

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS  
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

CAMILLE CHAVES VICENTE

**COMPÓSITO CELULÓSE/NANOTUBO DE CARBONO APLICADOS  
NA ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2016

CAMILLE CHAVES VICENTE

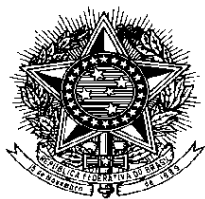
**COMPÓSITO CELULÓSE/NANOTUBO DE CARBONO APLICADOS  
NA ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado à disciplina Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso Superior de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina como avaliação para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava

LONDRINA

2016



**Ministério da Educação**  
**Universidade Tecnológica Federal do Paraná**  
Campus Londrina  
Coordenação de Engenharia de Materiais



## **TERMO DE APROVAÇÃO**

### **COMPÓSITO CELULÓSE/NANOTUBO DE CARBONO APLICADOS NA ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES**

Por

**Camille Chaves Vicente**

Monografia apresentada em 1 de novembro de 2016 ao Curso Superior de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO.

---

Prof. Dr. Felipe de Almeida La Porta  
(UTFPR - Departamento Acadêmico de Engenharia Química)

---

Profa. Dra. Elisângela Corradini  
(UTFPR - Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

---

Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava  
(UTFPR - Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)  
Orientador

---

Prof. Dr. Odney Carlos Brondino  
Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia de  
Materiais

**A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso**

Dedico esse trabalho ao meu pai, Carlos,  
à minha mãe, Cleia, e ao meu irmão,  
Cauê.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus por sua infinita misericórdia. Ao meu Anjo da Guarda, por todos os momentos em que ele esteve ao meu lado ao longo de todos esses anos. E a Maria, mãe intercessora.

Aos meus pais, Carlos e Cleia, por todo o tempo dedicado à minha criação e à minha educação; além de todo suporte emocional e financeiro.

Ao meu irmão, Cauê, que sempre esteve ao meu lado nos momentos bons e nos momentos de maior dificuldade.

Aos meus familiares, amigos e à comunidade da Paróquia Nossa Senhora das Graças que ficaram em São Vicente me dando apoio e torcendo para que tudo ocorresse bem na nova etapa da minha vida.

Ao meu orientador, Carlos Cava, pela dedicação e ajuda ao longo de todo o trabalho desenvolvido.

Ao Fabiano Peres, coordenador do curso de Engenharia de Materiais, por despertar a paixão pelo curso e visualizar, desde o início, a grandeza englobada pela Engenharia de Materiais.

A todos os professores que tive contato, principalmente aos do Departamento de Engenharia de Materiais, por todos os ensinamentos transmitidos, das mais variadas formas. De forma especial aos professores Fábio Cezar, Luiz Carvalho, Pollyane Souto, Marcio Andreato, Silvia Higa, Felipe La Porta, Marco Aurélio, Odney Brondino e Lucas Berti.

Aos meus amigos e companheiros de Universidade, que fizeram esses anos passarem de forma divertida e alegre. Principalmente ao meu grupo formado em 2011 que permanece junto até hoje: Guilherme, Rafael, Fernando e Breno.

Aos meus amigos de intercâmbio no Arizona, que amenizaram a saudade sentida de todos que ficaram no Brasil.

À Megumi Hayashi, parceira de animes e caminhadas, por me aturar durante todos esses seis anos e por todas as refeições preparadas.

Ao grupo de Jovens CCEM, por me acolher desde meados de 2015, me auxiliando a seguir nos caminhos de Deus. Além de toda a força durante esses 12 meses de desenvolvimento do trabalho. Em especial, agradeço à Natty, ao Guto, ao Dyodi e à Vivi.

Ao Daniel, por todo apoio recebido, principalmente na etapa final do trabalho.

À Universidade Federal de Minas Gerais, pelos nanotubos de carbono de múltiplas camadas doados.

À Capes, por permitir estudar 18 meses no Arizona. E a Arizona State University, por me receber como aluna durante o intercâmbio.

À equipe do LAMA, vinculado ao curso de Engenharia Ambiental, pela água ultrapura doada.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná, por todo suporte fornecido, principalmente referente à infraestrutura.

