (%)	10,63	10,18	12,70	12,64
<hr/>				
Pseudo-Segunda				
Ordem				
k_2 (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	0,1797	0,1465	0,1123	0,06557
q_e (mg g ⁻¹)	10,75	13,22	13,30	22,77
h_0 (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	20,77	25,60	19,86	33,99
R^2_{adj}	0,9991	0,9991	0,9973	0,9974
F_{error} (%)	2,526	2,011	4,017	3,972
<hr/>				
Ordem Geral				
k_N [h ⁻¹ (g mg ⁻¹) ⁿ⁻¹]	0,07854	0,06401	0,01531	0,006330
q_e (mg g ⁻¹)	11,16	13,68	14,54	24,84
N	2,353	2,325	2,742	2,726
h_0 (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	22,90	28,02	23,58	40,21
R^2_{adj}	0,9999	0,9999	0,9997	0,9998
F_{error} (%)	0,6478	0,4227	0,6179	0,5058
<hr/>				
Intrapartícula				
k_{id} (mg g ⁻¹ h ^{-0,5})*	1,393	1,687	2,088	3,424
R^2	0,9959	0,9937	0,9987	0,9930

De acordo com a Tabela 7, o modelo de ordem geral foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais apresentando R^2_{adj} mais próximo de 1 para os dois bioissorventes. Para PN o R^2_{adj} foi de 0,9999 (50,0 e 100,0 mg L⁻¹) e para PP foi de 0,9997 (50,0 mg L⁻¹) e 0,9998 (100,0 mg L⁻¹). O modelo cinético de ordem geral expressa que o fim de um processo de adsorção deve seguir a mesma lógica que em uma reação química, onde a ordem de reação é medida experimentalmente⁶².

No entanto, para comparar as equações não lineares com diferentes números de parâmetros ajustados, foi necessário utilizar o cálculo de F_{error} de cada modelo e dividir este pelo valor mínimo de F_{error} (razão F_{error}), para obter a maior confiabilidade dos resultados¹⁷⁶. Quanto o menor valor de F_{error} do ajuste, menor será diferença entre de q_t calculado e o q_e obtido experimentalmente. O modelo cinético de pseudo-primeira ordem apresentou valores de F_{error} para PN variando de 16,4 a 23,96 (PN) e de 20,55 a 24,99 (PP) vezes superiores ao modelo de ordem geral. Além disso, para o modelo de pseudo-segunda ordem os valores de F_{error} variaram de 3,8 a 4,7 (PN) e 6,5 a 7,85 (PP) vezes maior que o modelo de ordem geral.

Pela dificuldade de comparar diferentes modelos cinéticos com diferentes parâmetros e, pela equação de ordem geral possuir diferentes ordens (n) quando há diferentes concentrações de adsorvato, a taxa inicial de sorção h_0 foi aplicada para todos os modelos. Esses valores mostram que a cinética de adsorção com o bioissorvente PP é mais rápida que a do bioissorvente PN.

Cinéticas de adsorção são normalmente controladas por diferentes mecanismos, geralmente de difusão. A confirmação de um mecanismo de difusão deve ser obtida através da análise do efeito das variáveis do sistema. Uma vez que mecanismo de difusão intrapartícula é derivado da lei de Fick, a teoria assume que a difusão do filme líquido que cerca o adsorvente é desprezível e a difusão intrapartícula é a única taxa que controla as etapas do processo de adsorção¹⁷⁷. Fazendo o gráfico q_t versus $t^{1/2}$ obtêm-se a representação do processo de difusão com várias retas lineares, sugerindo que a adsorção possui 3 etapas (Figura 20):

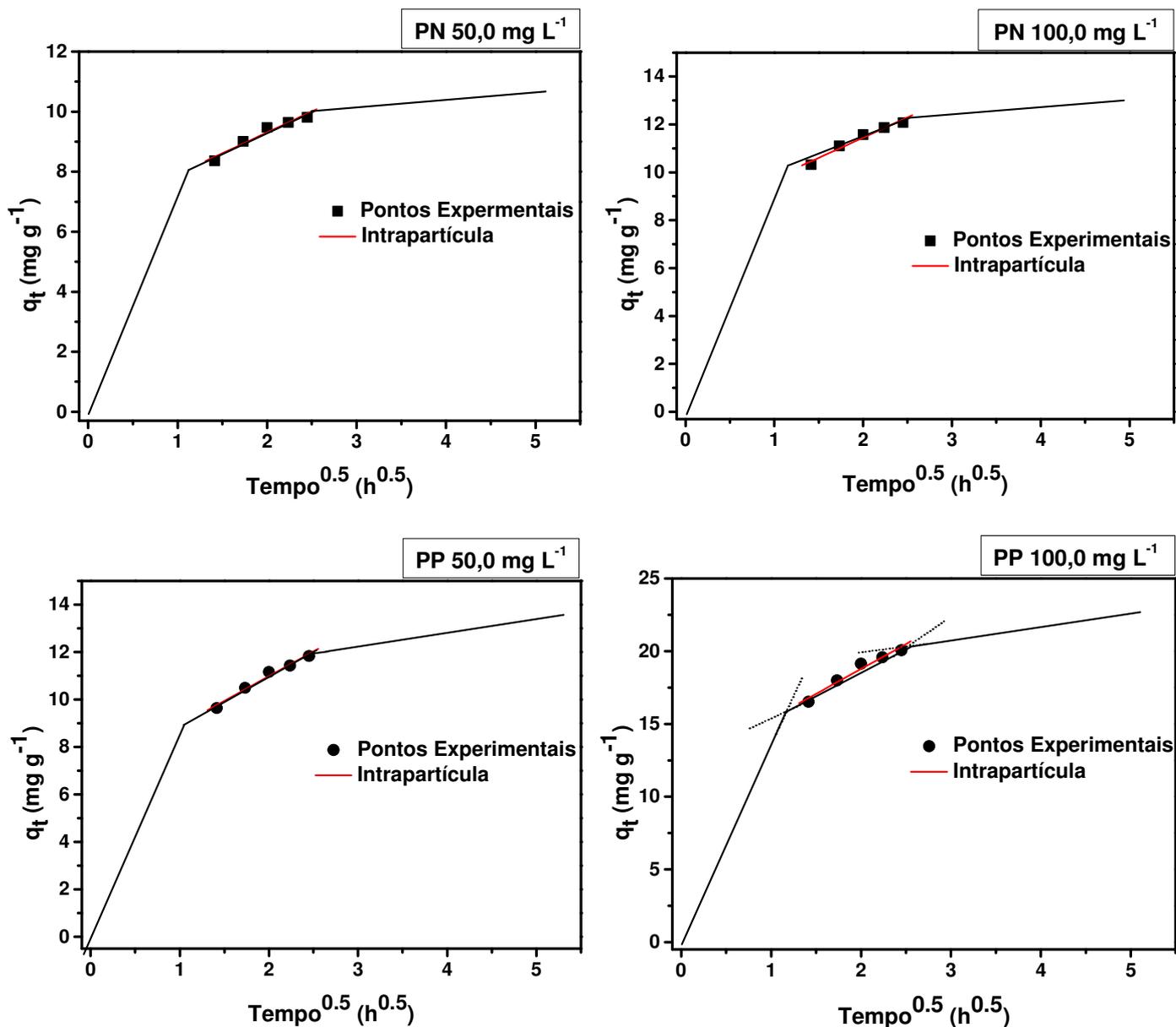


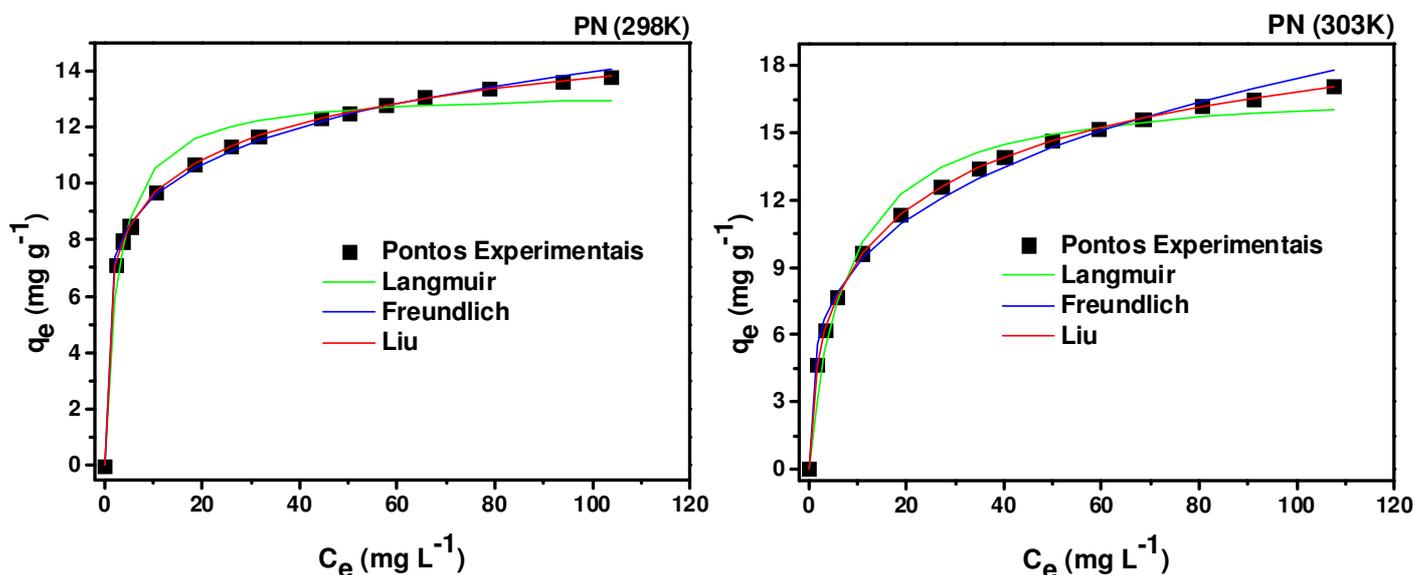
Figura 20. Gráfico do modelo Intrapartícula para PN e PP. Condições: C_o 50,0 e 100,0 mg L^{-1} , pH 2,0, massa de biossorbente de 50,0 mg a 298 K.

Na Figura 20, observa-se a aplicação do modelo de Intrapartícula aos dados obtidos na adsorção do corante VR-120 apresentando valores de R^2 de 0,9959 a 0,9937 para PN e 0,9987 a 0,9930 para PP, indicando uma boa correlação entre q_t e $t^{1/2}$. Para ambos os biossorbentes, os gráficos apresentaram multilinearidade em toda a faixa de tempo, sugerindo que o processo de adsorção ocorre em três etapas para o corante VR-120. Desta

forma, a primeira etapa representa a adsorção de superfície externa, com transferência de massa em que o corante VR-120 é adsorvido rapidamente na superfície dos bioadsorventes. Para PN, após 130 minutos, a velocidade da adsorção diminui, resultando na segunda fase, que se estende até 6 horas. Já para PP, após 2 horas, a velocidade de adsorção diminui e se estende também até 6 horas. Esta segunda etapa refere-se à difusão das moléculas nos sítios de adsorção mais internos do adsorvente, que é a etapa determinante da taxa de adsorção. Depois de 6 horas, observa-se o equilíbrio onde a difusão Intrapartícula começa a reduzir devido à baixa concentração de corantes na solução assim como uma menor quantidade de sítios para adsorção.

4.1.5) Estudos de Equilíbrio e Mecanismo de Adsorção do Corante VR-120

A partir dos dados experimentais, foi possível obter as isotermas de adsorção q_e (mg g^{-1}) versus C_e (mg L^{-1}), nas temperaturas de 298 a 323 K utilizando os modelos de Langmuir⁷¹, Freundlich⁷² e Liu^{75,76} (Figuras 21 e 22, Tabelas 8 e 9).



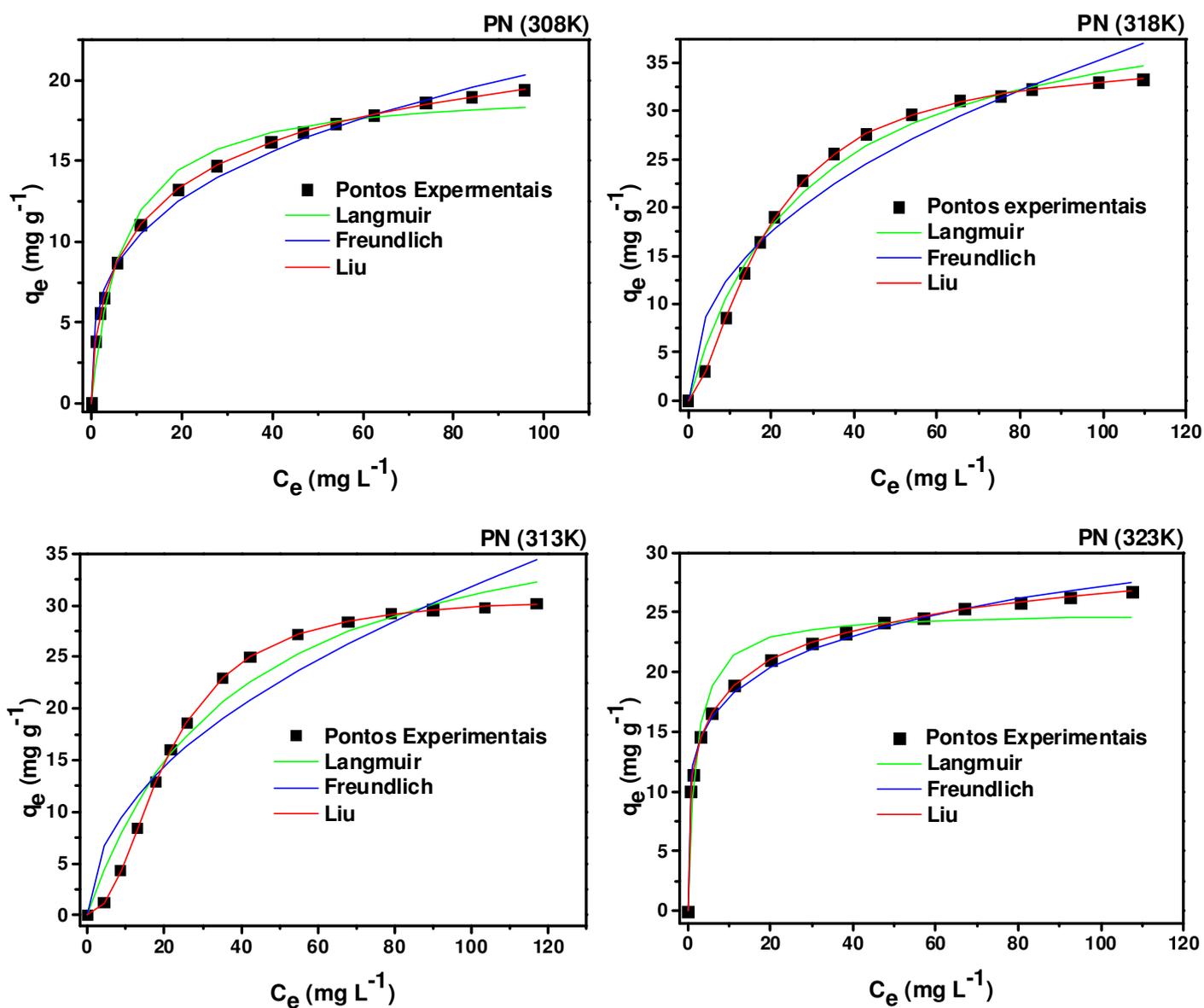
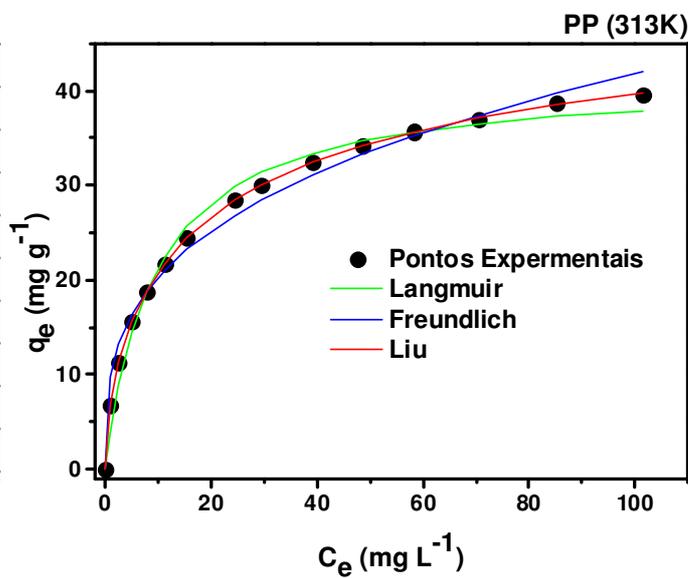
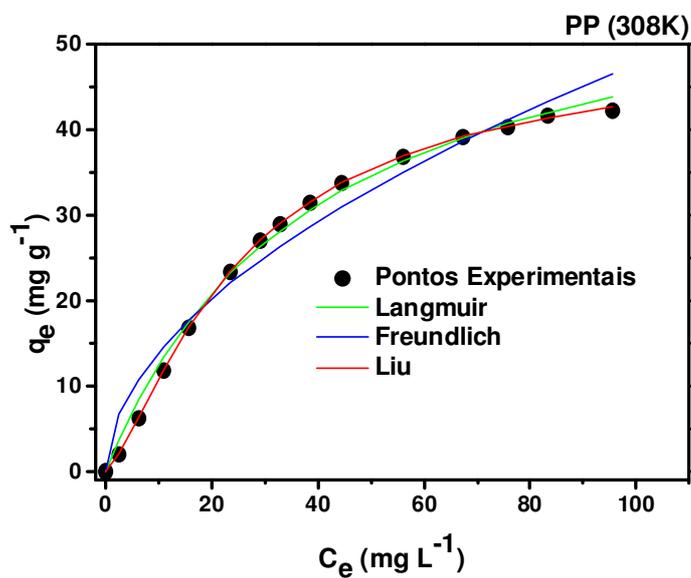
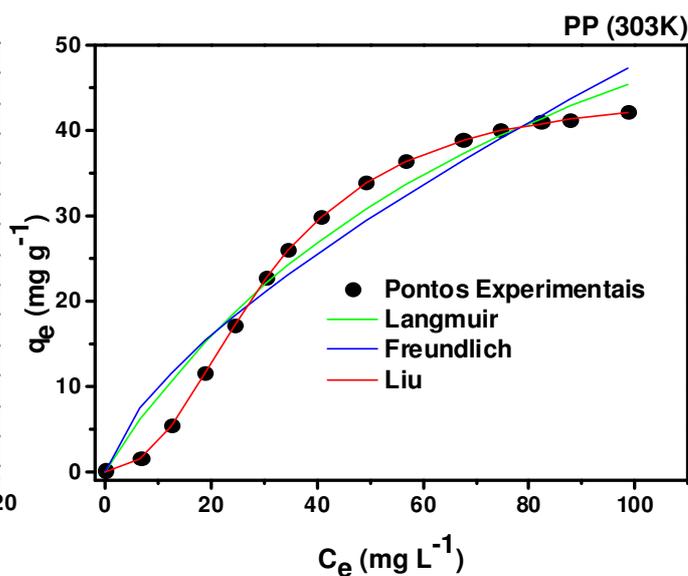
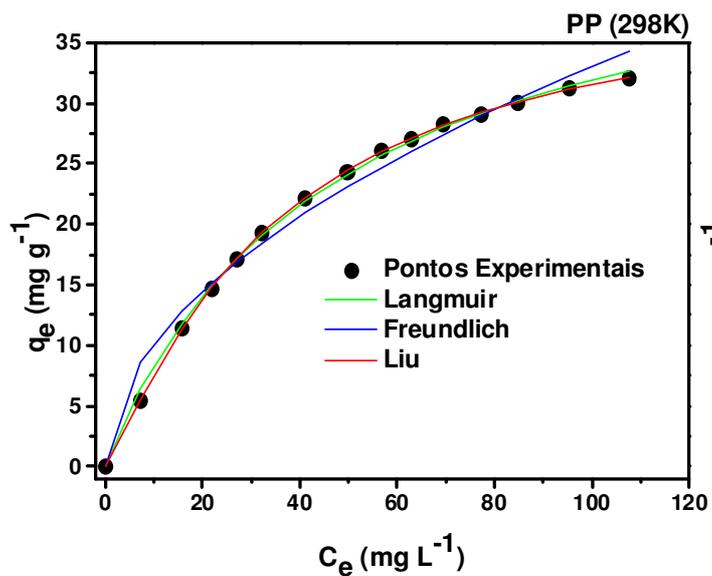


Figura 21. Isotermas de adsorção para a remoção de VR-120 a temperatura de 298 a 323K para PN. Condições: C_0 10,0 a 250,0 mg L^{-1} , pH 2,0, massa de biossorbente de 50,0 mg e tempo de contato de 10 horas.

Tabela 8. Parâmetros de isoterma de adsorção para o corante VR-120 utilizando PN como biossorbente. Condições: C_0 10,0 a 250,0 mg L⁻¹, pH 2,0, massa de biossorbente de 50,0 mg e tempo de contato de 10 horas.

Modelo	Temperatura					
	298 K	303 K	308 K	313 K	318 K	323 K
Langmuir						
Q_{\max} (mg g ⁻¹)	13,29	17,19	19,68	42,57	43,51	25,07
K_L (L mg ⁻¹)	0,3702	0,1322	0,1433	0,02671	0,03587	0,5351
R^2_{adj}	0,9677	0,9764	0,9791	0,9652	0,9877	0,9422
F_{error} (%)	6,708	11,13	14,30	79,09	23,40	12,66
Freudlich						
K_F (mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/n_F})						
^{1/n_F}	6,483	4,824	5,142	3,276	4,720	11,85
n_F	6,000	3,588	3,323	2,026	2,283	5,540
R^2_{adj}	0,9981	0,9913	0,9896	0,9053	0,9365	0,9946
F_{error} (%)	1,606	6,538	9,497	134,4	52,59	3,817
Liu						
Q_{\max} (mg g ⁻¹)	23,46	25,46	28,25	31,06	35,63	40,94
K_g (L mg ⁻¹)	0,03098	0,03557	0,04212	0,04736	0,05256	0,05823
n_L	0,3103	0,5296	0,5629	2,038	1,534	0,34897
R^2_{adj}	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999
F_{error} (%)	0,1790	0,1904	0,2058	0,4055	0,2210	0,2789



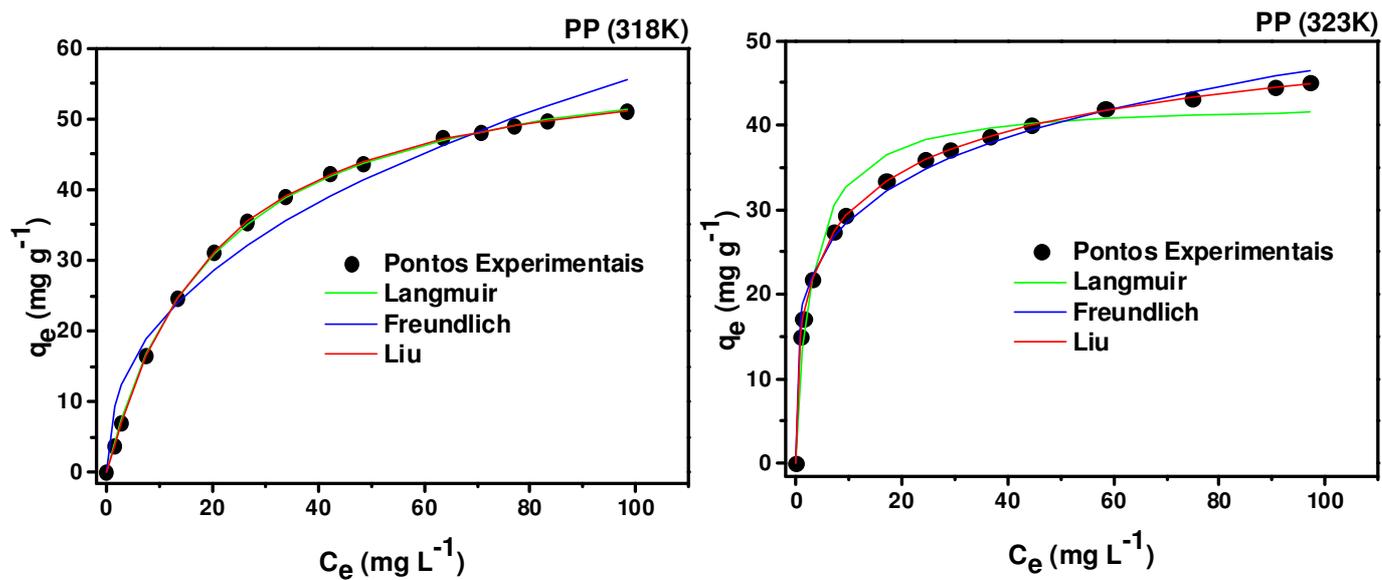


Figura 22. Isothermas de adsorção para a remoção de VR-120 a temperatura de 298 a 323K para PP. Condições: C₀ 10,0 a 250,0 mg L⁻¹, pH 2,0, massa de biossorvente de 50,0 mg e tempo de contato de 10 horas.

Tabela 9. Parâmetros de isoterma de adsorção para o corante VR-120 utilizando PP como bioissorvente. Condições: C_0 10,0 a 250,0 mg L⁻¹, pH 2,0, massa de bioissorvente de 50,0 mg e tempo de contato de 10 horas.

Modelo	Temperatura (K)					
	298 K	303 K	308 K	313 K	318 K	323 K
Langmuir						
Q_{max} (mg g ⁻¹)	46,77	85,35	61,68	41,36	62,10	42,70
K_L (L mg ⁻¹)	0,02146	0,01145	0,02549	0,1070	0,04915	0,3546
R^2_{adj}	0,9985	0,9642	0,9945	0,9855	0,9997	0,9514
F_{error} (%)	4,601	95,34	24,50	13,88	3,921	12,99
Freudlich						
K_F (mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/n_F})						
^{1/n_F}	3,109	2,045	4,107	9,859	8,042	17,73
n_F	1,948	1,462	1,880	3,191	2,373	4,747
R^2_{adj}	0,9790	0,9366	0,9628	0,9849	0,9660	0,9912
F_{error} (%)	16,67	123,7	67,46	13,55	48,52	5,492
Liu						
Q_{max} (mg g ⁻¹)	40,72	44,96	49,70	54,61	60,02	65,63
K_g (L mg ⁻¹)	0,02842	0,03322	0,03911	0,04662	0,05301	0,06514
n_L	1,184	2,268	1,351	0,63079	1,063	0,42145
R^2_{adj}	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999
F_{error} (%)	0,5657	0,2036	0,3106	0,2907	0,3118	0,2383

De acordo com resultados de isoterma, o modelo Liu é o que melhor se ajusta com valores de R^2_{adj} com os dados experimentais. Para ambos bioissorventes utilizados na adsorção de VR-120, o valor de R^2_{adj} foi de 0,9999 em todas as temperaturas testadas. Baseado no F_{error} , a isoterma de Freundlich apresentou valores que variam de 23,04 a 607,5 (PP) e de 8,97 a 331,44 (PN) vezes maiores em relação ao modelo de Liu. O modelo de isoterma de Langmuir apresentou F_{error} de 8,13 a 468,27 e 37,47 a 195,04 vezes maior que

o modelo de Liu para PP e PN, respectivamente. Estes valores indicam claramente que o modelo de isoterma de Liu explica melhor o equilíbrio da adsorção do corante VR-120 sobre os adsorventes PN e PP no intervalo de temperatura de 298 a 323 K.

Os resultados de $Q_{m\acute{a}x}$ para a adsorção de VR-120 foram de 40,94 e 65,63 mg g⁻¹, usando PN e PP como o biossorventes, respectivamente, a 323 K. A capacidade máxima de adsorção ($Q_{m\acute{a}x}$) do corante RR-120 adsorvido pelo biossorvente foi PP (60,3 mg g⁻¹) foi 76,6% maior quando comparado com o biossorvente PN.

O modelo de isoterma de Langmuir baseia-se no fato que os adsorvatos são quimicamente adsorvidos em um número fixo de locais bem definidos, que cada sítio só pode conter uma espécie de adsorção energeticamente equivalente e não há interações entre as espécies de adsorção. O modelo de Freundlich assume que a concentração do adsorvato na superfície do adsorvente aumenta com a concentração de adsorvido. Teoricamente, de acordo com a expressão, uma quantidade infinita de adsorção pode ocorrer⁷². O modelo de isoterma de Liu⁷⁵ é uma combinação dos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich sendo que a suposição de monocamada de modelo de Langmuir é descartada e suposição de adsorção infinita que se origina a partir do modelo de Freundlich também é descartada. O modelo de Liu prevê que os locais ativos do adsorvente não pode apresentar a mesma energia. Portanto, o adsorvente pode apresentar sítios ativos preferidos pelas moléculas de adsorvato⁷⁵. No entanto, a saturação dos locais ativos deve ocorrer ao contrário o modelo de Freundlich.

As principais reações observadas em um material aquoso exposto ao plasma de ar úmido são os efeitos de acidificação e oxidação fortes que agem na superfície do material alvo. Eles são interpretados como uma consequência direta da formação de radicais OH[•] e NO[•], as principais espécies reativas identificadas e quantificadas na pluma de plasma por estudos de espectrometria^{168,169}. Tendo em vista que os biossorventes apresentados neste estudo têm diferentes grupos funcionais é de esperar que os locais ativos do adsorvente não possuam a mesma energia.

4.1.6) Estudos termodinâmicos

O valor da variação da energia livre de Gibbs (ΔG°) foi calculado de acordo com a equação 14. Os resultados estão mostrados na Tabela 10. A magnitude de entalpia caracterizou o processo de adsorção como adsorção física para ambos os biossorbentes. Este processo mostrou que a interação ocorre principalmente por ligações de hidrogênio que é geralmente inferior a 25 kJ mol. Os valores positivos de ΔH° de 20,36 kJ mol⁻¹ para PN e 26,16 kJ mol⁻¹ para PP indica que adsorção de VR-120 é um processo endotérmico. Os valores positivos de ΔS° de 157,6 J K⁻¹ mol⁻¹ (PN) e 176,1 J K⁻¹ mol⁻¹ (PP) sugerem o aumento da aleatoriedade da interface sólido-líquido durante processo de adsorção. Os valores de R² do ajuste linear foram de pelo menos, 0,99, indicando que os valores de entalpia e entropia calculada para ambas as biossorbentes são confiáveis. Quando a temperatura aumenta de 25 a 50°C, ΔG muda de -26,58 a -30,50 para PN e de -26,36 a -30,80 para PP, sugerindo que o sistema é mais espontâneo a temperaturas mais altas.

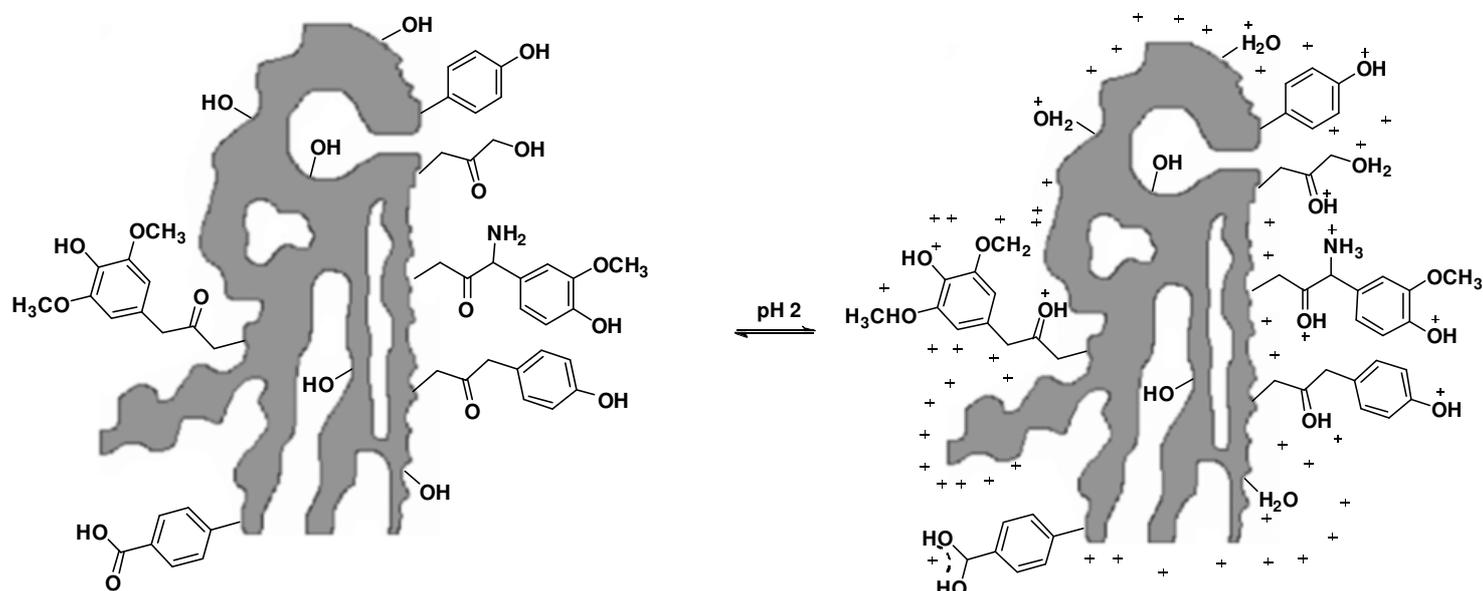
Tabela 10. Parâmetros termodinâmicos de adsorção do corante VR-120 com PP e PN.

Parâmetros	Temperatura (K)					
	298	303	308	313	318	323
PN						
K _g (L mol ⁻¹)	4,554.10 ⁴	5,229.10 ⁴	6,192.10 ⁴	6,962.10 ⁴	7,726.10 ⁴	8,560.10 ⁴
ΔG (kJ mol ⁻¹)	-26,58	-27,37	-28,25	-29,02	-29,76	-30,50
ΔH° (kJ mol ⁻¹)	20,36	-	-	-	-	-
ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	157,6	-	-	-	-	-
R ²	0,9942	-	-	-	-	-
JP						
K _g (L mol ⁻¹)	4,178.10 ⁴	4,883.10 ⁴	5,749.10 ⁴	6,853.10 ⁴	7,792.10 ⁴	9,575.10 ⁴
ΔG (kJ mol ⁻¹)	-26,36	-27,20	-28,06	-28,98	-29,78	-30,80
ΔH° (kJ mol ⁻¹)	26,16	-	-	-	-	-
ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	176,1	-	-	-	-	-
R ²	0,9964	-	-	-	-	-

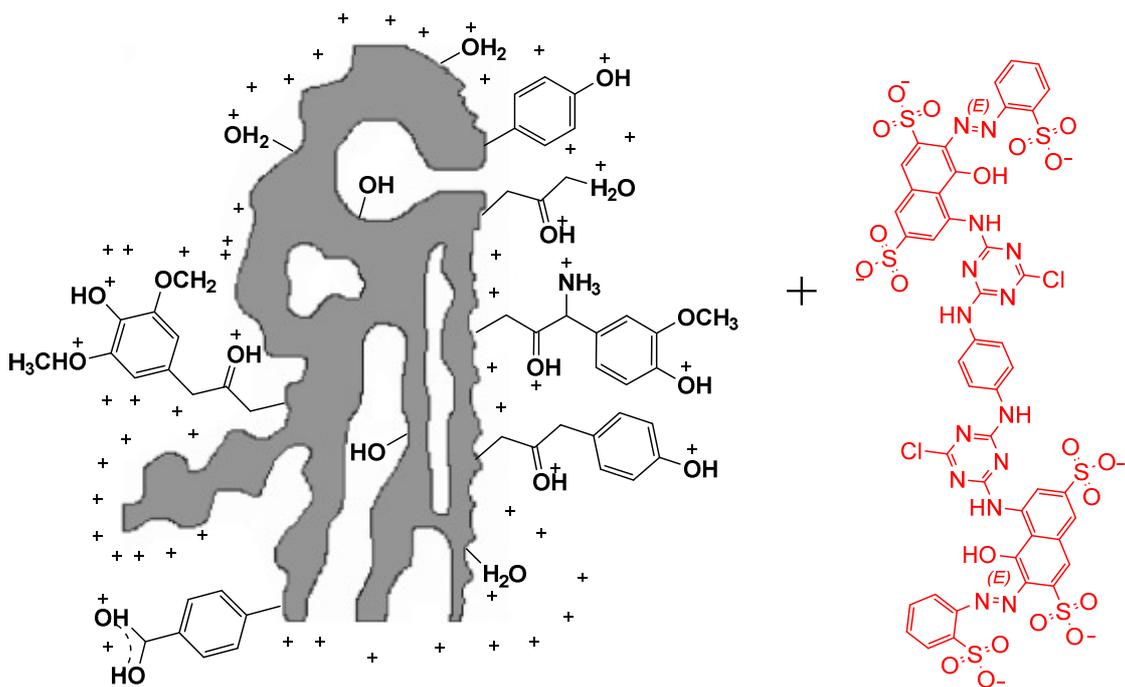
4.1.7) Mecanismo de Adsorção do Corante VR-120

O mecanismo proposto para a adsorção de VR-120 em PN e PP são mostrados na Figura 23. No primeiro passo, os biossorventes estão em uma solução aquosa em $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ ($\text{pH} 2,0$), de modo que os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente ($-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$; Figura 23) são protonados. Este passo é rápido. Em um segundo momento, ocorre a migração do corante a partir do interior da solução para a superfície do biossorvente. Esta ocorre através da atração eletrostática dos grupos carregados negativamente do corante pela superfície carregada positivamente dos biossorventes a $\text{pH} 2,0$. A terceira etapa é a etapa lenta e determinante do processo de adsorção. Esta envolve a adsorção do adsorvato no sítio ativo da superfície do biossorvente seguida pela difusão intrapartícula do corante no interior dos poros.

1º Passo



2º Passo



3º Passo

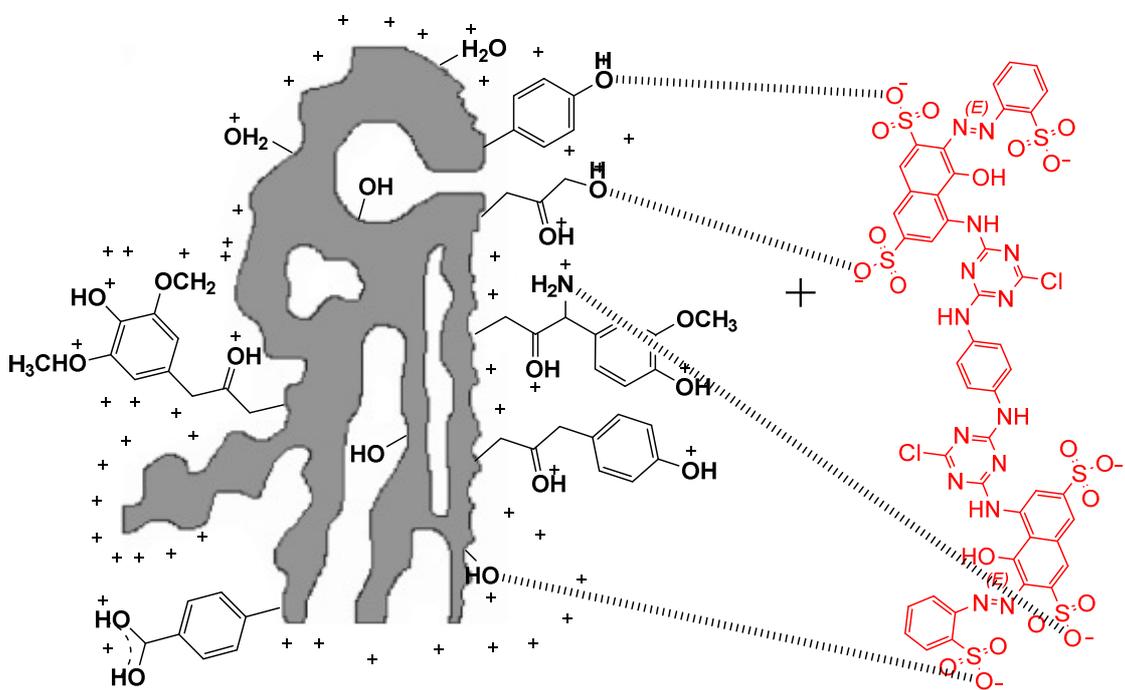


Figura 23. Mecanismo de adsorção do corante VR-120 por PP.

4.1.8) Tratamento do Efluente sintético utilizando PN e PP

Para avaliar a eficiência dos adsorventes na remoção de efluentes têxteis, foram preparadas soluções sintéticas com diferentes concentrações de corantes maiores que as descritas na literatura¹⁵⁸, e seus auxiliares químicos, nas condições descritas na seção 3.2.2. Os espectros de UV-VIS para os dois efluentes antes e depois da adsorção com PN e PP estão representados na Figura 24. As bandas de absorção foram registradas entre 300 a 800 nm a fim de verificar e controlar o percentual de corante removido pelos adsorventes.