“Viva como se fosse morrer amanhã.  
Aprenda como se fosse viver para  
sempre”.

(Mahatma Gandhi)

## RESUMO

VICENTE, Camille C. Compósito Celulose-Nanotubo de Carbono aplicados na Adsorção de Contaminantes. 2016. 56 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Engenharia de Materiais, Universidade Federal Tecnológica do Paraná. Londrina, 2016.

A água atualmente apresenta diversas impurezas que podem ser letais aos seres vivos. Esse trabalho consiste em desenvolver um compósito de matriz celulósica com nanotubos de carbono afim de remover alguns contaminantes da água; o contaminante estudado foi o azul de metileno. Uma solução de água ultrapura com azul de metileno foi preparada concomitantemente com os filtros de papel com nanotubos de carbono por meio de agitação magnética. Ambos foram colocados em contato, analisando a espectroscopia no UV/Vis nas soluções antes e após a filtração realizada. Enquanto que o papel utilizado no preparo dos filtros com nanotubos apresentou uma absorvância a 665nm igual a 85% da absorvância da solução com 100% dos contaminantes, a média das absorvâncias obtidas após a filtração dos filtros com nanotubos de carbono foi igual a 14%. A partir dos resultados, concluiu-se que os nanotubos podem ser utilizados na remoção das impurezas da água com uma elevada eficiência.

**Palavras-chave:** Purificação da Água. Nanotubos de Carbono. Matriz Celulose – Nanotubo de Carbono.



## ABSTRACT

VICENTE, Camille C. Cellulose-Carbon Nanotube composite applied on contaminants. 2016. 56 f. Final Paper – Materials Science and Engineering. Tecnologic Federal University from Parana, 2016.

Nowadays, water contain many impurities that can be lethal to living beings. This final project aims to develop a cellulosic – carbon nanotubes composite to remove some contaminants from water; more specific, blue methylene. A solution containing ultrapure water and blue methylene was prepared; as the carbon nanotubes filter. UV/Vis spectroscopy before and after filtering the contaminate solution was analyzed. While filtering with paper-only presented absorbance of 85% from the no filtered solution, the absorbance after filtering with carbon nanotubes filtering was around 14% from total. In conclusion, carbon nanotubes can be used to remove water impurities with high efficiency.

**Keywords:** Water purification. Carbon nanotubes. Carbon nanotubes – celulosic matriz.

## LISTA DE ABREVIações

<b>CCC:</b>	Cúbico de Corpo Centrado
<b>CCOHS:</b>	Centro Canadense de Saúde Ocupacional e Segurança
<b>CVD:</b>	Deposição Química de Vapor
<b>MWNT:</b>	Nanotubos de múltiplas camadas
<b>N<sub>ads</sub>:</b>	Sítios adsorvidos de um substrato
<b>NaOH:</b>	Hidróxido de Sódio
<b>N<sup>max</sup><sub>ads</sub>:</b>	Sítios máximos de um substrato a serem adsorvidos
<b>NTC:</b>	Nanotubo de Carbono
<b>SABESP:</b>	Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo
<b>SWNT:</b>	Nanotubos de carbono de parede simples.
<b>UV-Vis:</b>	Ultravioleta e Visível

## LISTA DE FIGURA

Figura 1: Fenômenos de transporte das partículas contaminantes na água até o coletor. ....	15
Figura 2: Estruturas nos nanotubos de (a) parede simples e de (b) múltiplas camadas.....	23
Figura 3: Esquematização de filtros com nanotubos de carbono (a) alinhados verticalmente e (b) misturados. ....	25
Figura 4: Adsorção de moléculas de um meio em um substrato em (a) monocamadas e (b) múltiplas camadas.....	27
Figura 5: Estrutura molecular do azul de metileno. ....	31
Figura 6: Curva de calibração para o azul de metileno. ....	32
Figura 7: Curva Cinética de Adsorção do Azul de Metileno em Fibras de Algodão. .	33
Figura 8: Agitador Magnético. ....	35
Figura 9: Dispersão de nanotubos no Banho Ultrassônico. ....	36
Figura 10: Espectrofotômetro Libra da Biochrom. ....	38
Figura 11: Tentativas de obtenção de uma polpa celulósica.....	41
Figura 12: Polpa celulósica satisfatória. ....	41
Figura 13: Filtro 3 com dispersão de nanotubos. ....	42
Figura 14: Micrografia com magnitude de 100x dos filtros produzidos: a) sem nanotubos de carbono; b) Filtro 1; c) Filtro 2; d) Filtro 3.....	47
Figura 15: Diferença de coloração entre a solução com $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de azul de metileno (esquerda) e a mesma solução após purificação com o filtro 1 (direita). ....	49

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Absorbância da água ultrapura .....	43
Gráfico 2: Absorbância do álcool etílico .....	44
Gráfico 3: Curva de calibração de absorbância em 665 nm versus diferentes concentrações de azul de metileno. ....	45
Gráfico 4: Absorbância relacionada à solução de $1,0 \times 10^{-5}$ mol.L <sup>-1</sup> de azul de metileno.....	46
Gráfico 5: Modelamento de Langmuir para o Filtro sem Nanotubo. ....	50
Gráfico 6: Modelamento de Langmuir para o Filtro 1. ....	51
Gráfico 7: Modelamento de Langmuir para o Filtro 2. ....	51
Gráfico 8: Modelamento de Langmuir para o Filtro 3. ....	52

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>17</b>
2.1 OBJETIVOS GERAIS.....	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	17
<b>3 JUSTIFICATIVA</b> .....	<b>18</b>
<b>4 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>19</b>
4.1 CARACTERÍSTICAS DAS ÁGUAS E SEUS CONTAMINANTES.....	19
4.2 POLPA DE PAPEL.....	20
4.3 NANOTUBOS DE CARBONO.....	22
4.4 FILTROS COM NANOTUBOS DE CARBONO .....	24
4.5 PROCESSO DE ADSORÇÃO E ANÁLISES.....	26
4.6 ANÁLISE DA FILTRAGEM.....	29
4.7 ESPECTROSCOPIA NO UV/VIS .....	30
4.8 AZUL DE METILENO .....	31
<b>5 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>34</b>
5.1 OBTENÇÃO DA POLPA CELULÓSICA A PARTIR DO PAPEL FILTRANTE .....	34
5.2 ADIÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO NA POLPA CELULÓSICA.....	35
5.3 CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA .....	36
5.4 REMOÇÃO DOS RESÍDUOS DA ÁGUA .....	37
5.5 ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA .....	38
5.6 ESTUDO DE ADSORÇÃO DOS CONTAMINANTES EM ÁGUA.....	39
<b>6. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>40</b>
6.1 OBTENÇÃO DA POLPA SEM NANOTUBOS DE CARBONO .....	40
6.2 OBTENÇÃO DA POLPA COM NANOTUBOS DE CARBONO .....	42
6.3 ESTUDO DOS SOLVENTES UTILIZADOS .....	43
6.4 ESTUDOS DAS SOLUÇÕES PREPARADAS .....	44
6.4.1 curva de calibração DO AZUL DE METILENO.....	44
6.4.2 análise da filtragem em diferentes concentrações de azul de metileno .....	46
6.4.3 Análise visual das soluções antes e após a filtragem .....	48
6.5 MODELAMENTO MATEMÁTICO DE ADSORÇÃO .....	49
<b>7 CONCLUSÃO</b> .....	<b>54</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>55</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A água (H<sub>2</sub>O) é uma molécula composta por dois átomos de hidrogênio ligados covalentemente a um átomo de oxigênio. Por mais de 2.000 anos, pensou-se que a água era um elemento; assim, Aristóteles a classificou como um dos quatro elementos fundamentais, de suma importância que a mesma apresenta para toda a biodiversidade do planeta (LIMA, 2008).

Em particular, a água constitui cerca de 75% da superfície de todo o nosso planeta, e também representa aproximadamente 75% da composição do corpo humano. Por tanto, pode-se considerar a água como uma molécula vital para a manutenção do planeta, bem como para a prosperação da vida. Entretanto, a água do nosso planeta pode ser classificada principalmente em dois tipos: água salgada e água doce. A água atuante nos ciclos de vida dos seres vivos é a água doce, e essa representa apenas 2,5% de toda a água presente no planeta.