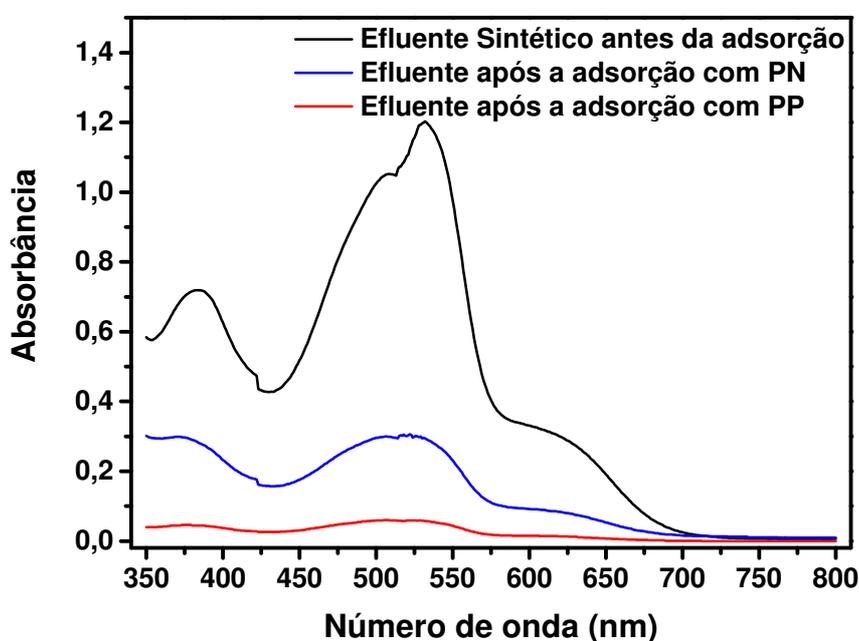


Figura 24. Espectro de absorção molecular UV-VIS das soluções sintéticas antes e depois do tratamento com PN e PP. Condições: pH 2,0, massa de biossorvente de 50,0 mg, 298 K e tempo de contato de 24h.

A casca de pinhão *in natura* (PN) mostra baixa capacidade de biossorção e baixo desempenho para remoção de corantes de efluentes industriais (Figura 24), quando comparado com o biomaterial tratado com plasma (PP). A baixa capacidade de biossorção de PN pode estar relacionada com sua estrutura fibrosa e compacta, baixa área superficial específica e baixo volume e diâmetro médio dos poros, como já relatado na literatura¹⁷⁸. Por outro

lado, o biomaterial PP foi eficiente na remoção dos corantes presentes no efluente simulado. De acordo os resultados apresentado na Figura 24 é possível inferir que o bioissorvente PP apresenta boa eficiência no tratamento de efluentes de águas residuais.

4.1.9) Experimentos de Dessorção do corante VR-120

Um ponto relevante nos estudos de dessorção é a possibilidade de recuperado e reutilização do bioissorvente. Estes estudos ajudam a elucidar a natureza do processo de adsorção, que envolve diversas forças de interação atrativas, como forças de van der Waals, ligações de hidrogênio, ligações covalentes e iônicas. Dependendo do corante utilizado e dos sítios disponíveis para a adsorção no material, uma ou mais forças irão atuar no processo de adsorção¹⁷⁹.

A dessorção pode ser realizada através de troca de prótons usando ácidos, agentes quelantes (EDTA), troca iônica (NaCl, CaCl₂) ou por solventes orgânicos^{180,181}. Um eluente eficiente é aquele que desorve o corante completamente sem deterioração da biomassa. As soluções e concentrações dos eluentes estão descritas na Tabela 11.

Tabela 11. Estudo de dessorção dos biossorventes PP e PN carregados com o corante VR-120. Condições para a biossorção: C_0 50,0 mg L⁻¹, pH 2,0, massa de biossorvente de 50,0 mg, 298 K e tempo de contato de 1 hora.

C/ mol L ⁻¹ Eluente	% Dessorção	
	PN	PP
0,05 mol L ⁻¹ NaCl (solução aquosa)	17,80	18,03
0,1 mol L ⁻¹ NaCl (solução aquosa)	11,12	13,60
0,2 mol L ⁻¹ NaCl (solução aquosa)	7,57	10,74
0,3 mol L ⁻¹ NaCl (solução aquosa)	5,49	6,97
0,4 mol L ⁻¹ NaCl (solução aquosa)	3,56	5,40
0,5 mol L ⁻¹ NaCl (solução aquosa)	2,84	4,03
10% Acetona + 90% água	45,49	46,90
20% Acetona + 80% água	48,19	55,15
30% Acetona + 70% água	66,05	68,16
40% Acetona + 60% água	66,46	67,90
50% Acetona + 50% água	63,45	69,57
10 % Acetona + 90% 0,050 mol L ⁻¹ NaCl	49,83	52,30
20 % Acetona + 80% 0,050 mol L ⁻¹ NaCl	73,62	69,26
30 % Acetona + 70% 0,050 mol L ⁻¹ NaCl	73,14	75,10
40 % Acetona + 60% 0,050 mol L ⁻¹ NaCl	88,81	92,04
50 % Acetona + 50% 0,050 mol L ⁻¹ NaCl	90,38	95,79

Para ambos os biossorventes PP e PN a solução de acetona a 50% + 50% de 0,050 mol L⁻¹ de NaCl dessorveu pelo menos 90,38% do corante VR-120. Já quando solução aquosa de NaCl em diferentes concentrações foi utilizada, a regeneração dos biossorventes ocorreu com menor eficiência (recuperações < 18%). O tempo de dessorção foi definido em apenas 1 hora, para verificar a viabilidade econômica da regeneração dos materiais PP e PN. Ciclos de adsorção/dessorção foram realizadas, e após 4 ciclos, a eficiência de remoção de corante VR-120 foi reduzida por cerca de 7,3%. Portanto, o uso de PN e PP adsorventes para adsorção VR-120 corante poderia ser economicamente viável, uma vez que permite a sua regeneração.

4.2) NANOTUBOS DE CARBONO E CARVÃO ATIVO

4.2.1) Caracterização dos adsorventes

As propriedades textuais do NTCPM e CA estão representadas na Tabela 12.

Tabela 12. Propriedades textuais dos adsorventes NTCPM e CA.

Adsorventes	Área de Superfície (m ² g ⁻¹)	Volume Total de poros (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro médio de poros (nm)
NTCPM	180,9	0,345	7,62
CA	728,7	0,641	3,52

De acordo com a tabela, destaca-se a maior área de superfície e de volume total de poros para o carvão ativado quando comparado aos NTCPM. Por outro lado, os resultados de tamanho médio dos poros de NTCPM são relativamente maiores que o CA, que pode ser atribuído ao agregado de poros pelo emaranhado de tubos de NTCPM individuais que são aderidos um no outro por forças de atração de van der Waals¹⁸². Devido ao maior tamanho dos poros, as moléculas de corante podem se difundir da superfície para o interior dos mesoporos dos NTCPM^{131,133}. Esse comportamento ocorre pela estrutura em escala atômica dos nanotubos ser mais definida e uniforme e que se diferem, muitas vezes, de outros materiais carbonados^{131,133}. De acordo com a Figura 25, o corante AD-53 apresenta extensão máxima de diagonal 21,96 Å (2,19 nm).

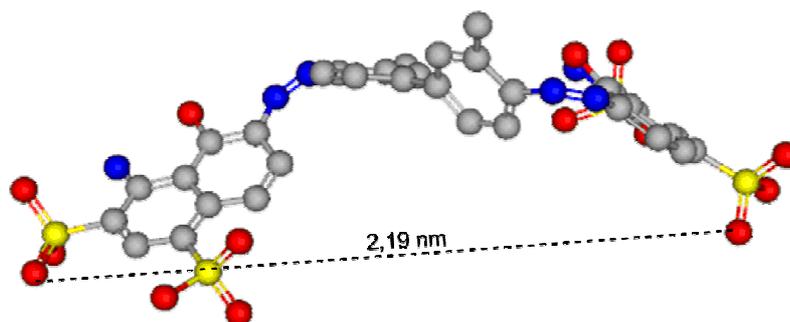


Figura 25. Fórmula tridimensional otimizada do corante AD-53. As dimensões a molécula foram calculadas pelo programa Marvin Space versão 14.10.6.0 fornecido pela Chemaxon.

Considerando as razões de diâmetro de poro médio dos adsorventes para o máximo comprimento diagonal do corante, obtêm-se 3,9 para NTCPM e 1,8 para CA. Por conseguinte, os mesoporos de NTCPM podem acomodar até 3 moléculas de AD-53 enquanto que o CA só poderia acomodar uma molécula de corante, conferindo a alta capacidade de adsorção para nanotubos de carbono.

A morfologia dos nanotubos de carbono que foram utilizados neste trabalho também foi analisada pela técnica MEV (Figura 26) e TEM (Figura 27). A micrografia de MEV sugere que os NTCPM poderiam ser expandidos quando imersos solução aquosa, pelo fato de serem formados por agregados de nanotubos¹⁵⁹.

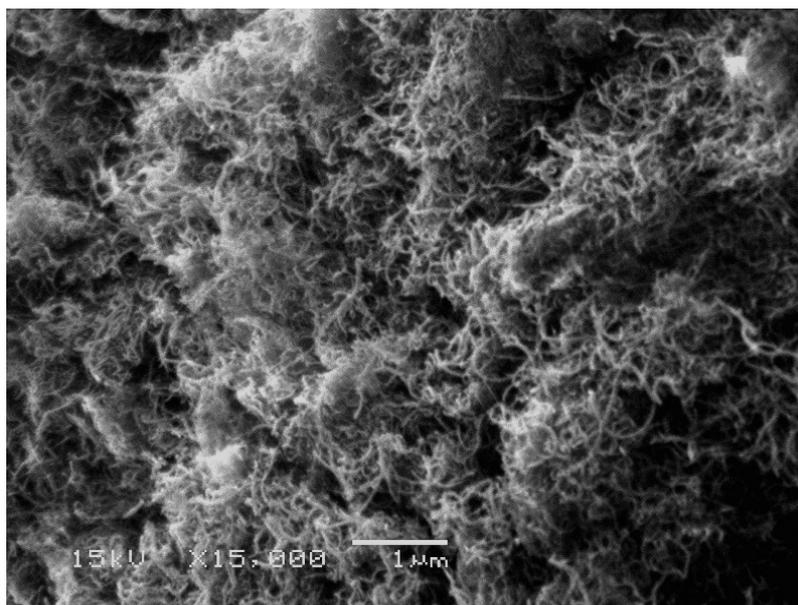


Figura 26. Micrografia obtida por MEV de NTCPM comercial.

A partir da análise da Figura 27, obtida através da técnica de TEM, é possível, verificar a presença de vários NTCPM com vários diâmetros distintos, entre 3-40 nm e também estrutura do "tipo bambu" desses nanotubos.

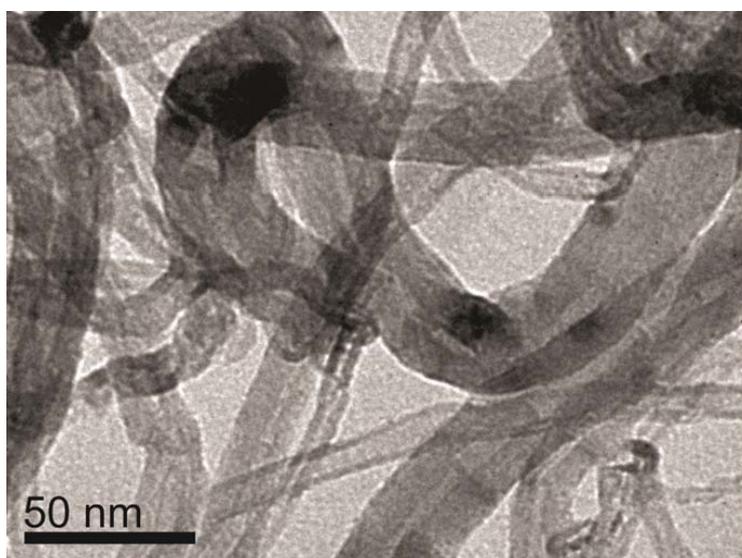


Figura 27. Micrografias obtidas por TEM de NTCPM comercial.

Espectroscopia Raman é uma técnica conveniente e poderosa para caracterizar a estrutura química de materiais, como nanotubos de carbono, que exibem sinais fortes no espectro e podem ser facilmente identificados. O

espectro de Raman dos NTCPM comerciais utilizados neste trabalho, antes e depois da adsorção, está representado na Figura 28.

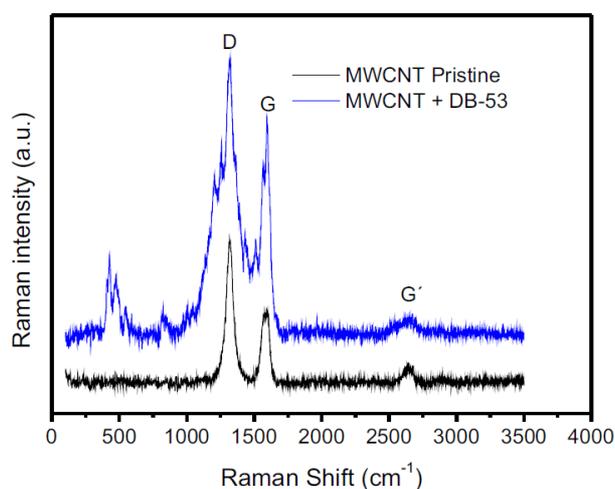


Figura 28. Espectrometria Raman na região RBM e das bandas D, G, G' do NTCPM e NTCPM+AD-53.

Através do espectro, pode-se observar os picos característicos de NTCPM em elevado número de onda como a banda D em 1316 cm^{-1} , induzido por estados eletrônicos sp^3 (considerados defeitos na estrutura de grafite sp^2 planar)¹⁴². A banda G apresentou picos próximos a 1583 cm^{-1} , que estão relacionados com estiramento das ligações no plano dos átomos de carbono do grafite. Este modo reflete a integridade da estrutura de átomos de carbono hibridizado sp^2 dos nanotubos. Além disso, o overtone da banda D, a banda G', ocorre em 2641 cm^{-1} para NTCPM.

O espectro Raman para NTCPM adsorvidos com corante AD-53 mostra picos da banda D em 1324 cm^{-1} , a banda G em 1594 cm^{-1} e a banda G' em 2673 cm^{-1} . O deslocamento das bandas para valores maiores de banda Raman é explicado pela interação do corante com a superfície dos NTCPM. As interações de van der Waals entre o corante e as folhas de grafeno dos nanotubos podem aumentar a energia para ocorrer à vibração das moléculas, e isso reflete às altas frequências dos picos Raman¹³.

Outro efeito importante para a alta capacidade de adsorção de corantes em NTC é o efeito da natureza do adsorvente. Afinidade do corante AD-53 com o NTCPM pode ser vista pela banda $-N=N-$ do corante em 1440 cm^{-1} no

espectro Raman¹⁸³. Esta banda foi monitorada para indicar a presença de moléculas de corante AD-53, sugerindo que a grande quantidade de moléculas do adsorvato aderidas nos nanotubos de carbono. Os picos observados na região 404 - 830 cm^{-1} são, provavelmente, relacionados com o corante AD-53.

A identificação dos possíveis grupos responsáveis pela adsorção de corante AD-53 por NTCPM e CA antes da adsorção e carregados com o corante (NTCPM+AD-53 e CA+AD-53) após a adsorção foi verificada utilizando espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (Figuras 29 e 30).

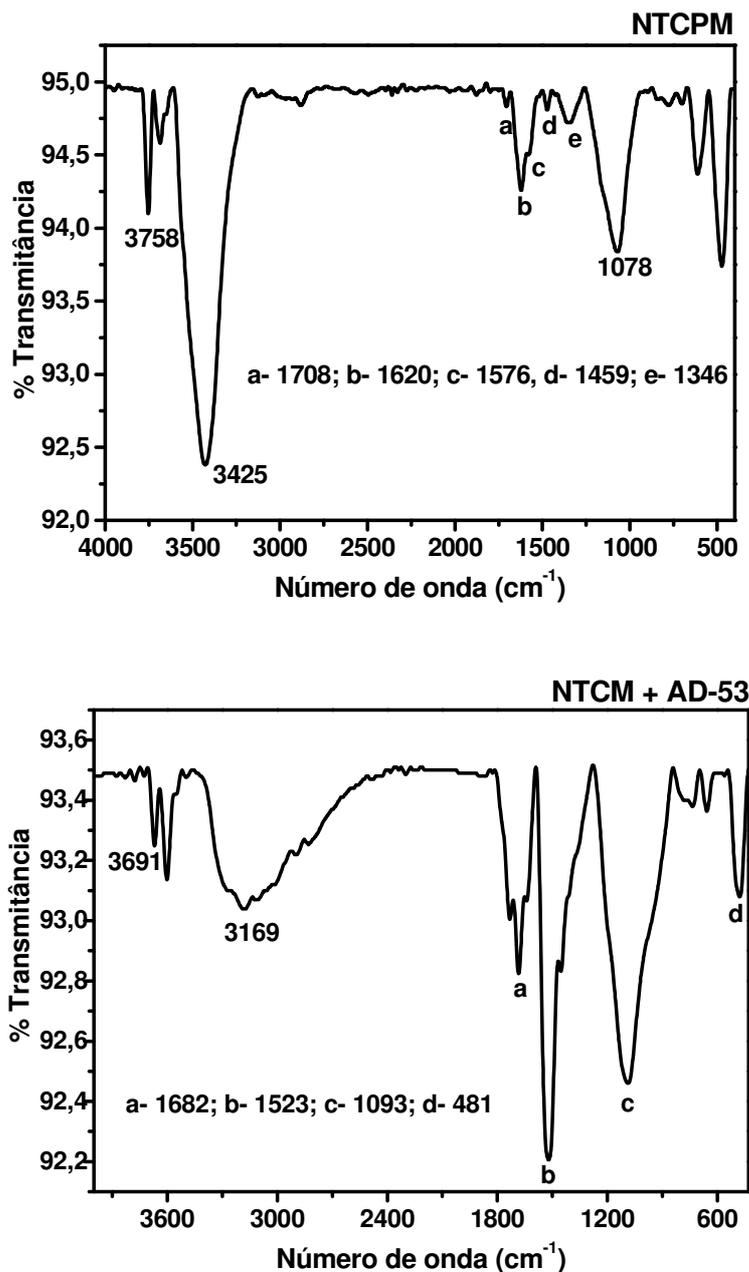


Figura 29. Espectros vibracionais de FTIR dos NTCPM antes da adsorção e depois da adsorção carregado com o corante AD-53.

No espectro de NTCPM puro, as bandas vibracionais em 3758 cm^{-1} são atribuídas à estiramentos de ligações N-H, as bandas em 3425 cm^{-1} indicam a presença de grupamentos O-H, bandas entre 1700 a 1450 cm^{-1} indica grupos C=C referentes aos anéis aromáticos, a banda de 1078 cm^{-1} informa grupamentos C-O. As mudanças de número de onda presentes no espectro vibracional de NTCPM+AD-53 em 3691 e 3169 cm^{-1} indicam a fortes ligações

das moléculas de corante com os grupos O-H e N-H. O deslocamento dos picos de 1620 e 1576 cm^{-1} antes da adsorção para 1682 cm^{-1} após a adsorção indicam que o mecanismo de interação do corante com o NTCPM também deve ocorrer por interações π - π entre os anéis do adsorvente e do adsorvato. O pico agudo e acentuado em 1523 cm^{-1} corresponde aos grupos -N=N- presentes na molécula do corante interagindo com o grupos C=C de anéis aromáticos dos NTCPM no mesmo número de onda⁶¹.

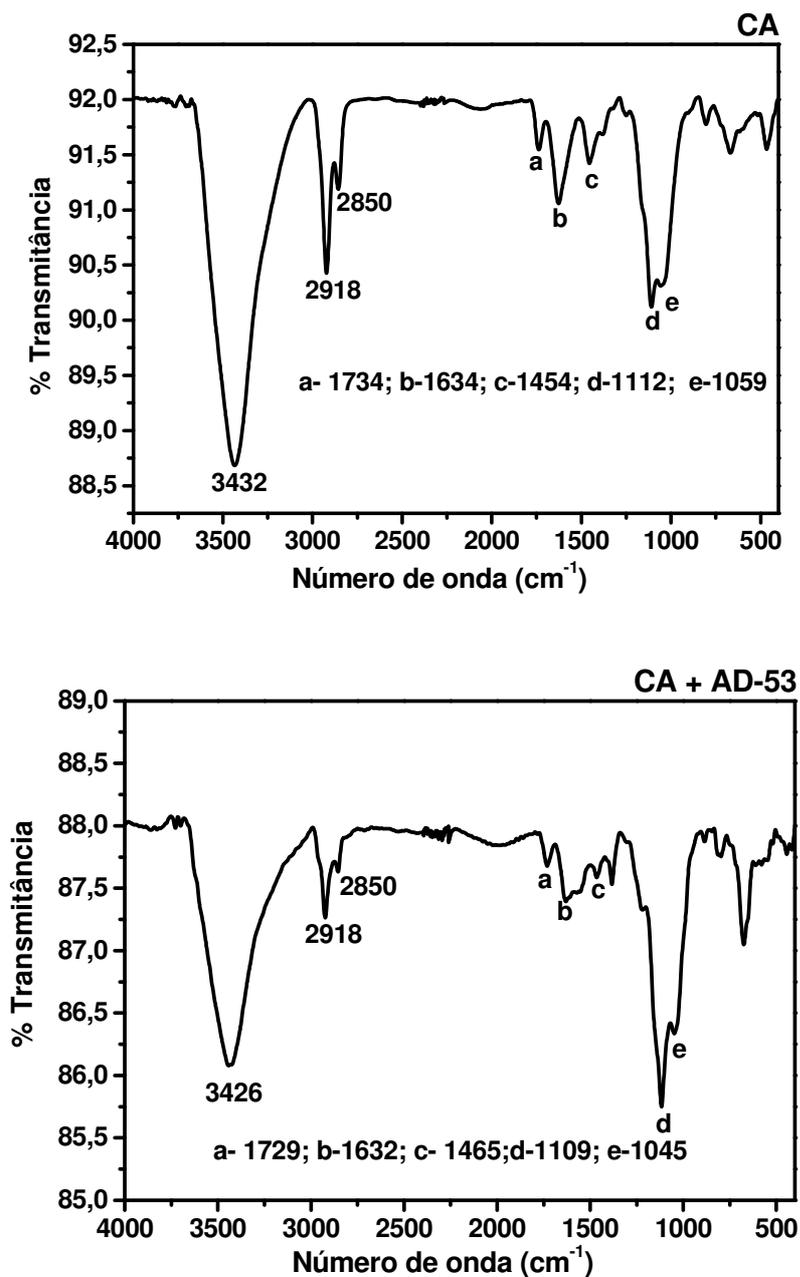


Figura 30. Espectros vibracionais de FTIR do CA antes da adsorção e depois da adsorção carregado com o corante AD-53.

Os espectros vibracionais de CA puro, antes da adsorção, e carregado com o corante AD-53, depois da adsorção, apresentam bandas em 3432 e 3426 cm⁻¹ que são atribuídos a estiramentos O-H. As bandas em 2918 e 2850 cm⁻¹ são atribuídos aos estiramentos CH₂, com mesmo número de onda antes e depois da adsorção, indicando que esses grupos não participam do processo

de adsorção do corante AD-53. O deslocamento e diminuição da intensidade das bandas entre 1734 a 1450 cm^{-1} correspondente a grupos C-O, C=C de anéis aromáticos, indicam que a interação entre CA e o corante AD-53 deve ocorrer. Além disso, as bandas com menor número de onda entre 1109 a 1045 cm^{-1} presentes nos gráficos antes e depois da adsorção, referentes aos grupos C-O, confirmam a interação de AD-53 com esses grupos¹⁸⁴.

4.2.2) Adsorção do corante AD-53 por NTCPM e CA

Para fins de comparação, primeiramente foi realizado estudos da capacidade de adsorção dos adsorventes, NTCPM e CA, com o corante Azul Direto 53 (AD-53). Após, os estudos comparativos de cinética e isoterma de equilíbrio foram empregados para os dois adsorventes.

4.2.2.1) Efeito da Acidez na adsorção do corante AD-53

Os efeitos de pH inicial na porcentagem de remoção do corante AD-53 usando NTCPM e CA como adsorventes foram avaliados na faixa de pH de 2,0 a 9,0 conforme a Figura 31.

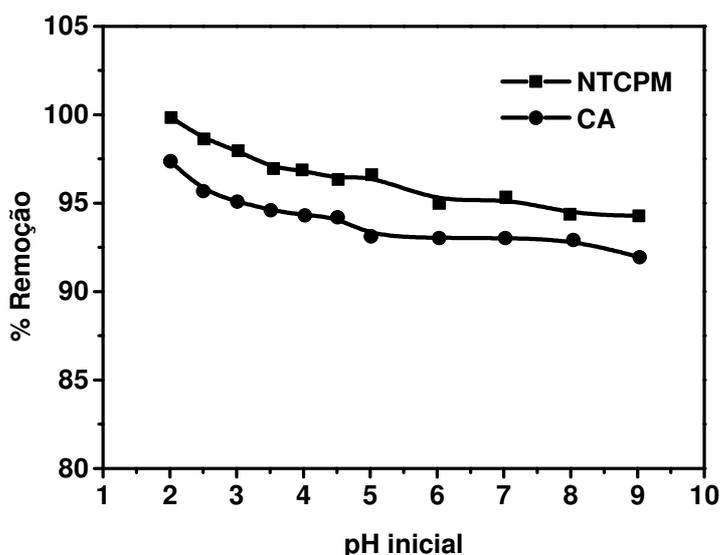


Figura 31. Efeito do pH na adsorção do corante AD-53 por NTCPM e CA. Condições: C_0 $300,0\text{ mg L}^{-1}$ (NTCPM) e $100,0\text{ mg L}^{-1}$ (CA), massa de adsorvente de 30 mg, 298K e tempo de contato de 48 horas.

Para ambos os adsorventes, a porcentagem de remoção diminuiu com o aumento do pH no intervalo de 2,0 a 9,0. O máximo de adsorção para AD-53, ocorre em soluções de valores de pH 2,0. Para NTCPM e CA, a queda percentual de remoção diminuiu rapidamente para essa faixa de pH com resultados de 5,56% e 5,42%, respectivamente.

Os valores determinados pelo pH_{pzc} indicam o intervalo linear de sensibilidade ao pH e o tipo de centros ativos na superfície, como grupos funcionais carregados negativamente e positivamente, que afetam na capacidade de adsorção⁷. Os valores de pH_{pzc} obtidos para NTCPM e CA adsorventes foram 7,00 e 7,80, respectivamente, como mostrados na Figura 32.

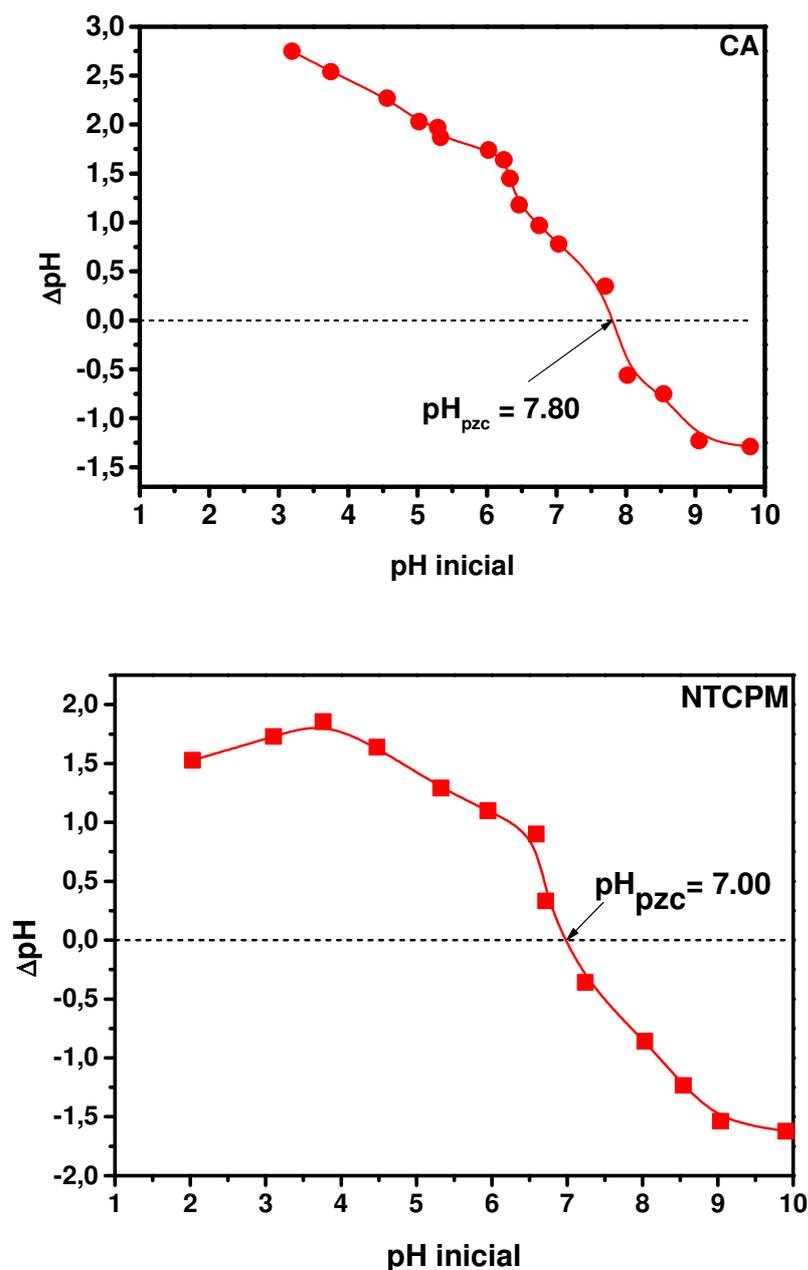


Figura 32. Ponto de carga zero para NTCPM e CA.

Para valores de pH mais baixo do que pH_{pzc} , o adsorvente apresenta uma carga superficial positiva^{27,11}. Já o fato do corante ser carregado negativamente, devido à presença de grupos sulfônicos na molécula, confere a alta adsorção deste pela superfície carregada positivamente do adsorvente. Quanto mais baixo o pH da solução em relação ao pH_{pzc} (NTCPM $\text{pH} < 7$ e CA $\text{pH} < 7,8$), mais positiva torna-se a superfície do adsorvente e maior a interação eletrostática com o corante aniônico^{27,61}. Este fenômeno explica a capacidade

de adsorção elevada de ambos os adsorventes para o corante AD-53 a pH 2,0. A fim de continuar com os estudos de adsorção, o pH inicial da solução de corante foi fixado em 2,0. Sob esta condição, após as experiências de adsorção, o pH final da solução de corante não se alterou de forma significativa (<3%).

4.2.3) Estudos Cinéticos de Adsorção

Para descrever o mecanismo de adsorção do corante AD-53 com NTCPM e CA, os modelos cinéticos de ordem geral^{84,75}, pseudo-primeira ordem^{75,84} e pseudo-segunda ordem⁸⁶ foram utilizados realizando os ajustes não lineares em condição de não equilíbrio, como mostra a Figura 33.

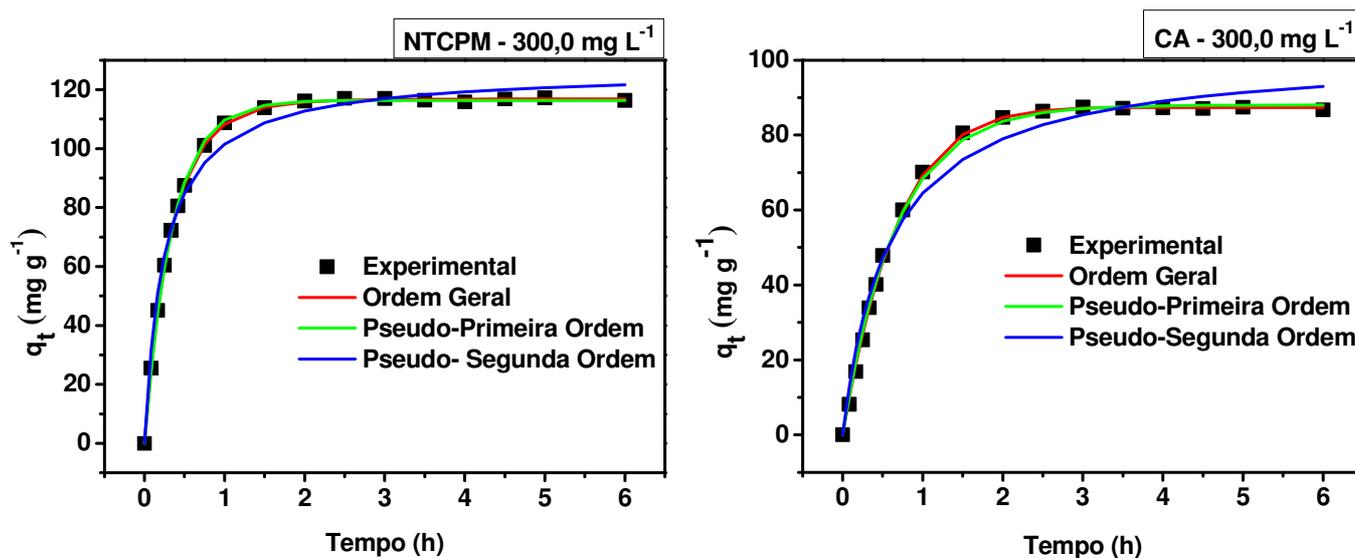


Figura 33. Curvas de cinética de adsorção do corante AD-53 com os adsorventes NTCPM e CA. Condições: C_0 300,0 mg L⁻¹, pH 2,0 e massa de adsorvente de 30,0 mg a 298 K.

Tabela 13. Parâmetros cinéticos de adsorção para a remoção do corante AD-53 empregando NTCPM e CA como adsorventes. Condições: C_0 300,0 mg L⁻¹, pH 2,0, massa adsorvente de 30,0 mg a 298 K.

Modelo	NTCPM	CA
Ordem Geral		
kn [h ⁻¹ .(g mg ⁻¹)n ⁻¹]	1,855	2,415
qe (mg g ⁻¹)	116,8	87,37
n	1,101	0,8842
h ₀ (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	350,8	125,7
R ² _{adj}	0,9999	0,9990
Ferror (%)	0,4327	6,664
Pseudo-Primeira Ordem		
k1 (h ⁻¹)	2.860	1,503
qe (mg g ⁻¹)	116,4	88,02
h0 (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	332,7	132,3
R ² _{adj}	0,9995	0,9981
Ferror (%)	1,318	8,241
Pseudo-Segunda Ordem		
k2 (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	3,184.10 ⁻²	1,684.10 ⁻²
qe (mg g ⁻¹)	126,7	102,0
h0 (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	510,9	107,1
R ² _{adj}	0,9863	0,9793
Ferror (%)	7,812	18,17
Intrapartícula		
k _{id} (mg g ⁻¹ h ^{-0.5})*	26,27	13,29

* Segundo estágio

Segundo resultados mostrados, o modelo de ordem geral foi o ajuste que melhor descreveu o comportamento cinético do adsorvente com o corante. O resultado de R²_{adj} (NTCPM 0,9999 e CA 0,9990) para este modelo foi maior

daqueles obtidos para o modelo de pseudo-primeira ordem (NTCPM 0,9995 e CA 0,9981) e pseudo-segunda ordem (NTCPM 0,9863 e CA 0,9793). Os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem apresentaram valores de razão F_{error} de 3,0 a 18,1 (NTCPM) e 1,2 e 2,7 para (CA), respectivamente. Enquanto que o modelo ordem geral apresentou valores de F_{error} mais baixos, 0,4327 (NTCPM) e 6,664 (CA), provando que esse ajuste é o mais indicado para explicar o processo de adsorção do corante AD-53 por nanotubos de carbono e carvão ativado.

Pela dificuldade de comparar diferentes modelos cinéticos com diferentes parâmetros e, pela equação de ordem geral possuir diferentes ordens (n) quando há diferentes concentrações de adsorvato, a taxa inicial de sorção h_0 foi aplicada para todos os modelos. Os valores obtidos para NTCPM foram muito maiores que os valores encontrados para CA, concluindo que a cinética de adsorção do corante AD-53 é mais rápida para nanotubos quando comparada com cartão ativado.

A fim de avaliar a taxa de adsorção e predizer a etapa determinante do processo, o modelo de Intrapartícula¹⁸⁵ foi utilizado para verificar a influência da resistência à transferência de massa na ligação do corante AD-53 com os adsorventes. Fazendo o gráfico q_t versus $t^{1/2}$ obtêm-se a representação do processo de difusão com várias retas lineares, sugerindo que a adsorção possui 3 etapas (Figura 34)⁶¹.

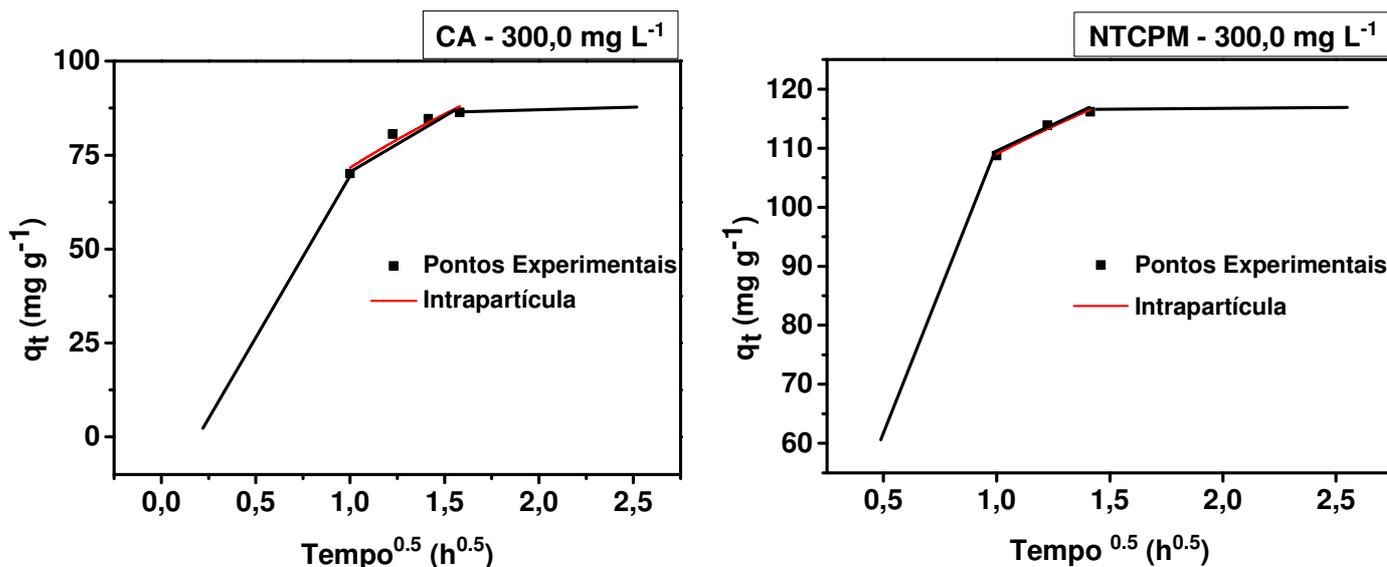


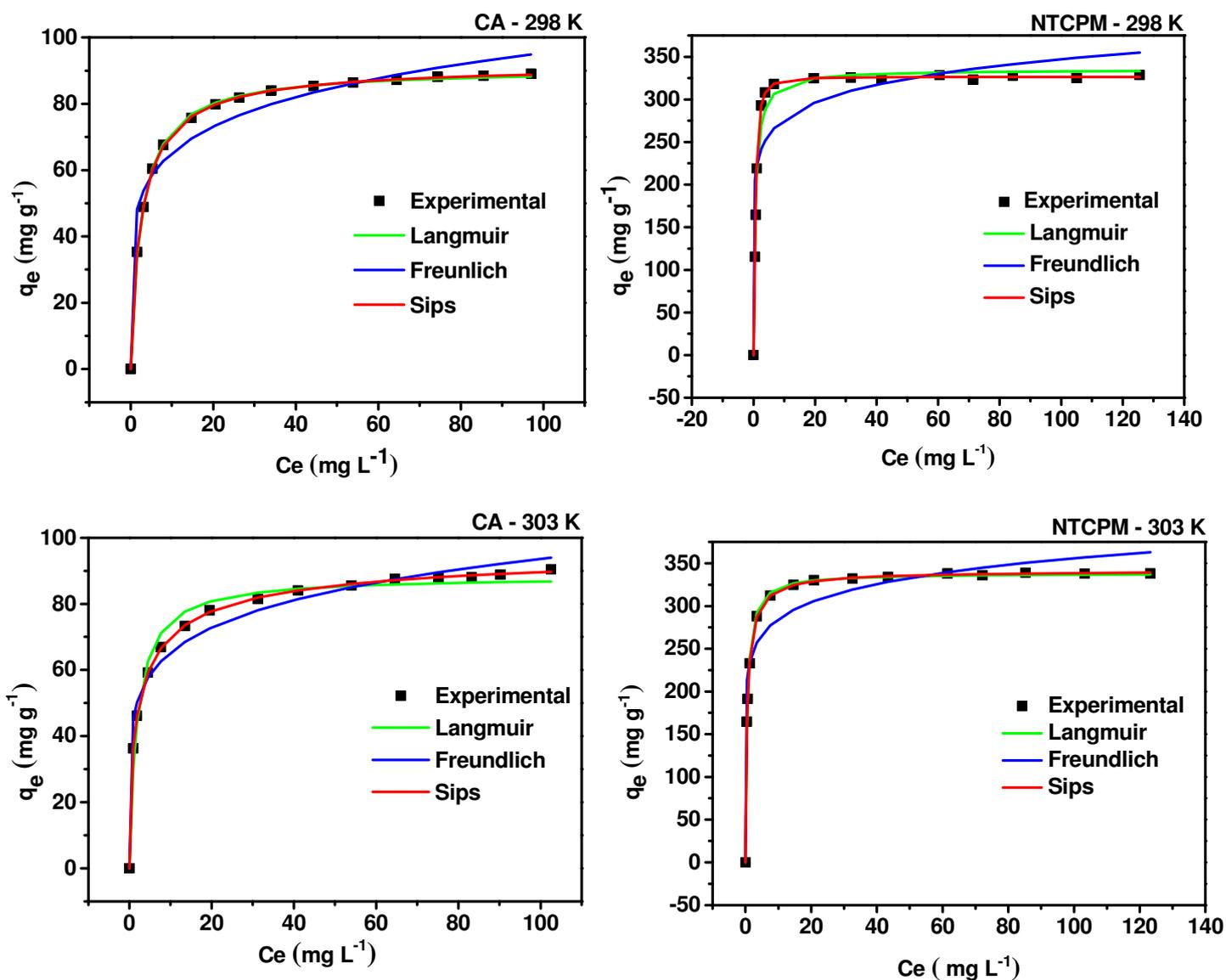
Figura 34. Gráfico de modelo Intrapartícula para NTCPM e CA. Condições: C_0 300,0 mg L⁻¹, pH 2,0, massa de adsorvente de 30,0 mg a 298 K.