Desse modo, a água doce pode ser classificada de acordo com o seu lugar de distribuição; sendo assim 68,9% dela se encontra sob a forma congelada (encontrada nos polos, geleiras e icebergs), 29,9% em leitos subterrâneos, 0,3% em rios e mares e 0,9% em outros lugares (SABESP, 2014).

A água consumida pelos seres vivos, além de ser escassa, está sendo constantemente poluída pela ação humana, principalmente em relação à intensa atividade industrial. Pesquisas norte-americanas apontam que, em 2025, cerca de 1,800 milhões de pessoas estarão vivendo em países ou em regiões com total escassez de água; do mais (ALCAMO et al., 2006), dois terços de toda a população humana do planeta estarão vivendo sob condições de estresse, sendo necessário encontrar formas de purificá-la novamente, recorrendo-se a filtros e a processos de purificação/descontaminação.

A filtração, ou coagulação, da água acontece por meio de adsorção dos contaminantes nos coletores ativos, como o carvão ativado. A filtração pode ocorrer por meio de três diferentes fenômenos de transporte: quando uma partícula entra em contato com outra partícula e esta sofre o desvio de sua rota original (fenômeno da interceptação); quando uma partícula apresenta uma densidade maior do que a do coletor, fazendo com que a mesma mude de trajetória (fenômeno da sedimentação); partículas em suspensão que podem apresentar movimentos aleatórios, até encontrar

com o coletor (fenômeno da difusão). A Figura 1 ilustra os três fenômenos de transporte que podem ocorrer.

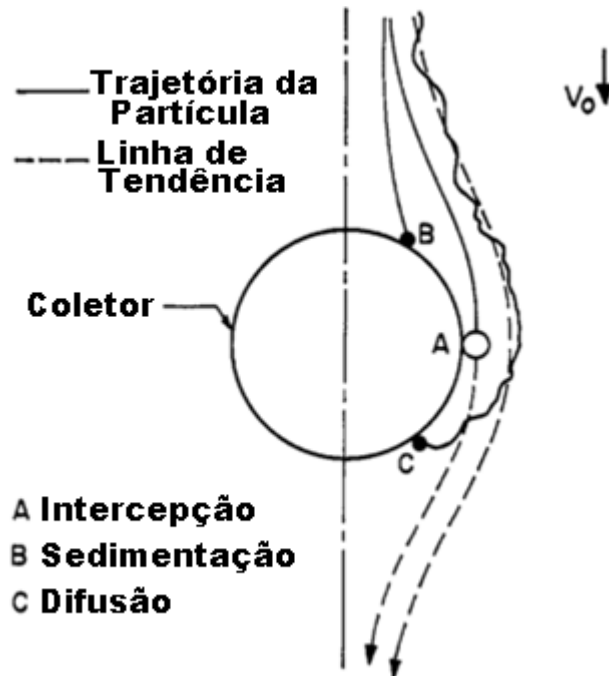


Figura 1: Fenômenos de transporte das partículas contaminantes na água até o coletor.

Fonte: Adaptado de YAO; HABIBIAN; O'MELIA. (1971).

Os contaminantes da água podem ser agrupados arbitrariamente em seis grupos, sendo eles: matéria solúvel, matéria insolúvel, contaminantes orgânicos, contaminantes biológicos, gases dissolvidos e materiais radioativos (KEMMER, 2007).

De acordo com a Figura 1, pode-se afirmar que o coletor deve ser um material de elevada área superficial e de baixa densidade; além de apresentar afinidade com os contaminantes.

No mercado brasileiro, um dos filtros mais vendidos apresenta quatro diferentes substâncias para purificar a água, sendo eles: i, ii) dolomita e quartzo, para filtrar as impurezas sólidas; iii) carvão ativado, que retém componentes químicos; iv) carvão ativado impregnado com prata coloidal, que visa inibir o crescimento bacteriano (CAVASSIN et al., 2000).