Para ambos os adsorventes, o processo de adsorção ocorreu em três estágios, que podem ser atribuídos a cada porção linear. De acordo com os gráficos acima, o primeiro estágio de adsorção é rápido para NTCPM e CA, pelo fato das moléculas de corante serem adsorvidas na superfície externa dos adsorventes. O segundo estágio de adsorção é mais lento (a etapa determinante da adsorção), e pode ser atribuído pela difusão das moléculas de corante no interior dos poros. A terceira fase pode ser considerada como a difusão através dos poros menores, seguido pelo estabelecimento de equilíbrio⁶¹.

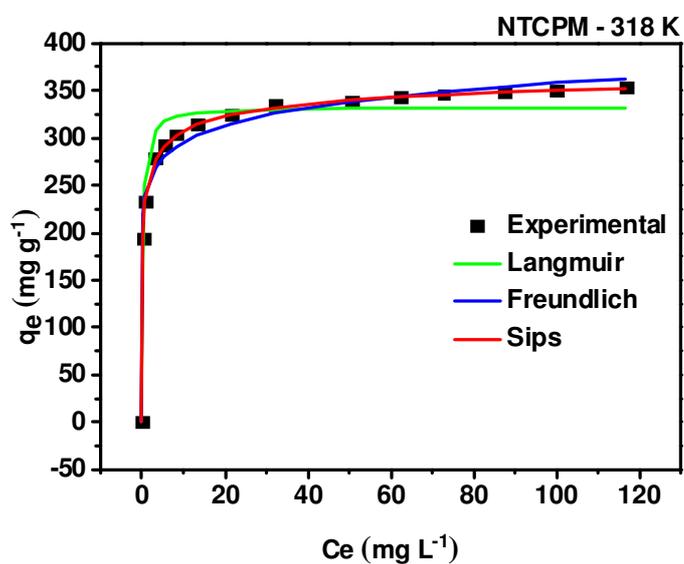
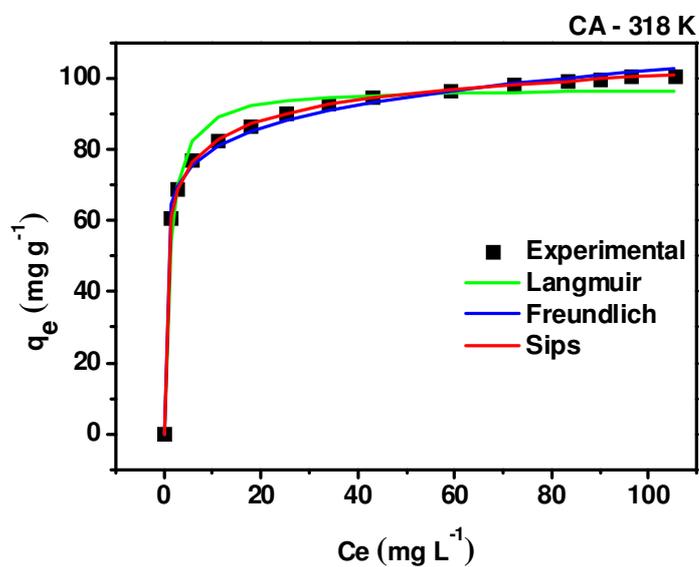
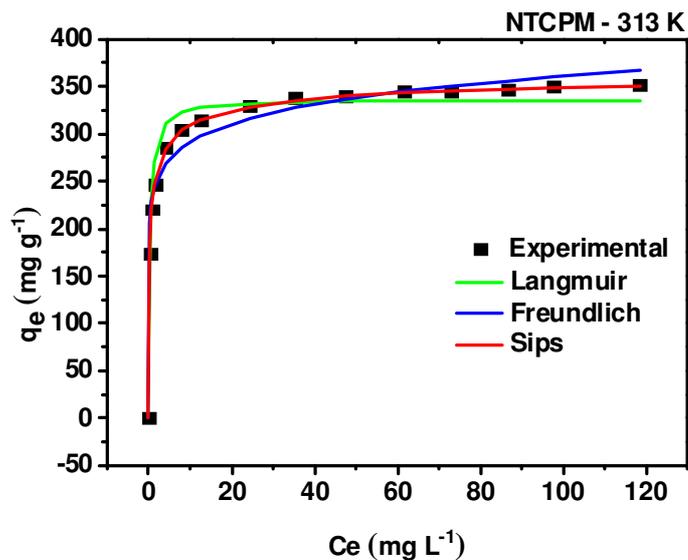
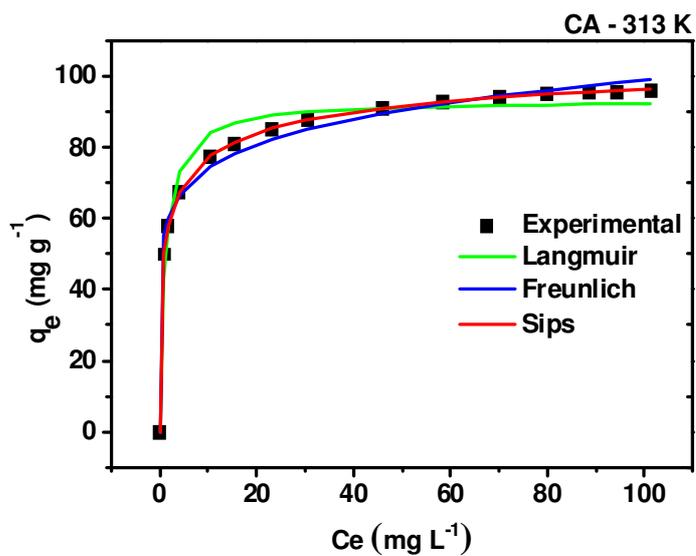
Os tempos mínimos de contato do corante AD-53 para alcançar o equilíbrio foi de 2 horas para NTCPM e 3 h para CA. Portanto, os tempos de contato para a remoção de AD-53 corante foram fixados em 3 e 4 horas para nanotubos de carbono e carvão ativado, respectivamente. O incremento no tempo de contato utilizado neste trabalho é para garantir que o equilíbrio do corante AD-53 seja alcançado mesmo em concentrações mais elevadas de adsorção.

4.2.4) Estudos de Equilíbrio e Mecanismo de Adsorção do Corante AD-53

Os modelos de Isoterma testados neste trabalho foram Langmuir⁷¹, Freundlich⁷² e Sips⁷⁴. As isotermas de adsorção foram realizadas em temperaturas entre 298 a 323 K, em pH 2,0, massa de 30,0 mg do adsorvente, concentrações que variaram de 80,0 a 1000,0 mg L⁻¹ e tempos de contato de 3 horas para o NTCPM e 4 horas para o CA, com o corante AD-53 (Figura 35).



4 Resultados e Discussão



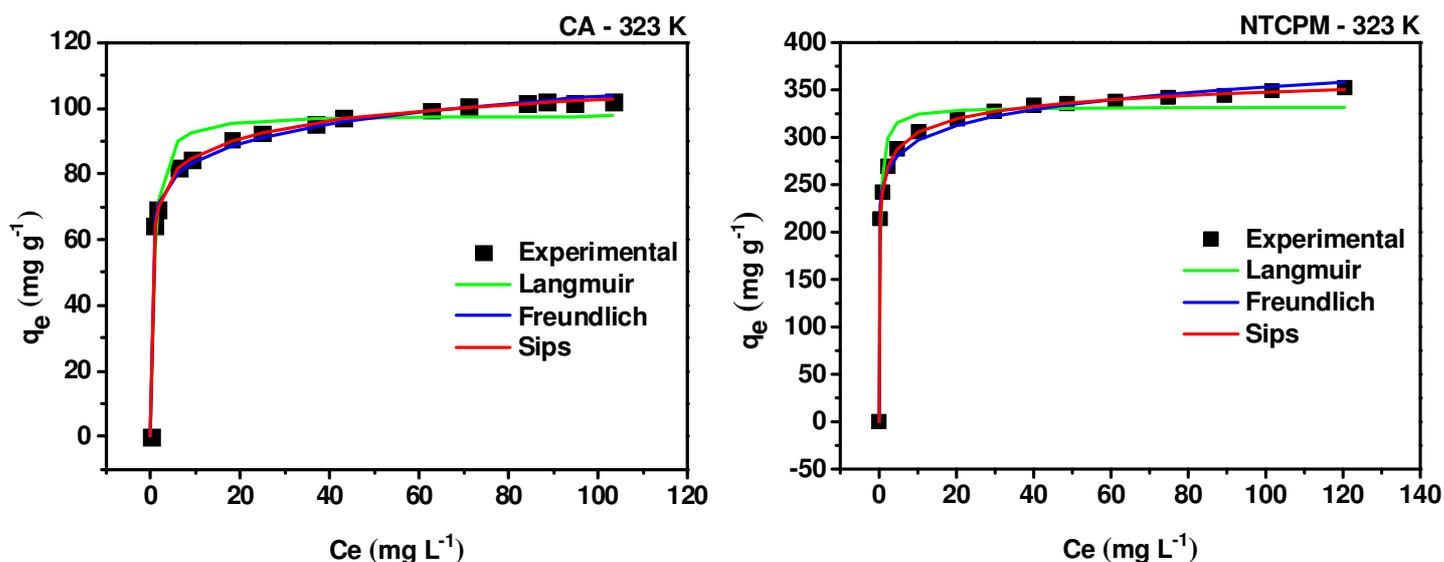


Figura 35. Isotermas de adsorção para a remoção de AD-53 a temperatura de 298 a 323K para NTCPM e CA. Condições: C_o 80,0 a 1000,0 mg L^{-1} , pH 2,0, massa de adsorvente de 30,0 mg e tempo de contato de 3 horas para NTCPM e 4 horas para CA.

Dentre as três isothermas testadas, o modelo de Sips proporcionou o melhor ajuste para os dados experimentais. Os valores de R^2_{adj} obtidos pelo modelo foram os mais altos para ambos adsorventes nas seis temperaturas usadas, variando de 0,9998 a 0,9999 para NTCPM e de 0,9997 a 0,9999 para CA. O F_{error} e a razão F_{error} foram calculados para cada uma das três isothermas. Como pode ser observado nas Tabelas 14 e 15, o modelo de Sips possui o menor F_{error} , na faixa de 0,24 a 0,50 para os dois adsorventes utilizados. Quando estes valores são aplicados na relação F_{error} , têm-se resultados que variam de 4,2 a 28,8 (NTCPM) e de 2,5 a 21,9 (CA) para Langmuir. Para Freundlich F_{error} varia de 7,5 a 54,3 (NTCPM) e de 3,4 a 27,0 (CA), mostrando que esses modelos não foram adequados para descrever o comportamento experimental.

O coeficiente n_s do modelo de Sips corresponde à heterogeneidade da superfície do adsorvente. Quando este apresenta valores superiores a 1, indica um sistema heterogêneo, já quando os valores se aproximam (ou menor) de 1 indicam que o material possui sítios de ligação relativamente homogêneo.

Somente para o NTCPM a 25°C o valor de n_s foi de 0,6194 (menor que 1), que mostra a homogeneidade dos sítios de adsorção. Já para quando a temperatura aumenta o valor de n_s aumenta para os dois adsorventes, NTCPM e CA. Este comportamento afeta em mudanças na acessibilidade dos sítios de ligação com a quantidade de ligação ou na distribuição de energias dos sítios de ligação a temperaturas mais elevadas¹⁸⁶.

Tabela 14. Parâmetros de isoterma de adsorção para o corante AD-53, utilizando NTCPM como adsorvente. Condições: C_0 80,0 a 1000,0 mg L⁻¹, pH 2,0, massa de adsorvente de 30,0 mg e tempo de contato de 3 horas.

Temperatura (K)	298	303	308	313	318	323
Langmuir						
Q_{max} (mg g ⁻¹)	334,8	338,5	339,2	336,7	332,8	332,4
K_L (L mg ⁻¹)	1,619	1,848	2,322	2,872	3,86	3,980
R^2_{adj}	0,9827	0,9992	0,9847	0,9676	0,9572	0,9608
F_{error}	7,521	1,147	6,145	7,456	7,124	6,522
Freudlich						
K_F (mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/n_F})	220,7	228,2	227,5	234,9	243,8	249,1
n_F	10,17	10,36	9,868	10,73	11,97	13,21
R^2_{adj}	0,8350	0,9324	0,9508	0,9759	0,9871	0,9946
F_{error}	24,65	11,02	11,11	6,547	4,319	2,522
Sips						
Q_{max} (mg g ⁻¹)	326,4	341,7	357,8	374,7	393,2	409,4
K_s (L mg ⁻¹)	1,507	1,895	2,360	2,908	3,593	4,348
n_s	0,6194	1,124	1,594	2,164	2,815	3,517
R^2_{adj}	0,9998	0,9999	0,9998	0,9999	0,9999	0,9998
F_{error}	0,4539	0,2747	0,3755	0,2842	0,2473	0,3342

Tabela 15. Parâmetros de isoterma de adsorção para o corante AD-53, utilizando CA como adsorvente. Condições: C_0 80,0 a 1000,0 mg L⁻¹, pH 2,0, massa de adsorvente de 30,0 mg e tempo de contato de 4 horas.

Temperatura (K)	298	303	308	313	318	323
Langmuir						
Q_{max} (mg g ⁻¹)	90,67	88,36	87,14	93,14	97,29	98,11
K_L (L mg ⁻¹)	0,3787	0,5390	0,7841	0,9125	0,9712	1,747
R^2_{adj}	0,9995	0,9844	0,9695	0,9718	0,9744	0,9665
F_{error}	1,098	6,119	7,281	6,277	5,253	5,839
Freudlich						
K_F (mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/n_F})	44,63	45,60	49,95	55,83	62,95	67,88
n_F	6,062	6,402	7,474	8,091	9,563	10,91
R^2_{adj}	0,9505	0,9738	0,9878	0,9906	0,9957	0,9972
F_{error}	11,72	8,293	4,676	3,820	2,319	1,713
Sips						
Q_{max} (mg g ⁻¹)	92,00	98,65	105,6	114,3	124,3	135,2
K_S (L mg ⁻¹)	0,3752	0,4349	0,5072	0,5940	0,7015	0,8108
n_S	1,085	1,644	2,247	2,438	2,963	3,874
R^2_{adj}	0,9999	0,9998	0,9999	0,9999	0,9998	0,9997
F_{error}	0,4347	0,4818	0,4010	0,2865	0,4581	0,5066

Os resultados da quantidade máxima de adsorção do corante AD-53 pelos adsorventes foram de 409,4 mg g⁻¹ para NTCPM e 135,2 mg g⁻¹ para CA. Este fato pode ser explicado através das características texturais dos adsorventes. Apesar do CA possuir área superficial (728,7 m² g⁻¹) maior que NTCPM (187 m² g⁻¹), a capacidade de adsorção deste último é maior. Isto se deve ao fato de que os NTCPM possuem diâmetro médio de poros de 7,62 nm, duas vezes maior que do CA, podendo acomodar 3 moléculas de corante enquanto que o CA pode acomodar somente 1. Estes dados indicam que os adsorventes testados são bons na remoção de corante AD-53 a partir de soluções aquosas, desde que o pH na solução mantenha-se ácido (pH 2,0).

4.2.5) Estudos termodinâmicos

Os resultados termodinâmicos de adsorção de AD-53 por NTCPM e CA nas temperaturas de 298 a 323 K estão representados na Tabela 16. Sabendo que o modelo de isoterma de Sips foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, os dados termodinâmicos foram calculados utilizando os valores de constante de equilíbrio de Sips (K_s) nas faixas de valores de 298 a 323 K.

Tabela 16. Parâmetros termodinâmicos de adsorção do corante AD-53 com NTCPM e CA.

	Temperatura (K)					
	298	303	308	313	318	323
NTCPM						
K_g (L mol ⁻¹)	1,448.10 ⁶	1,821.10 ⁶	2,267.10 ⁶	2,794.10 ⁶	3,452.10 ⁶	4,178.10 ⁶
ΔG (kJ mol ⁻¹)	-35,15	-36,31	-37,47	-38,63	-39,80	-40,94
ΔH° (kJ mol ⁻¹)	33,97	-	-	-	-	-
ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	232,0	-	-	-	-	-
R^2	0,9999	-	-	-	-	-
CA						
K_g (L mol ⁻¹)	3,605.10 ⁵	4,178.10 ⁵	4,873.10 ⁵	5,707.10 ⁵	6,740.10 ⁵	7,791.10 ⁵
ΔG (kJ mol ⁻¹)	-31,70	-32,60	-33,54	-34,49	-35,48	-36,43
ΔH° (kJ mol ⁻¹)	24,89	-	-	-	-	-
ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	189,8	-	-	-	-	-
R^2	0,9988	-	-	-	-	-

Os valores positivos de ΔH , 33,97 kJ mol⁻¹ (NTCPM) e 24,89 kJ mol⁻¹ (CA), confirmam a natureza endotérmica da adsorção de AD-53, caracterizando o processo como fisissorção. Já os valores positivos de ΔS , 232,0 kJ mol⁻¹ (NTCPM) e 189,8 (CA), sugere uma alta preferência das moléculas de corante pela superfície do adsorvente e indicam o aumento na aleatoriedade na superfície sólido-líquido durante o processo de adsorção¹⁸⁷. Os valores negativos de ΔG , que o processo é espontâneo e favorável. Os valores calculados de entalpia e entropia para ambos os adsorventes são

bastante confiáveis, uma vez que os coeficientes de correlação (R^2) obtidos foram de pelo menos 0,99.

4.2.6) Tratamento do Efluente sintético utilizando NTCPM e CA

Para avaliar a eficiência dos adsorventes na remoção de efluentes têxteis, foram preparadas soluções sintéticas com diferentes concentrações de corantes, maiores que as descritas na literatura¹⁵⁸, e seus auxiliares químicos, nas condições descritas na seção 3.2.2. Os espectros de UV-VIS para os dos efluentes antes e depois da adsorção com NTCPM e CA estão representados na Figura 36. As bandas de absorção foram registradas entre 300 a 800 nm a fim de verificar e controlar o percentual de corante removido pelos adsorventes.

A porcentagem de remoção para os adsorventes foi calculado com base na integração das áreas dos gráficos utilizando o *software* OriginPró 9. Deste modo, o NTCPM apresentou maiores valores de remoção para o efluente A (99,87%) e B (99,31%) quando comparado com o CA para efluente A (97,00%) e B (96,77%). Estes resultados indicam que ambos adsorventes mostraram um bom desempenho para a remoção de efluentes têxteis.

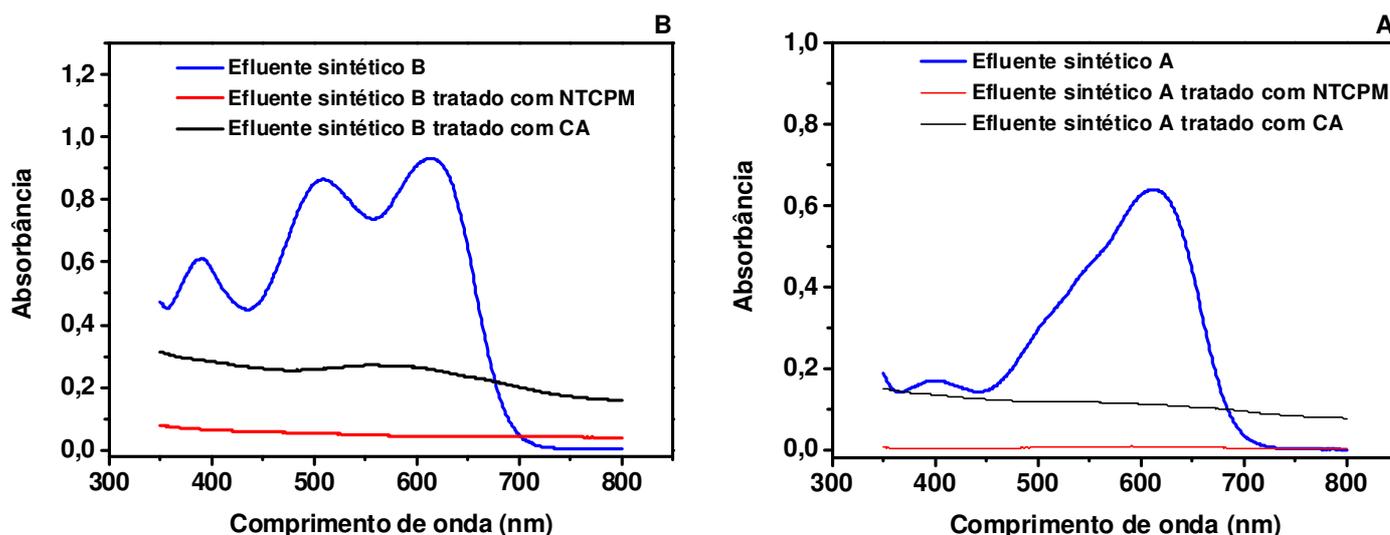
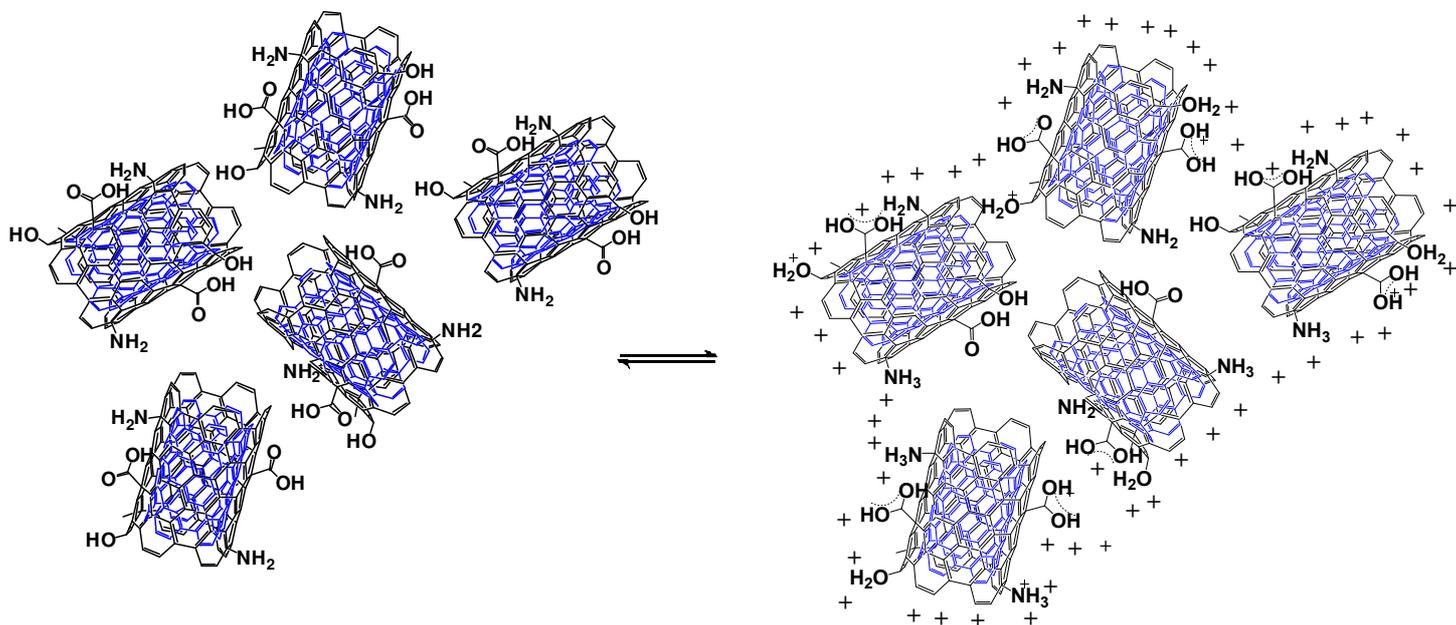


Figura 36. Espectro de absorção molecular UV-VIS das soluções sintéticas antes e depois do tratamento com NTCPM e CA. Condições: pH 2,0, massa de adsorvente de 30,0 mg, 298 K, e tempo de contato de 3 horas para NTCPM e 4 horas para CA.

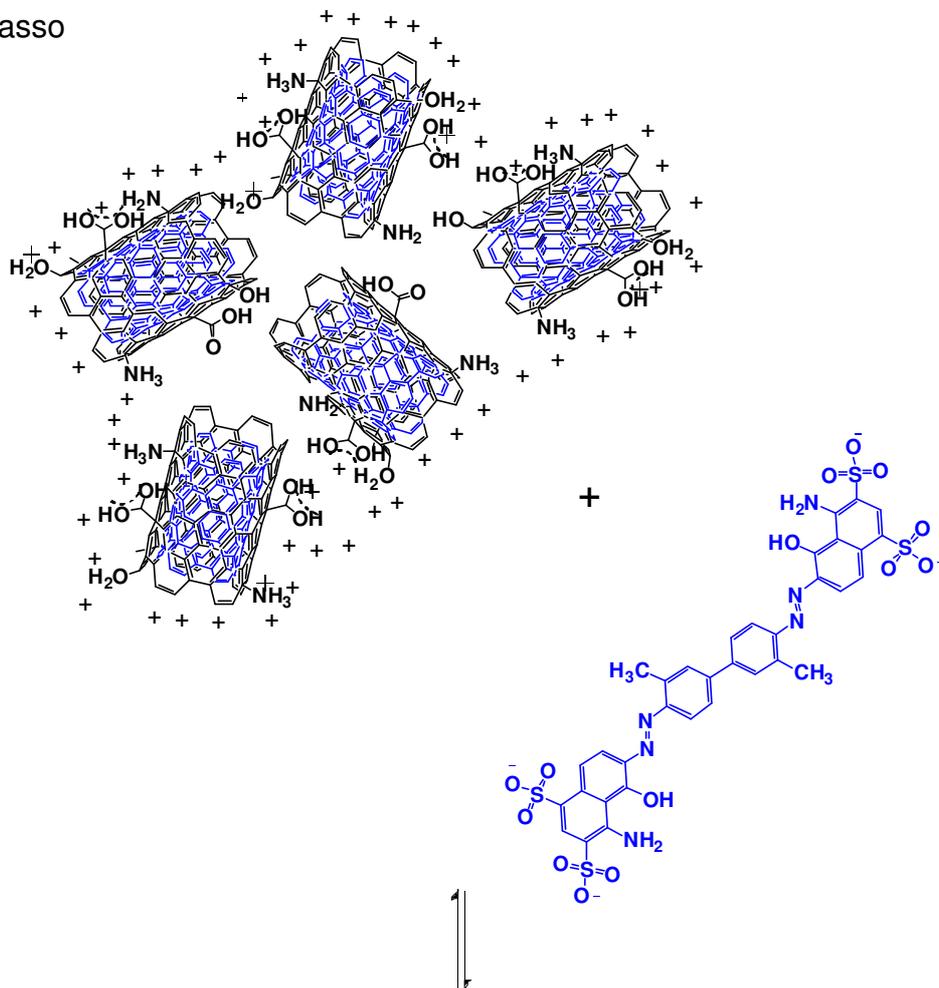
4.2.7) Mecanismo de adsorção

O mecanismo proposto para a adsorção de AD-53 é representado na Figura 37. No primeiro passo, o adsorvente adquire uma carga positiva em sua superfície pela protonação de grupos funcionais presentes, C=O, OH, COOH, quando em contato com solução de pH < pH_{pzc} ($pH=2,0$)²¹. Em um segundo momento, ocorre à migração do corante a partir do interior da solução para a superfície do adsorvente pela interação eletrostática entre a superfície protonada do adsorvente com as moléculas do corante AD-53. A terceira etapa é a etapa lenta e determinante do processo de adsorção, esta envolve a difusão intrapartícula do corante no interior dos sulcos dos NTCPM. Esta pode ser considerada a etapa lenta o processo de adsorção.

1º Passo



2º Passo



3º Passo

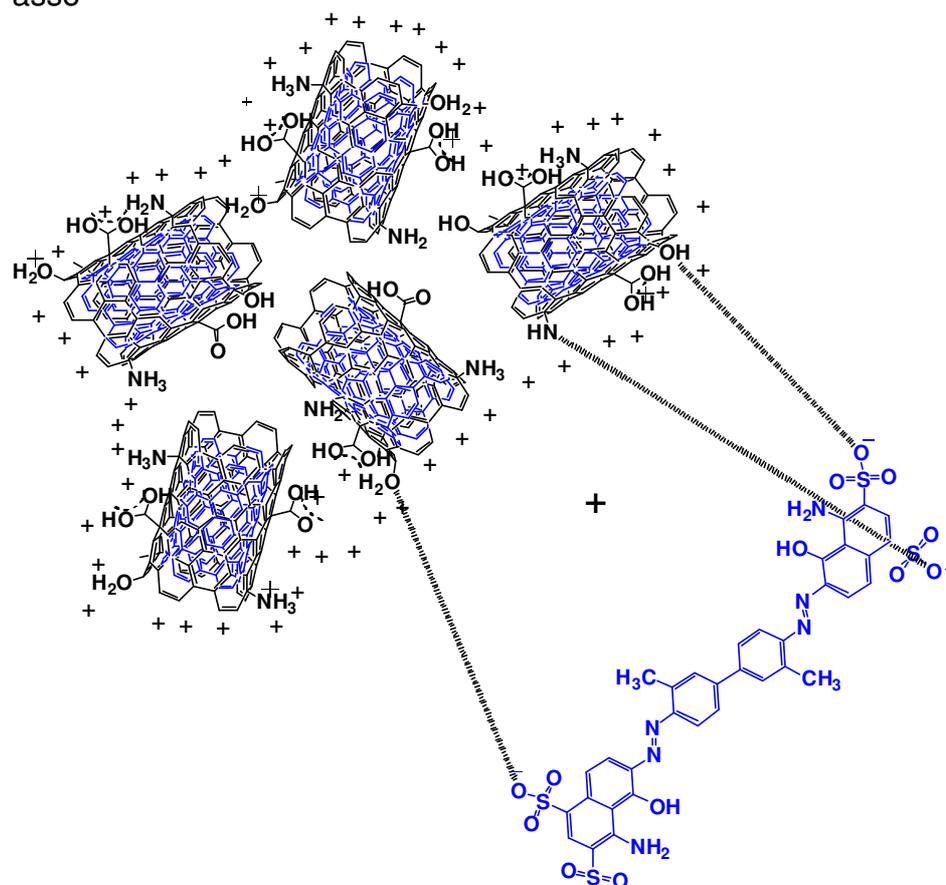


Figura 37. Mecanismo de adsorção do corante AD-53 por NTCPM.

4.2.8) Experimentos de Dessorção do corante AD-53

A adsorção e a dessorção de corantes é altamente influenciada pelo pH da solução. Geralmente corantes com cargas negativas em sua estrutura são adsorvidos em solução ácida e dessorvidos em meio básico¹⁴⁰. Além do uso de soluções para regenerar o adsorventes, outros tratamentos térmicos e químicos tem sido amplamente utilizados, dentre estes pode-se destacar o uso de solventes orgânicos¹⁸⁸, a irradiação de micro-ondas²⁷, ultrassom¹⁸⁹ e eletroquímica¹⁹⁰.

A dessorção de corantes depende principalmente da natureza e da força do solvente utilizado. No entanto, a escolha de um solvente adequado depende das características do adsorvente e do corante. Para investigar a possível

regeneração dos NTCPM e CA como adsorventes para a adsorção do corante AD-53, estudos de dessorção foram realizados utilizando misturas de soluções de acordo com a Tabela 17.

Para ambos os adsorventes, soluções de eluentes como etanol, metanol e NaOH obteve-se os menores valores de dessorção, entre 7 a 19%. Por outro lado, quando foi usado misturas de 50% de acetona e 50% de água, a dessorção do corante aumentou para 86% (NTCPM) e 27% (CA). A melhor eficiência de dessorção obtida foi de 97% para NTCPM e 33% para CA, com a mistura de 40% de acetona + 60% de NaOH 3,0 mol L⁻¹ e 50% de acetona e 50% de NaOH 3,0 mol L⁻¹.

Tabela 17. Estudo de dessorção dos adsorventes NTCPM e CA carregados com o corante AD-53. Condições para a dessorção: C_0 100,0 mg L⁻¹, pH 2,0, massa de adsorvente de 30,0 mg, 298 K e tempo de contato de 1 hora.

Condição para a Dessorção	% Dessorção	
	NTCPM	CA
Etanol	9,53	6,82
Metanol	10,96	9,70
1,0 mol L ⁻¹ NaOH (solução aquosa)	10,45	12,27
2,0 mol L ⁻¹ NaOH (solução aquosa)	11,63	14,82
3,0 mol L ⁻¹ NaOH (solução aquosa)	18,54	16,36
4,0 mol L ⁻¹ NaOH (solução aquosa)	17,36	14,87
5,0 mol L ⁻¹ NaOH (solução aquosa)	18,03	16,32
6,0 mol L ⁻¹ NaOH (solução aquosa)	17,36	14,36
7,0 mol L ⁻¹ NaOH (solução aquosa)	12,36	11,65
10% Acetona + 90% água	35,56	20,52
20% Acetona + 80% água	45,65	21,36
30% Acetona + 70% água	55,62	22,74
40% Acetona + 60% água	75,65	25,65
50% Acetona + 50% água	86,36	27,36
10 % Acetona + 90% 3,0 mol L ⁻¹ NaOH	86,65	28,63
20 % Acetona + 80% 3,0 mol L ⁻¹ NaOH	92,56	30,21
30 % Acetona + 70% 3,0 mol L ⁻¹ NaOH	95,56	31,32
40 % Acetona + 60% 3,0 mol L ⁻¹ NaOH	97,63	33,47
50 % Acetona + 50% 3,0 mol L ⁻¹ NaOH	97,85	31,57

Corantes aniônicos, mostram a máxima adsorção em solução com baixos valores de pH, pela atração eletrostática com o adsorvente, e dessorvem em meio alcalino. O corante AD-53, em solução de pH 2,0, é adsorvido pela superfície carregada positivamente dos NTCPM e esta atração eletrostática é interrompida pela adição de uma solução de NaOH. No entanto, pela presença de grupos aromáticos nos NTCPM, ocorre também uma forte interação destes com os anéis aromáticos do corante. Neste caso, a acetona foi usada para quebrar esta interação, melhorando significativamente a

eficiência de eluição que atingiu até 97,85% (mistura de acetona a 50% + 50% de 3,0 mol L⁻¹ de NaOH).

Para CA, a eficiência de eluição foi menor, cerca de 34% para todos os eluentes testados, indicando que o carvão ativado não pode ser reutilizado para efeitos de adsorção. Por outro lado, os NTCPM com a mistura de acetona a 50% + 50% de NaOH 3,0 mol L⁻¹ foi reutilizado para a adsorção do corante AD-53 e atingiu uma eficiência de sorção de cerca de 94%, no segundo ciclo, 90 % no terceiro e 88%, no quarto ciclo de adsorção/dessorção, quando comparado com o primeiro ciclo de adsorção/dessorção. Portanto, a utilização de NTCPM para adsorção do corante AD-53 é economicamente viável, uma vez que permite a sua regeneração¹⁹¹

5) CONCLUSÕES

A escolha de um método de remoção de corantes têxteis depende de muitos fatores como pH, concentração e classe do corante, temperatura e tempo. O estudo da capacidade de adsorção e a otimização do método escolhido são imprescindíveis para mostrar que os materiais escolhidos nesta tese podem ser utilizados como adsorventes. Desta forma, os resultados obtidos utilizando os biossorventes PN e PP e os adsorventes NTCPM e CA na remoção de corantes de águas residuais, possui as seguintes conclusões gerais:

- Os corantes VR-120 e AD-53 interagiram com os adsorventes na interface sólido/líquido, quando suspensos em água. As melhores condições foram estabelecidas de acordo com o pH do meio e o tempo de contato necessário para saturar os sítios disponíveis na superfície do adsorvente;
- Os estudos cinéticos utilizados para avaliar a velocidade de adsorção foram de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e ordem geral. Os resultados de regressão mostraram que o modelo de ordem geral foi o que melhor se ajustou com o conjunto de dados experimentais obtidos;
- De acordo com os dados de difusão Intrapartícula, é possível propor um mecanismo de interação dos corantes com os adsorventes. No primeiro passo, os adsorventes estão imersos em solução de ácido (pH 2,0), de modo que os grupos funcionais do adsorvente estão protonados, este passo é rápido. A segunda fase é a atração eletrostática do corante carregado negativamente pela superfície positivamente carregada dos materiais adsorventes a pH 2,0 seguida pela difusão nos poros;
- Os parâmetros termodinâmicos de adsorção de Entalpia (ΔH°), Entropia (ΔS°) e Energia Livre (ΔG°) também foram calculados. A Entalpia (ΔH°) de adsorção indicou que a adsorção é um processo endotérmico e sua magnitude é compatível com uma interação eletrostática entre o adsorvente e o adsorvato. Os valores negativos de (ΔG°) indicam que a adsorção dos corantes VR-120 e AD-53 foi espontânea e favorável para as temperaturas estudadas.

O emprego da Casca de Pinhão Manso em sua forma *in natura* (PN) e em sua forma modificada com plasma (PP) como bioadsorventes mostrou a grande vantagem desses resíduos agrícolas na remoção do corante VR-120. Como conclusões deste estudo, tem-se:

- A funcionalização da superfície do material com plasma não térmico aumentou as propriedades texturais do bioadsorvente e, conseqüentemente, a capacidade de adsorção de PP;
- O tempo de equilíbrio mínimo para o corante foi obtido após 10 horas de contato entre a VR-120 com os bioadsorventes PN e PP;
- A isoterma de Liu foi o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais para o corante VR-120;
- A capacidade máxima de adsorção para o corante foi de 40,94 e 65,63 mg g⁻¹ a 323 K, para PN e PP como bioadsorventes, respectivamente;
- Para o tratamento de efluente têxteis, os bioadsorventes mostraram bom desempenho com remoção de 68,2% para PN e 94,6% para PP de uma mistura de corantes em meio contendo concentrações levadas de solução salina;
- Nos estudos de dessorção, a solução composta por acetona a 50% + 50% de 0,050 mol L⁻¹ de NaCl removeu pelo menos 90,38% do corante VR-120 dos bioadsorventes PN e PP. A eficiência de remoção do corante foi reduzida a 7,3% após 4 ciclos de adsorção/dessorção.

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

- Os nanotubos de carbono de parede múltipla (NTCPM) e carvão ativo (CA) se mostraram bons adsorventes na remoção do corante AD-53 (maior que 95%) de soluções aquosas;
- Os dados de equilíbrio de adsorção do corante AD-53 foram analisados usando as isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips, sendo esta última a que se ajustou melhor aos dados experimentais. As capacidades máximas de adsorção foram de 409,4 mg g⁻¹ para NTCPM e 135,2 mg g⁻¹ para CA, devido às capacidades textuais dos adsorventes;

- A simulação do efluente têxtil indicou bons desempenhos dos adsorventes removendo mais que 99,87% (NTCPM) e 97,00% (CA) da mistura de corantes. Estes resultados mostram claramente que NTCPM e CA podem ser usados no tratamento de efluentes reais;
- NTCPM carregados com o corante AD-53 podem ser regenerado de forma eficiente utilizando uma mistura de acetona a 50% + 50% de 3,0 mol L⁻¹ de NaOH. Este material pode ser regenerado e utilizado em diversos ciclos de adsorção/dessorção. No entanto, o CA possui regeneração máxima de 34%

6) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] van den Dungen, M. W.; Rijk, J. C. W.; Kampman, E.; Wilma T. Steegenga, W. T.; Murk, A. *J. Toxicol. in Vitro* **2015**, *29*, 769, Wang, X.; Xia, T. *J. Environ. Sci.* **2015**, *34*, 256.
- [2] Prola, L. D. T.; Acayanka, E., Lima, E. C.; Bestetti, C.; Santos, W. O.; Pavan, F. A.; Dias, S. L. P.; Tarley, C. R. T.; Application of aqai stalks as biosorbent for the removal of Evans Blue and Vilmafix Red RR-2B dyes from aqueous solutions *Desalination Wat. Treat.* **2013**, *51*, 4582.
- [3] Seckin, C.; Bayulken, A. R. *Appl. Energ.* **2013**, *110*, 55.
- [4] Trujillo-Reyes, J.; Peralta-Videa, J. R.; Gardea-Torresdeya, J. L. *J. Hazard. Mat.* **2014**, *280*, 487.
- [5] de Lima, R.O.A, Bazo, A.P., Salvadori, D.M.F., Rech, C.M., Oliveira, D.P., Umbuzeiro, G. A. Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source *Mutat. Res.* **2007**, *626*, 53. Martínez-Sales, M.; García-Ximénez, F.; Espinós, F.J. *J. Environ. Sci.* **2015**, *33*, 254.
- [6] Gupta, V.K.; Ali, I. *Environmental Water Advances in Treatment, Remediation and Recycling*, Elsevier, Oxford, **2013**.
- [7] Gupta, V. K.; Suhas; Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review *J. Environ. Manage.* **2009**, *90*, 231.
- [8] Buthiyappan, A.; Aziz, A. R. A.; Daud, W. M. A. W. Degradation performance and cost implication of UV-integrated advanced oxidation processes for wastewater treatments *Rev Chem Eng* **2015**, *31*, 263.
- [9] Punzi, M.; Anbalagan, A.; Börner, R. A.; Svensson, B. M.; Jonstrup, M.; Mattiasson, B.; Degradation of a textile azo dye using biological treatment followed by photo-Fenton oxidation: Evaluation of toxicity and microbial community structure *Chem. Eng. J.* **2015**, *270*, 290.
- [10] Suzuki, H.; Araki, S.; Yamamoto, H. J. Evaluation of advanced oxidation processes (AOP) using O₃, UV, and TiO₂ for the degradation of phenol in water *Water Process. Eng.* **2015**, *7*, 54.
- [11] Cardoso, N. F.; Lima, E. C.; Royer, B.; Bach, M. V.; Dotto, G. L.; Pinto, L. A. A.; Calvete, T.; Comparison of *Spirulina platensis* microalgae and commercial activated carbon as adsorbents for the removal of Reactive Red 120 dye from aqueous effluents *J. Hazard. Mat.* **2012**, *241–242*, 146.