Atualmente, o mundo está vivenciando uma revolução no campo da nanotecnologia, com a constante aplicação e desenvolvimento de materiais

nanoestruturados, como, por exemplo, nanopartículas metálicas, dendrímeros e nanotubos de carbono (KAR; BINDAL; TEWARI, 2012).

Nanotubos de carbono são estruturas cilíndricas compostas inteiramente por carbono  $sp^2$  com diâmetro na ordem de alguns nanômetros, podendo apresentar extremidades abertas ou fechadas (PRADEEP, 2007). São materiais de elevadas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas, além de apresentarem baixo peso molecular. Os nanotubos de carbono foram sintetizados pela primeira vez em laboratório em 1991 (IJIMA, 1991).

Kar, Bindal e Tewari (2012) também afirmam que os nanotubos são importantes para o estudo de membranas poliméricas devido ao alto fluxo, alta seletividade e baixa taxa de contaminação. Propriedades termodinâmicas e fenômenos de transportes da água confinada são diferentes quando se analisa os nanotubos de carbono, devido ao tamanho nanométrico dos poros.

Existem quatro diferentes tipos de estudos de nanotubos de carbono em membranas, sendo eles (MAJUMDER; AJAYAN, 2010):

- Deposição de materiais carbônicos dentro de uma membrana porosa pré-existente;
- Membranas baseadas nos interstícios dos nanotubos de carbonos alinhados verticalmente;
- Encapsulamento de nanotubos de carbono de ponta aberta alinhados verticalmente por uma matriz cerâmica ou polimérica;
- Membranas poliméricas com nanotubos de carbono como carga.

O foco desse trabalho está na utilização dos nanotubos de carbono como aditivos em uma membrana polimérica para o processo de purificação de água.



## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVOS GERAIS

Desenvolver um material para absorção de impurezas da água a partir de nanotubos de carbono e papel filtrante.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O trabalho visa os seguintes objetivos:

- Revisar literatura sobre aplicações dos nanotubos de carbono como filtros;
- Desfibrar filtro de papel de alta pureza, produzindo uma polpa de celulose;
- Produzir uma dispersão de nanotubos de carbono em água;
- Misturar homogeneamente a polpa com os nanotubos de carbono;
- Produzir uma água com contaminantes em concentrações conhecidos;
- Analisar espectroscopia óptica de amostras de água antes e após o processo de adsorção;
- Analisar os modelos de adsorção Langmuir e Freundlich dos contaminantes nos nanotubos de carbono, comparando ambos modelos.

### 3 JUSTIFICATIVA

Com o aumento da atividade humana, o homem contamina a água, tornando-a um recurso cada vez mais escasso. Estudos comprovam que a mesma se tornará um recurso escasso para mais de 1,8 milhões de pessoas em menos de 10 anos. Os processos de filtragem da água, atualmente conhecidos, são demorados, de elevado custo e não inteiramente eficiente, deixando remanescer alguns contaminantes na água que podem ser letais aos seres vivos. Em paralelo, cada vez mais o avanço da nanotecnologia permite a utilização de nanomateriais em diversos ramos da engenharia. O trabalho aqui apresentado almeja utilizar os conhecimentos adquiridos ao longo da graduação de engenharia de materiais juntamente com os novos avanços da nanotecnologia para encontrar um método eficiente de purificação da água.

## 4 REFERENCIAL TEÓRICO

### 4.1 CARACTERÍSTICAS DAS ÁGUAS E SEUS CONTAMINANTES

A água pode ser classificada de diversas maneiras, tais como: água do mar, água destilada, água de uso industrial e água potável. Dentre todos os tipos de água, acredita-se que a água potável seja livre de impurezas; porém, na prática, a realidade é outra.

Segundo o manual da NALCO (KEMMER, 2007), maior companhia de tratamento de água do mundo, vários contaminantes estão presentes na água devido a sua propriedade de solvatação, como o salitre, ou à capacidade de formar ácidos e bases fracos com os elementos, tais como os gases dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e amônia ( $\text{NH}_2$ ).

Dependendo da fonte da água, a mesma pode apresentar diversos tipos de contaminantes diferentes. Sendo assim, é fundamental conhecer a origem da água e todos os seus possíveis contaminantes antes de realizar os tratamentos na mesma.

Contaminantes solúveis podem ser encontrados em uma ampla faixa de concentração, desde 25 mg/L até 5000 mg/L. O limite máximo de contaminantes presentes na água potável é de 500 mg/L. Exemplos de contaminantes solúveis são bicarbonato, cloretos, magnésio, sílica, sódio, fosfato, potássio e zinco.

Contaminantes de matéria orgânica são inevitáveis na água, além de serem vitais para a manutenção da vida aquática. Entretanto, os níveis atingidos por esses contaminantes devem ser estudados para que não causem problemas à saúde humana. Exemplos de pesquisas a serem realizadas são: adsorção de halogênios orgânicos (do inglês, AOX), demanda de oxigênio bioquímico (do inglês, BOD) e carbono orgânico total (do inglês, TOC) (KEMMER, 2007).

Devido à presença de matérias orgânicas na água, é plausível também assumir a presença de microrganismos na mesma. Bactérias, vírus e protozoários podem apresentar graves riscos à saúde humana, sendo necessário cuidados especiais para sua remoção. Devido também ao tamanho dos filtros existentes atualmente no mercado, esses microrganismos não são removidos da água por

serem menores do que a abertura mínima da matriz dos filtros (CAVASSIN et al., 2000).

A água potável tem sido descrita como um reservatório de vários microrganismos como bactérias, vírus e protozoários, e sua contaminação uma importante causa de surtos de diarreia, tanto em países desenvolvidos quanto em desenvolvimento, apresentando uma prevalência de 2,1% e 6,1%, respectivamente (Roberts & Soave, 1997).

A água limpa é obtida através de tratamentos realizados por algumas empresas, tais como a Sabesp (Companhia de Saneamento Básico de São Paulo) no Estado de São Paulo, onde a água é retirada de rios e ocorre a adição de sulfato de alumínio, cal e cloro. Na etapa posterior, há a floculação, para formar agregados com os contaminantes, seguido pela etapa de decantação. As impurezas remanescentes são geralmente removidas na filtração, onde a água é forçada a passar por camadas de carvão ativado, areia e cascalho. Após a descontaminação da água, cloro e flúor são adicionados à mesma, sendo enviada para as residências (Sabesp, 2014).

Dentre as diversas técnicas conhecidas atualmente para o tratamento de água, o processo de filtração é o mais comum, sendo encontrado inclusive nos lares domésticos. Segundo a NALCO (2009), a filtração é essencial para a remoção de partículas suspensas na água, podendo ser realizada como no caso do tratamento de água pela Sabesp, ou pela passagem da mesma em uma matriz porosa (filtro).

O processo de filtração pode abranger aspectos físicos e químicos. A filtração física ocorre quando os poros do filtro são menores do que os contaminantes, impedindo o fluxo dos mesmos com a água. Os mecanismos que governam a filtração química são adsorção específica, ligação química e força eletrostática, sendo fundamental para a remoção de coloides (KEMMER, 2007).

## 4.2 POLPA DE PAPEL

Na fabricação do papel, tem-se a polpa como um produto intermediário. As plantas são quebradas e agitadas afim de separar as fibras em seu comprimento, e retirando as impurezas remanescentes. Então as fibras são secas e alcalinizadas a

baixas pressões e elevadas temperaturas. Finalmente, as mesmas são lavadas intensivamente, obtendo-se uma polpa que será processado para a obtenção do papel (Estados Unidos Patent No. US1181553 A, 1916).

Uma maneira distinta de se obter a polpa de papel é a partir de papeis já processados, como no caso da reciclagem de papel. Segundo o centro canadense de saúde ocupacional e segurança (do inglês CCOHS), o papel pode ser desfibrado em um processo de moagem úmida, podendo também ser moído com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH).

As impurezas metálicas e plásticas são separadas da polpa logo após a moagem, fazendo-se uso de um sistema de centrifugação. Na etapa de lavagem, impurezas como agentes de carga, resina e cola são removidas com um sopro de ar através da pasta formada. Esse ar soprado pode conter ou não agentes flocculantes, para auxiliar na dispersão do papel.