- [12] Singh, S. K.; Townsend, T. G.; Mazyck, D.; Boyer, T. H.; Equilibrium and intra-particle diffusion of stabilized landfill leachate onto micro- and meso-porous activated carbon *Water Res.* **2012**, *46*, 491.
- [13] Mishra, A. K.; Arockiadoss, T.; Ramaprabhu, S.; Study of removal of azo dye by functionalized multi walled carbon nanotubes *Chem. Eng. J.* **2010**, *162*, 1026.
- [14] Oguntimein, G. B; Biosorption of dye from textile wastewater effluent onto alkali treated dried sunflower seed hull and design of a batch adsorber *J. Environ. Chem. Eng.* **2015**, *3*, 2647.
- [15] Bello, S. O.; Adegoke, K. A.; Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents *Wat. Resour. Ind.* **2015**, *12*, 8.
- [16] Noroozi, B.; Sorial, G. A.; Applicable models for multi-component adsorption of dyes: A review *J. Environ. Sci.* **2013**, *25(3)*, 419.
- [17] Zaroni, M. V.; Carneiro, P. A.; *Ciência Hoje* **2001**, *29*, 61.
- [18] Mishra, A.; Clark, J. H.; *Green Materials for Sustainable Water Remediation and Treatment* Cambridge, UK, *Royal Society of Chemistry*, **2013**.
- [19] Puzyn, T.; Mostrag-Szlichtyng, A.; Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update Polônia, *InTech* **2012**.
- [20] Yagub, M. T.; Sen, T. K.; Afroze, S.; Ang, H. M.; Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review *Adv. Colloid Interfac.* **2014**, *209*, 172.
- [21] Salleh, M. A. M.; Mahmoud, D. K.; Karim, W. A. W. A.; Idris, A.; Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review *Desalination* **2011**, *280*, 1.
- [22] Zollinger, H. *Color: A Multidisciplinary Approach*, Suíça, *John Wiley* **1999**
- [23] Seow, T. W.; Lim, C. K. Removal of Dye by Adsorption: A Review *Int. J. Appl. Eng. Res.* **2016**, *11(4)*, 2675.
- [24] Pratt, M.; Taraska, V.; Disperse blue dyes 106 and 124 are common causes of textile dermatitis and should serve as screening allergens for this condition *Am J Contact Dermat.* **2000**, *11(1)*, 30. Malinauskiene, L.; Bruze, M.; Ryberg, K.; Zimerson, E.; Isaksson, M.; Contact allergy from disperse dyes in textiles: a review *Contact Dermatitis* **2013**, *68(2)*, 65.
- [25] Royer, B.; Cardoso, N. F.; Lima, E. C.; Macedo, T. R.; Airoldi, C.; A useful organofunctionalized layered silicate for textile dye removal *J. Haz. Mat.* **2010**, *181*, 366.

- [26] Holkar, C. R.; Jadhav, A. J.; Pinjari, D. V.; Mahamuni, N. M.; Pandit, A. B.; A critical review on textile wastewater treatments: Possible *Approaches J. Environ. Manage* **2016**, *182*, 351.
- [27] Mezohegyi, G.; van der Zee, F. P.; Font, J.; Fortuny, A.; Fabregat, A.; Towards advanced aqueous dye removal processes: A short review on the versatile role of activated carbon *J. Environ. Manage.* **2012**, *102*, 148.
- [28] Joo, S. H.; Tansel, B.; Novel technologies for reverse osmosis concentrate treatment: A review *J. Environ. Manage.* **2015**, *150*, 322.
- [29] Ganiyu, S. O.; van Hullebusch, E. D.; Cretin, M.; Esposito, G.; Oturan, M. A.; Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues: A critical review *Sep. Pur. Technol.* **2015**, *156*, 891.
- [30] Nguyen, T. A.; Juang, R. S.; Treatment of waters and wastewaters containing sulfur dyes: A review *Chem. Engin. J.* **2013**, *219*, 109.
- [31] Han, G.; Liang, C. Z.; Chung, T. S.; Martin Weber, M.; Staudt, C.; Maletzko, C. Combination of forward osmosis (FO) process with coagulation/flocculation (CF) for potential treatment of textile wastewater *Water Res* **2016**, *91*, 361.
- [32] Sharma, S. K.; Sanghi, R.; Advances in water treatment and pollution prevention; *Springer, Nova Iorque*, **2012**.
- [33] Wu, C.; Wang, L.; Hu, B.; Ye, J.; Influential factors of formation kinetics of flocs produced by water treatment coagulants *J. Environ. Sci.* **2013**, *25(5)*, 1015.
- [34] Lau, Y. Y.; Wong, Y. S.; Teng, T. T.; Morad, N.; Rafatullah, M.; Ong, S. A. Coagulation-flocculation of azo dye Acid Orange 7 with green refined laterite soil *Chem. Eng. J.* **2014**, *246*, 383.
- [35] Helmer, R.; Hespanhol, I.; *Water Pollution Control - A Guide to the Use of Water Quality Management Principles*, WHO/UNEP, Londres, **1997**.
- [36] Singh, R. L.; Singh, P. K.; Singh, R. P.; Enzymatic decolorization and degradation of azo dyes: A review *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2015**, *104*, 21.
- [37] Wols, B. A.; Hofman-Caris, C.H.M. Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water *Water Res.* **2012**, *46*, 2815.
- [38] Ribeiro, A. R.; Nunes, O. C.; Pereira, M. F. R.; Silva, A. M. T. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive *Environ. Int.* **2015**, *75*, 33.

- [39] Litter, M. I.; Quici, N.; Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment *Recent Pat. Eng.* **2010**, *4*, 217.
- [40] Kalra, S. S.; Mohan, S.; Sinha A.; Singh, G.; Advanced Oxidation Processes for Treatment of Textile and Dye Wastewater: A Review, *Artigo em 2011 2nd International Conference on Environmental Science and Developmen* Singapura, Malásia, **2011**.
- [41] Stasiulaitiene, I.; Martuzevicius, D.; Abromaitis, V.; Tichonovas, M.; Baltrusaitis, J.; Brandenburg, R.; Pawelec, A.; Schwock, A.; Comparative life cycle assessment of plasma-based and traditional exhaust gas treatment technologies *J. Clean. Prod.* **2015**, *87*, 826.
- [42] Al-Kdas, D.; Idris, A.; Saed, K.; Guan, C. T.; Treatment of Textile Wastewater by Advanced Oxidation Process – A Review *Global Nest: the Int. J.* **2004**, *6*, 222.
- [43] Parsa, J. B.; Negahdar, S. H.; Treatment of wastewater containing Acid Blue 92 dye by advanced ozone-based oxidation methods *Sep. Pur. Technol.* **2012**, *98*, 315.
- [44] Chowdhury, P.; Viraraghavan, T.; Sonochemical degradation of chlorinated organic compounds, phenolic compounds and organic dyes – A review *Sci. Total Environ* **2009**, *407*, 2474.
- [45] Sharma, S.; Jimit Buddhdev, J.; Manish Patel, M. Jayesh P Ruparelia Studies on Degradation of Reactive Red 135 Dye in Wastewater using Ozone *Procedia Eng.* **2013**, *51*, 451.
- [46] Ghahfarokhi, Z. S.; Ejhieh, A. N. As-synthesized ZSM-5 zeolite as a suitable support for increasing the photoactivity of semiconductors in a typical photodegradation process *Mat. Sci. in Semicon. Proc.* **2015**, *39*, 265.
- [47] Jean-Marie Herrmann, J. M.; Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants *Catal. Today* **1999**, *53*, 115.
- [48] Saravanan, R.; Khan, M. M.; Gupta, V. K.; Mosquera, E.; Gracia, F.; Narayanan, V.; Stephen, A. ZnO/Ag/CdO nanocomposite for visible light-induced photocatalytic degradation of industrial textile effluents *J. Colloid. Interf. Sci.* **2015**, *452*, 126.
- [49] Nagarjuna, R.; Roy, S.; Ganesan, R. Polymerizable sol-gel precursor mediated synthesis of TiO₂ supported zeolite-4A and its photodegradation of methylene blue *Micropor. Mesopor. Mat.* **2015**, *211*, 1.

- [50] Malato, S.; Fernández-Ibáñez, P.; M.I. Maldonado, M. I.; Blanco, J.; Gernjak, W.; Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends *Catal. Today* **2009**, *147*, 1.
- [51] Arjunan Babuponnusami, A.; Muthukumar, K.; A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment *J. Environ. Chem. Engin.* **2014**, *2*, 557.
- [52] Nidheesh, P. V.; Gandhimathi, V.; Ramesh, S. T.; Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review *Environ Sci Pollut Res.* **2013**.
- [53] Su, C. X. H.; Low, L. W.; Teng, T. T.; Wong, Y. S.; Combination and hybridisation of treatments in dye wastewater treatment: A review *J. Environ. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 3618.
- [54] Lahkimi, A.; Oturan, M. A.; Nihal Oturan, N.; Chaouch, M.; Removal of textile dyes from water by the electro-Fenton process *Environ Chem Lett* **2007**, *5*, 35.
- [55] Wang, N.; Zheng, T.; Zhang, G.; Wang, P.; A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment *J. Environ. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 762.
- [56] Soon, A. N.; Hameed, B. H.; Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process *Desalination* **2011**, *269*, 1.
- [57] Fomina, M.; Michael, G.; Gadd Biosorption: current perspectives on concept, definition and application *Bioresour. Technol.* **2014**, *160*, 3.
- [58] Safa, Y.; Bhatti, H. N.; Factors Affecting Biosorption of Direct Dyes from Aqueous Solution *Asian J. Chem.* **2010**, *22*, 6625.
- [59] Ribas, M. C.; Adebayo, M. A.; Prola, L. D. T.; Lima, E. C.; Cataluña, R.; Feris, L. A.; Puchana-Rosero, M. J.; Machado, F. M.; Pavan, F. A.; Calvete, T.; Comparison of a homemade cocoa shell activated carbon with commercial activated carbon for the removal of reactive violet 5 dye from aqueous solutions *Chem. Eng. J.* **2014**, *248*, 315.
- [60] Heller, R.; Zoback, M.; Adsorption of methane and carbon dioxide on gas shale and pure mineral samples *J. Unconv. Oil Gas Resour.* **2014**, *8*, 14.
- [61] Ruthven, D. M., *Principles of adsorption and adsorption process*, John Wiley e Sons: Nova Iorque, **1984**.
- [62] Lima, E.C.; Adebayo, M.A.; Machado, F.M. *Kinetic and Equilibrium Models of Adsorption in Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications*, Bergmann CP, Machado FM, (Edt.); Springer: Brasil, **2015**, p.33.

- [63] Natural Tec - Tratamento de Água e Meio Ambiente, disponível em <http://www.naturaltec.com.br/Carvao-Ativado.html> (acesso em 01/09/2016).
- [64] Srinivasan, A.; Viraraghavan, T.; Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review *J. Environ. Manage.* **2010**, *91*, 1915.
- [65] Vagheti, J. C. P.; Lima, E. C.; Royer, B.; Cardoso, N. F.; Martins, B.; Calvete, T.; Pecan nutshell as biosorbent to remove toxic metals from aqueous solution. *Sep. Sci. Technol.* **2009**, *44*, 615.
- [66] Machado, F. M.; Carmalin, S.; Lima, E. C.; Dias, S. L. P.; Prola, L. D. T.; Saucier, C.; Jauris, I. M.; Zanella, I.; Fagan, S. B.; ADSORPTION OF Alizarin Red S Dye By Carbon Nanotubes: An Experimental and Theoretical Investigation. *J. Phys. Chem. C*, **2016**, *120*, 18296.
- [67] Kumar, K. V.; Sivanesan, S.; Isotherms for Malachite Green onto rubber wood (*Hevea brasiliensis*) sawdust: Comparison of linear and non-linear methods *Dyes Pigm.* **2007**, *72*, 124.
- [68] Hassan, H. Z.; Mohamad, A. A.; Alyousef, Y.; Al-Ansary, H. A.; A review on the equations of state for the working pairs used in adsorption cooling systems *Renew. Sustain. Energ. Rev.* **2015**, *45*, 600.
- [69] Liu, X.; Lee, J.; Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewaters *Bioresource Technol.* **2014**, *160*, 67.
- [70] Rangabhashiyam, S.; Anu, N.; Nandagopal, M. S. G.; Selvaraju, N.; Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts *J. Environ. Chem. Eng.* **2014**, *2*, 398.
- [71] Lagmuir, I.; Adsorption of gases on glass, mica and platinum *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 1361.
- [72] Freundlich, H.; Adsorption in solution. *Phys. Chem. Soc.* **1906**, *40*, 1361.
- [73] Foo, K. Y.; Hameed, B. H.; Insights into the modeling of adsorption isotherm systems *Chem. Eng. J.* **2010**, *156*, 2.
- [74] Sips, R.; On the structure of a catalyst surface. *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 490.
- [75] Liu, Y., Liu, Y.J.; Review-Biosorption isotherms, kinetics and Thermodynamics *Sep. Purif. Technol.* **2008**, *61*, 229.
- [76] Liu, Y.; Xu, H.; Yang, S. F.; Tay, J. H.; A general model for biosorption of Cd^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} by aerobic granules *J. Biotechnol.* **2003**, *102* (3), 233.
- [77] Saucier, C.; Adebayo, M. A.; Lima, E. C.; Cataluña, R.; Thue, P. S.; Prola, L. D. T.; Puchana-Rosero, M. J.; Machado, F. M.; Pavan, F. A.; Dotto, G. L.; Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal

- of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents. *J. Hazard. Mat.* **2015**, *289*, 18.
- [78] Calvete, T.; Lima, E. C.; Cardoso, N. F.; Dias, S. L. P.; Pavan, F. A.; Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian pine-fruit-shell for the removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution—Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies *Chem. Eng. J.* **2009**, *155*, 627.
- [79] Apul, O. G.; Karanfil, T.; Adsorption of synthetic organic contaminants by carbon nanotubes: A critical review *Water Res.* **2015**, *68*, 34. Jin, X.; Yu, B.; Chen, Z.; Arocena, J. M.; Thring, R. W.; Adsorption of Orange II dye in aqueous solution onto surfactant-coated zeolite: Characterization, kinetic and thermodynamic studies *Adv. Colloid Interfac.* **2014**, *435*, 15.
- [80] Gupta, V. K.; Gupta, B.; Rastogi, A.; Agarwal, S.; Nayak, A.; A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye—Acid Blue 113 *J. Hazard. Mater.* **2011**, *186*, 891.
- [81] Malash, G. F.; El-Khaiary, M.I.; Piecewise linear regression: A statistical method for the analysis of experimental adsorption data by the intraparticle-diffusion models *Chem. Eng. J.* **2010**, *163*, 256.
- [82] Gautam, R. K.; Mudhoo, A.; Lofrano, G.; Chattopadhyaya, M. C.; Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration *J. Environ. Chem. Eng.* **2014**, *2*, 239.
- [83] Liu, X.; Lee, J.; Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewaters *Bioresour. Technol.* **2014**, *160*, 67.
- [84] Liu, Y., Shen, L., A general rate law equation for biosorption. *Biochem. Eng. J.* **2008**, *38*, 390.
- [85] Alencar, W. S.; Lima, E. C.; Royer, B.; Santos, B. D.; Calvete, T.; Silva, E. A.; Alves, C. N.; Application of Aqai Stalks as Biosorbents for the Removal of the Dye Procion Blue MX-R from Aqueous Solution *Sep. Sci. Technol.* **2012**, *47*, 513.
- [86] Ho, Y. S.; Review of second-order models for adsorption systems *J. Hazard. Mat.* **2006**, *B 136*, 681.
- [87] Ministério da Agricultura, disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/estatisticas> (acesso em 01/09/2016)
- [88] EBC Agência Brasil, disponível em: <http://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/2016-01/ibge-safra-de-2015-e-recorde-e-de-2016-crescera-05>, (acesso em 01/09/2016)

- [89] Portal Brasil, disponível em: <http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2016/04/safra-de-graos-2015-2016-atingira-209-milhoes-de-toneladas>, (acesso em 01/09/2016); EBC Agência Brasil, disponível em: <http://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/2016-01/ibge-safra-de-2015-e-recorde-e-de-2016-crescera-05>, (acesso em 01/09/2016).
- [90] Herbert, G. M. J.; Krishnan, A. U.; Quantifying environmental performance of biomass energy *Renew. Sustain. Energ. Rev.* **2016**, *59*, 292.
- [91] Chakraborty, R.; Chatterjee, S.; Mukhopadhyay, P.; Barman, S.; Progresses in Waste Biomass derived Catalyst for Production of Biodiesel and Bioethanol: A Review *Procedia Environ. Sci.* **2016**, *35*, 546.
- [92] Gomes, G. M. F.; Vilela, A. C. F.; Zen, L. D.; Osório, E.; Aspects for a cleaner production approach for coal and biomass use as a decentralized energy source in southern Brazil *J.Clean. Prod.* **2013**, *47*, 85.
- [93] Liu, C. M.; Wu, S. Y.; From biomass waste to biofuels and biomaterial building blocks *Renew. Energ.* **2016**, *96*, 1056.
- [94] Kang, K.; Azargohar, R.; Dalai, A. K.; Wang, H.; Hydrogen production from lignin, cellulose and waste biomass via supercritical water gasification: Catalyst activity and process optimization study *Energ. Convers. Manage.* **2016**, *117*, 528.
- [95] Cutillas-Barreiro, L.; Paradelo, R.; Igrexas-Soto, A.; Núñez-Delgado, A.; Fernández-Sanjurjo, M. J.; Álvarez-Rodríguez, E.; Garrote, G.; Nóvoa-Muñoz, J. C.; Arias-Estévez, M.; Valorization of biosorbent obtained from a forestry waste: Competitive adsorption, desorption and transport of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2016**, *131*, 118.
- [96] Lee, L. Y.; Gan, S.; Tan, M. S. Y.; Lim, S. S.; Lee, X. J.; Lam, Y. F.; Effective removal of Acid Blue 113 dye using overripe Cucumis sativus peel as an eco-friendly biosorbent from agricultural residue *J. Clean. Prod.* **2016**, *113*, 194. Vassilev, S. V.; Baxter, D.; Andersen, L. K.; Christina G. Vassileva An overview of the chemical composition of biomass *Fuel* **2010**, *89*, 913.
- [97] Hossain, M. A.; Jewaratnam, J.; Ganesan, P.; Prospect of hydrogen production from oil palm biomass by thermochemical process: A review *Int. J. Hydrogen Energ.* **2016**, *1*.
- [98] Fenemma, O. R Damodaran, S.; Parkin, K. L.; *FENEMMA Quimica de Alimentos*, Artmed: São Paulo, 4ª Edição, **2010**.
- [99] Kucvřová, V.; Výbohová, E.; Čaňová, I.; Ďurkovič, J.; The effects of both insoluble lignin and the macromolecular traits of cellulose on the content of

- saccharides within solids during hydrothermal pretreatment of hybrid poplar wood *Ind. Crops Prod.* **2016**, *91*, 22.
- [100] Saini, J. K.; Patel, A. K.; Adsul, M.; Singhanian, R. R.; Cellulase adsorption on lignin: A roadblock for economic hydrolysis of biomass *Renew. Energ.* 2016, *98*, 29.
- [101] Suhas, P. J. M.; Carrott, M. M. L.; Carrott, R. Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review *Bioresour. Technol.* 2007, *98*, 2301.
- [102] Nature Research, disponível em: <http://www.nature.com/scitable/content/structure-of-lignocellulose-14464273> (acessado em 25/09/2016).
- [103] Abbas, F. S.; Dyes Removal from Wastewater Using Agricultural Waste *Adv. Environ. Biol.* 2013, *7*(6), 1019.
- [104] Tanyildizi, M. S.; Modeling of adsorption isotherms and kinetics of reactive dye from aqueous solution by peanut hull *Chem. Eng. J.* 2011, *168*, 1234.
- [105] Yu, J.; Zhu, J.; Feng, L.; Cai, X.; Zhang, Y.; Chi, R.; Removal of cationic dyes by modified waste biosorbent under continuous model: Competitive adsorption and kinetics *Arab. J. Chem.*, 2015. Noreen, S.; Bhatti, H. N.; Fitting of equilibrium and kinetic data for the removal of Novacron Orange P-2R by sugarcane bagasse *J. Ind. Eng. Chem.* 2014, *20*, 1684.
- [106] Ong, S. T.; Keng, P. S.; Lee, S. L.; Leong, M. H.; Hung, Y. T.; Equilibrium studies for the removal of basic dye by sunflower seed husk (*Helianthus annuus*) *J. Phys. Sci.* 2010, *5* (8), 1270.
- [107] Ekpete, O. A.; Horsfall, M. J. N. R.; Preparation and Characterization of Activated Carbon derived from Fluted Pumpkin Stem Waste (*Telfairia occidentalis* Hook F) *Res. J. Chem. Sci.*, 2011, *1*(3), 10.
- [108] Oliveira, L.S.; Franca, A.S.; Alves, T.M.; Rocha, S.D.F.; Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters, *J. Hazard. Mater.* 2008, *155*, 507.
- [109] Asgher, M.; Biosorption of Reactive Dyes: A Review *Water Air Soil Pollut.* 2012, *223*, 2417.
- [110] Gisi, S.; Lofrano, G.; Grassi, M.; Notarnicola, M.; Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review *Sustain. Mat. Technol.*, 2016, *9*, 10.
- [111] Zafar, M. N.; Parveen, A.; Nadeem, R.; A pretreated green biosorbent based on Neem leaves biomass for the removal of lead from wastewater *Desalin. Water Treat.* 2013, *51*, 4459.