Após despolpar o papel, o mesmo encontra-se pronto para um novo processamento. O CCOHS diz que, para a manufatura de um novo papel, a polpa deve ser lavada mais vezes com surfactantes ácidos para dissolver as impurezas remanescentes e lavada com alvejante (sódio hipoclorídrico) para branqueamento, o que pode denegrir as fibras (BAJPAI, 2015).

Visando melhorar as propriedades posteriores do papel, alguns pesquisadores adicionaram nanotubos de carbono na polpa. Um grupo de pesquisadores de Hokkaido (Japão) adicionou 1% de nanotubos de carbono dispersados por surfactantes aniônicos uma mistura de polpas obtidas através de madeira dura e mole em partes iguais. Após o processamento para se obter o papel, descobriram que a resistência a tração do mesmo era semelhante ao do papel plano, 6,33 N/m. Entretanto, a condutividade elétrica e a permissividade obtida era bem superior (IMAI; AKIYAMA; SANO, 2010).

Segundo Salajkova et al. (2013), os dispersantes utilizados para melhor dispersar os nanotubos de carbono não precisam ser necessariamente aniônicos, podendo ser também catiônicos. Exemplos de dispersantes aniônicos e catiônicos seriam carboximetilano e cloreto de glicidil trimetil amônio, respectivamente.

Posteriormente, outra pesquisadora, também do Japão, fez algo semelhante ao trabalho de Imai, Akiyama e Sano (2010). Todavia, os mesmos produziram o próprio dispersante e o neutralizaram a 50 °C. Uma solução aquosa de 10,0 g de

nanotubos de camadas múltiplas, 500 mL de água e 2,0 g do dispersante neutralizado foi preparada. Finalmente, a solução foi misturada mecanicamente à polpa, havendo o ajuste do pH para  $6,0 \pm 2$  e alcalinização até pH  $10,0 \pm 2$ , obtendo elevados valores de condutividade térmica (WANG, 2011).

Outro trabalho envolvendo a mistura mecânica de nanotubos de carbono dispersos e diluídos na polpa foi realizado. Contudo, a equipe fez uso de forças cisalhantes para realizar a mistura, utilizando o equipamento Ultra Turrax T18 básico durante 5 minutos a 13.500 rotações por minuto, adicionando a solução gota-a-gota. Sem seguida, filtraram a massa obtida para retirada do excesso de água e a secaram a vácuo a  $93\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 20 minutos em formato de papel (SALAJKOVA et al., 2013).

#### 4.3 NANOTUBOS DE CARBONO

Nanotubos de carbono são estruturas alotrópicas do carbono híbrido  $sp^2$ . A geometria do nanotubo de carbono consiste em apenas uma camada de grafeno enrolada em forma de um cilindro, apresentando diâmetro na ordem de nanômetros.

Segundo Pradeep (2007), os nanotubos de carbono podem ser considerados como fulerenos alongados, uma vez que a maioria dos nanotubos apresentam as extremidades fechadas. Entretanto, há casos em que é possível obter nanotubos com extremidades abertas.

Os nanotubos de carbono podem ser de dois tipos: nanotubos de parede simples (SWNT, ou *single wall nanotubes*) ou nanotubos de múltiplas camadas (MWNT, ou *multi wall nanotubes*). MWNTs são constituídos por múltiplos cilindros de grafeno concêntricos, conforme mostrados na Figura 2. Os nanotubos de múltiplas camadas foram descobertos e sintetizados em 1991 pelo pesquisador japonês Sumio Iijima (IIJIMA, 1991).