- [112] Amela, K.; Hassen, M. A. Kerroum, D.; Isotherm and Kinetics Study of Biosorption of Cationic Dye onto Banana Peel Energy Procedia, 2012, 19, 286.
- [113] Nagda, G. K.; Ghole, V. S.; Biosorption of congo red by hydrogen peroxide treated tendu waste Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng., 2009, 6, 195.
- [114] Bharathi, K. S.; Ramesh, S. T.; Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: a review Appl Water Sci, 2013, 3, 773.
- [115] Tripathi, M.; Sahu, J. N.; Ganesan, P.; Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review Renew. Sustain. Energ. Rev. 2016, 55, 467.
- [116] Deniz, F.; Kepekci, R. A.; Dye biosorption onto pistachio by-product: A green environmental engineering approach J. Mol. Liq., 2016, 215, 565.
- [117] dos Santos, D. C.; Adebayo, M. A.; de Fátima Pinheiro Pereira, S.; Prola, L. D. T.; Cataluña, R.; Lima, E. C.; Saucier, C.; Gally, C. R.; Machado, F. M. New Carbon Composite Adsorbents for the Removal of Textile Dyes from Aqueous Solutions: Kinetic, Equilibrium, and Thermodynamic Studies. Korean J. Chem. Eng. 2014, 31 (8), 1470.
- [118] Magureanu, M.; Mandache, N. B.; Parvulescu, V. I.; Degradation of pharmaceutical compounds in water by non-thermal plasma treatment Water Res. 2015, 81, 124.
- [119] Laminsi, S.; Acayanka, E.; Nzali, S.; Ndifon, P. T.; Brisset, J. L.; Direct impact and delayed post-discharge chemical reactions of Fell complexes induced by non-thermal plasma Desalin. Water Treat. 2012, 37, 38.
- [120] Li, Q.; Lu, H.; Xiao, H.; Gao, K.; Diao, M.; Adsorption capacity of superabsorbent resin composite enhanced by non-thermal plasma and its adsorption kinetics and isotherms to lead ion in water J. Environ. Chem. Eng., 2013, 1, 996.
- [121] Xiong, Q.; Lu, X.; Ostrikov, K.; Xiong, Z.; Xian, Y.; Zhou, F.; Zou, C.; Hu, J.; Gong, W.; Jiang, Z.; Length control of He atmospheric plasma jet plumes: Effects of discharge parameters and ambient air Phys. Plasmas 2009, 16.
- [122] Schutze, A.; Jeong, J. Y.; Babayan, S. E.; Park, J.; Selwyn, G. S.; Robert F. Hicks, R. F.; The Atmospheric-Pressure Plasma Jet: A Review and Comparison to Other Plasma Sources IEEE T. Plasma Sci., 1998, 26.
- [123] Chakraborty, S.; Chowdhury, S.; Das Saha, P.; Adsorption of Crystal Violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk Carbohydr. Polym. 2011, 86, 1533.

- [124] Srivastava, R.; Rupainwar, D. C.; A comparative evaluation for adsorption of dye on Neem bark and Mango bark powder Indian J. Chem. Technol., 2011, 18, 67.
- [125] Edrisi, S. A.; Dubey, R. K.; Tripathi, V.; Bakshi, M.; Srivastava, P.; Jamil, S.; Singh, H. B.; Singh, N.; Abhilash, P. C.; *Jatropha curcas* L.: A crucified plant waiting for resurgence Renew. Sustain. Energ. Rev. 2015, 41, 855.
- [126] Campo Vivo, disponível em: <http://campovivo.com.br/sem-categoria/Pesquisas-com-pinhao-manso-avancam-na-Embrapa> (acesso em 15/09/2016).
- [127] Jourabchi, S. A.; Gan, S.; Ng, H. K.; Comparison of conventional and fast pyrolysis for the production of *Jatropha curcas* bio-oil Appl. Therm. Eng. 2016, 99, 160.
- [128] Carey, F. A.; Sundberg, R. J.; Advanced Organic Chemistry; Springer: Nova Iorque, 2007.
- [129] Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S.; Organic Chemistry, Oxford: Nova Iorque, 2ª Edição, 2012.
- [130] Braag, W. H., Braag W. L.; The structure of diamond, Nature 1913, 557.
- [131] Harris, P. J. F.; Carbon nanotubes and related structures; Cambridge University Press: 1999.
- [132] Iijima, S, Helical microtubules of graphitic carbon, Nature 1991, 354, 56.
- [133] Tanaka, K.; Yamabe, T.; Fukui, K.; The Science and Technology of Carbon Nanotubes Elsevier Science Ltd, 1999.
- [134] Guldi, M. D.; Martín, N.; Carbon nanotubes and Related Structures, Synthesis, Characterization, Funcionalization and Applications Wiley CH: Weinheim, Alemanha, 2010.
- [135] Ren, X.; Chen, C.; Nagatsu, M.; Wang, X.; Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review Chem. Eng. J. 2011, 170, 395.
- [136] Popov, V. N.; Carbon nanotubes: properties and application Mat. Sci. Eng. R, 2004, 43, 61.
- [137] He, H.; Pham-Huy, L. A.; Dramou, P.; Xiao, D.; Zuo, P.; Pham-Huy, C.; Carbon Nanotubes: Applications in Pharmacy and Medicine Biomed. Res. Int. 2013, 1.
- [138] Tan, C. W.; Tan, K. H.; Ong, Y. T.; Mohamed, A. R.; Zein, S. H. S.; Tan, S. H.; Energy and environmental applications of carbon nanotubes Environ. Chem. Lett. 2012, 10, 265.
- [139] Kordkheili, H. Y.; Farsi, M., Rezazadeh, Z. Physical, mechanical and morphological properties of polymer composites manufactured from carbon nanotubes and wood flour Compos. Part B 2013, 44, 750. De Volder, M. F. L.;

- Tawfick, S. H.; Baughman, R. H.; Hart, A. J.; Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications Science 2013, 339, 535.
- [140] Yao, Y. X.; Li, H. B.; Liu, J. Y.; Tan, X. L.; Yu, J. G.; Peng, Z. G.; J. Nanomaterials 2014.
- [141] Machado, F. M.; Bergmann, C. P.; Fernandes, T. H. M.; Lima, E.C.; Royer, B.; Calvete, T.; Fagan, S. B.; Adsorption of Reactive Red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon *J. Hazard. Mater.* **2011**, *192*, 1122.
- [142] Machado, F M.; Bergmann, C. P.; Lima, E. C.; ROYER, B.; Souza, F. E.; Jauris, I. M.; Calvete, T.; Fagan, S. B.; Adsorption of Reactive Blue 4 dye from water solutions by carbon nanotubes: experiment and theory *Phys. Chem. Chem. Phys* **2012**, *14*, 11139.
- [143] Gupta, V. K.; Kumar, R.; Nayak, A.; Saleh, T. S.; Barakat, M. A.; Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: A review *Adv. Colloid Interfac.* **2013**, *193–194*, 24.
- [144] Chatterjee, S., Chatterjee, T., Lim, S.R., Woo, S.H.; Effect of the addition mode of carbon nanotubes for the production of chitosan hydrogel core–shell beads on adsorption of Congo red from aqueous solution. *Bioresour. Technol.* 2011, *102*, 4402.
- [145] Wang, S., Ng, C.W., Wang, W., Li, Q., Hao, Z.; Synergistic and competitive adsorption of organic dyes on multiwalled carbon nanotubes. *Chem. Eng. J.* **2012**, *197*, 34.
- [146] Mishra, A. K.; Arockiadoss, T.; Ramaprabhu, S.; Study of removal of azo dye by functionalized multi walled carbon nanotubes *Chem. Eng. J.* **2010**, *162*, 1026
- [147] Deniz, F.; Kepekci, R. A.; Dye biosorption onto pistachio by-product: A green environmental engineering approach *J. Mol. Liq.* 2015, *212*, 266.
- [148] Bozbas, S. K.; Boz, Y.; Low-cost biosorbent: Anadara inaequalis shells for removal of Pb(II) and Cu(II) from aqueous solution *Process Saf. Environ.* 2016, *99*, 20.
- [149] Zhua, H. Y.; Fua, Y. Q.; Jianga, R.; Yaoa, J.; Liub, L.; Chena, Y. W.; Xiao, L.; Zengc, G. M.; Preparation, characterization and adsorption properties of chitosan modified magnetic graphitized multi-walled carbon nanotubes for highly effective removal of a carcinogenic dye from aqueous solution *App. Surf. Sci.* 2013, *285P*, 865.

- [150] Sun, X.; Ou, H.; Miao, C.; Chen, L.; Removal of sudan dyes from aqueous solution by magnetic carbon nanotubes: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies *J. Ind. Eng. Chem.* 2015, 22, 373.
- [151] Li, Y.; Du, Q.; Liu, T.; Peng, X.; Wang, J.; Sun, J.; Wang, Y.; Wu, S.; Wang, Z.; Xia, Y.; Xia, L.; Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes *Chem. Eng. Res. Des.* 2013, 91, 361.
- [152] Sabna, V.; Thampi, S. G.; Chandrakaran S.; Adsorption of crystal violet onto functionalised multi-walled carbon nanotubes: Equilibrium and kinetic studies *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2015.
- [153] Wang, S.; Ng, C. W.; Wang, W.; Li, Q.; Hao, Z.; Synergistic and competitive adsorption of organic dyes on multiwalled carbon nanotubes *Chem. Eng. J.* 2012, 197, 34.
- [154] Rajabi, M.; Mirza, B.; Mahanpoor, K.; Mirjalili, M.; Najafi, F.; Moradi, O.; Sadegh, H.; Shahryari-ghoshekandi, R.; Asif, M.; Tyagi, I.; Agarwal, S.; Vinod Gupta, V. K.; Adsorption of malachite green from aqueous solution by carboxylate group functionalized multi-walled carbon nanotubes: Determination of equilibrium and kinetics parameters *J. Ind. Eng. Chem.* 2016, 34,130.
- [155] Zhao, D.; Zhang, W.; Chen, C.; Wang, X.; Adsorption of methyl orange dye onto multiwalled carbon nanotubes *Procedia Environ. Sci.* 2013, 18, 890.
- [156] Chang, P. R.; Zheng, P.; Liu, B.; Anderson, D. P.; Yu, J.; Ma, X.; Characterization of magnetic soluble starch-functionalized carbon nanotubos and its application for the adsorption of the dyes *J. Hazard. Mat.* 2011, 186, 2144.
- [157] Bierdel, M.; Buchholz, S.; Michele, S.; Mieczko, L.; Rudolf, R.; Voetz, M.; Wolf, A.; Industrial production of multiwalled carbon nanotubes *Phys. Stat. Sol. (b)*, **2007**, 244, 3939.
- [158] Hessel, C., Allegre, C., Maisseu, M., Charbit, F., Moulin, P.; Guidelines and legislation for dye house effluents. *J. Environ. Manage.* 2007, 83, 171.
- [159] Knoerr, R.; Brendlé, J.; Lebeau, B.; Demais, H.; Preparation of ferric oxide modified diatomite and its application in the remediation of As(III) species from solution *Micropor. Mesopor. Mat.* 2013, 168, 92.
- [160] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E.; Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* 1938, 60, 309.
- [161] Barrett, E.; Joyner, E.; Halenda, P.; The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms *J. Am. Chem. Soc.* 1951, 73, 373.

- [162] Zong, E.; Liu, X.; Jiang, J.; Fu, S.; Chu, F.; Preparation and characterization of zirconia-loaded lignocellulosic butanol residue as a biosorbent for phosphate removal from aqueous solution *App. Surf. Sci.*, 2016, 387, 419.
- [163] Seda Bozbas, K.; Boz, Y.; Low-cost biosorbent: *Anadara inaequalis* shells for removal of Pb(II) and Cu(II) from aqueous solution *Process Saf. Environ. Prot.* **2016**, 103, 144.
- [164] Y. N.; Bhaduri, B.; Joshi, H. C.; Srivastava, A.; Verma, N.; Aqueous phase adsorption of different sized molecules on activated carbon fibers: Effect of textural properties *Chemosphere* 2016, 155 62.
- [165] Jung, K. W.; Choi, B. H.; Hwang, M. J.; Jeong, T. U.; Prajapati, K. H. A. Fabrication of granular activated carbons derived from spent coffee grounds by entrapment in calcium alginate beads for adsorption of acid orange 7 and methylene blue *Bioresour. Technol.* **2016**, 219, 185
- [166] Jing, X.; Sun, F.; Ren, H.; Tian, Y.; Guo, M.; Li, L.; Targeted, Z. G.; synthesis of micro-mesoporous hybrid material derived from octaphenylsilsesquioxane building units *Micropor. Mesopor. Mater* 2013, 165, 99.
- [167] Bártolo et al. *Green Design, Materials and Manufacturing Processes*; Taylor e Francis: Nova Iorque, 2013.
- [168] Moussa, D.; Abdelmalek, F.; Benstaali, B.; Addou, A.; Hnatiuc, E.; Brisset, J.L.; Acidity control of the oxidation reactions induced by a non-thermal plasma treatment of aqueous effluents in pollutant abatement process *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 2005, 29, 189.
- [169] Benstaali, B.; Boubert, P.; Cheron, B.; Addou, A.; Brisset, J.L.; Density and rotational temperature measurements of the NO and •OH radicals produced by a gliding arc in humid air and their interaction with aqueous solutions *Plasma Chem. Plasma Process.* **2002**, 22, 553.
- [170] Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Wiley, 2003.
- [171] Doubla, A.; Laminsi, S.; Nzali, S.; Njoyim, E.; Kamsu-Kom, J.; Brisset, J.L.; Organic pollutant abatement and bio-decontamination of brewery effluents by nonthermal plasma at atmospheric pressure *Chemosphere* 2007, 69, 332.
- [172] Kamgang-Youbi, G.; Herry, J.M.; Bellon-Fontaine, M.N.; Brisset, J.L.; Doubla, A.; Naïtali, M.; Evidence of the temporal post-discharge decontamination of bacteria by gliding electric discharges: application to *Hafnia alvei*. *Appl. Environ. Microbiol.* **2007**, 73, 4791

- [173] Adebayo, M. A.; Prola, L. D. T.; Lima, E. C.; Puchana-Rosero, M. J.; Cataluña, R.; Saucier, C.; Umpierres, C. S.; Vaghetti, J. C. P.; da Silva, L. G.; Ruggiero, R. Adsorption of Procion Blue MX-R Dye from Aqueous Solutions by Lignin Chemically Modified with Aluminium and Manganese. *J. Hazard. Mater.* 2014, 268, 43.
- [174] Kara, S.; Aydiner, C.; Demirbas, E.; Kobya, M.; Dizge, N.; Modeling the effects of adsorbent dose and particle size on the adsorption of reactive textile dyes by fly ash *Desalination* 2007, 212, 282.
- [175] Wang, S.; Li, H.; Kinetic modelling and mechanism of dye adsorption on unburned carbon *Dyes Pigments* 2007, 72, 308
- [176] El-Khaiary, M.I.; Malash, G.F.; Common data analysis errors in batch adsorption studies. *Hydrometallurgy* 2011, 105, 314. Wang, L.; Zhang, J.; Zhao, R.; Li, C.; Li, L.; Zhang, C.; Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies *Desalination* 2010, 257, 93.
- [177] Ho, Y. S.; Ng, J. C. Y.; McKay, G.; Kinetics of Pollutant Sorption by Biosorbent: Review *Sep. Purif. Method.* 2000, 29(2), 189.
- [178] Cardoso, N. F.; Pinto, R. B.; Lima, E. C.; Calvete, T.; Amavisca, C. V.; Royer, B.; Cunha, M. L.; Fernandes, T. H. M.; Pinto, I. S. Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption *Desalination* 2011, 269, 92.
- [179] Xing, T.; Kai, H.; Chen, G.; Study of adsorption and desorption performance of acid dyes on anion exchange membrane *Color. Technol.* 2011, 128, 1.
- [180] Hema, M.; Arivoli, S.; Adsorption kinetics and thermodynamics of malachite green dye onto acid activated low cost carbon *J. Appl. Sci. Environ. Manage* 2008, 12, 43.
- [181] Rehman, R.; Mahmud, T.; Waheed-Uz-Zaman; Isothermal and Thermodynamical Modeling of Removing Cationic Dyes Through Biosorption Using Simple and Chemically Modified *Eugenia jambolana* Seeds as Biosorbent *Asian J. Chem.* 2013, 25, 4261
- [182] Upadhyayula, V.K.K.; Deng, S.; Mitchell, M.C.; Smith G.B.; Application of carbon nanotube technology for removal of contaminants in drinking water: A review, *Sci. Total Environ.* 2009, 408, 1.
- [183] Zhang W.; Silva S.R.P.; Raman and FT-IR studies on dye-assisted dispersion and flocculation of single walled carbon nanotubes. *Spectrochim. Acta A* 2010, 77, 175.

- [184] Silva, B.; Figueiredo, H.; Soares, O. S. G. P.; Pereira, M. F. R.; Figueiredo, J. L.; Lewandowska, A. E.; Bañares, M. A.; Neves, I. C.; Tavares, T. *Appl. Catal. B- Environ.* 2012, 117– 118, 406.
- [185] Foo, K. Y.; Hameed, B. H.; Insights into the modeling of adsorption isotherm systems *Chem. Eng. J.* 2010, 156, 2; Weber-Jr., W.J.; Morris, J.C.; Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc.* 1963, 89, 31.
- [186] Shabani, M.; Azizinezhad, F.; *Asian J. Chem.* 2016, 28, 1933, Wijeratne, S.; Bruening, M. L.; Baker, G. L.; Layer-by-Layer Assembly of Thick, Cu²⁺-Chelating Films *Langmuir*.
- [187] Asouhidou, D.D.; Triantafyllidis, K.S.; Lazaridis, N.K.; Matis, K.A.; Kim, S.S.; Pinnavaia, T.J.; Sorption of reactive dyes from aqueous solutions by ordered hexagonal and disordered mesoporous carbons, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2009**, 117, 257.
- [188] Madrakian, T.; Afkhami, A.; Ahmadi, A.; Bagheri, H.; Removal of some cationic dyes from aqueous solutions using magnetic-modified multi-walled carbon nanotubes *J. Hazard. Mater.* 2011, 196, 109.
- [189] Oleszczuk, P.; Xing, B.; Influence of anionic, cationic and nonionic surfactants on adsorption and desorption of oxytetracycline by ultrasonically treated and non-treated multiwalled carbon nanotubes *Chemosphere* 2011, 85, 1312.
- [190] Gao, G.; Vecitis, C. D.; Electrocatalysis aqueous phenol with carbon nanotubes networks as anodes: Electrodes passivation and regeneration and prevention *Electrochim. Acta* 2013, 98, 131.
- [191] Agboola, A.E.; Pike, R.W.; Hertwig, T.A.; Lou, H.H.; Conceptual design of carbon nanotube processes *Clean Techn. Environ. Policy* 2007, 9, 289.