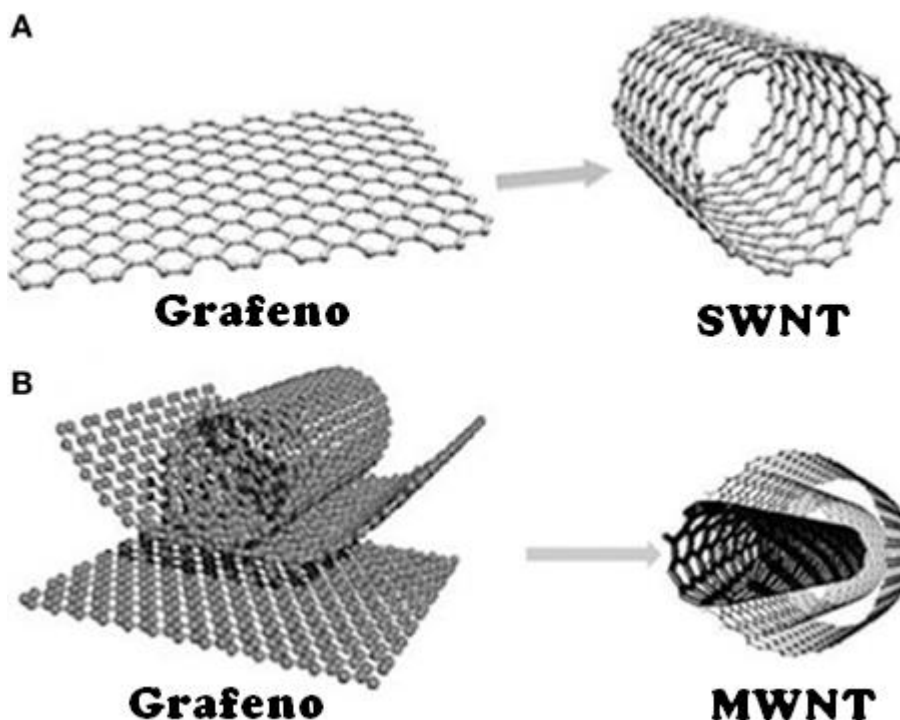


Figura 2: Estruturas nos nanotubos de (a) parede simples e de (b) múltiplas camadas.  
 Fonte: Adaptado de VIDU et al. (2014).

Os nanotubos de carbono apresentam elevadas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas. Dentro das propriedades dos nanotubos de carbono, o módulo de Young para os SWNT já apresentou valores de 1,8 TPa (PRADEEP, 2007), área superficial entre 10 e 20  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  e pesos específicos de 1,8  $\text{g}.\text{cm}^3$  e 0,8  $\text{g}.\text{cm}^3$  para nanotubos de múltiplas camadas e de parede simples respectivamente (PRADEEP, 2007). Esses valores elevados podem ser explicados devido à baixa concentração de defeitos na estrutura e às ligações covalentes que existem entre os carbonos da estrutura.

As propriedades dos nanotubos de carbono podem também ser explicados devido ao seu arranjo químico, sendo uma forma alotrópica do carbono  $\text{sp}^2$ , como citado anteriormente. Essa configuração confere ao nanotubo de carbono propriedades interessantes para sua utilização no campo da eletrônica. Os valores da condução térmica e elétrica dos nanotubos de carbono também são elevados, sendo a condução térmica superior a 3000  $\text{W}/\text{m}.\text{K}$  (KIM et al., 2001). Os nanotubos de carbono também apresentam caráter de supercondutores em temperaturas em torno de 0,55 K com diâmetro ente 0,5 e 1,4 nm (CAVA, 2012).

É interessante apontar que os valores de condução térmica e elétrica para os nanotubos de carbono diferem muito entre os SWNTs e os MWNTs, caso ambos sejam livres de defeito. A semelhança nas propriedades elétricas e térmicas pode ser explicadas pelo fato da condução ocorrer preferencialmente na direção longitudinal do nanotubo de carbono (CAVA, 2012).

Com essas características, os nanotubos são materiais de grande interesse atualmente, sendo um material 100 vezes mais resistente do que o aço, 85% mais leve que o aço e com condutividade térmica e elétrica superior ao do cobre (PRADEEP, 2007).

Além dessas propriedades, os nanotubos de carbono apresentam outras características que são importantes para o campo da eletrônica, o que lhe confere uma ampla faixa de aplicações.

Uma das possíveis aplicações dos Nanotubos de carbono é na armazenagem de moléculas de hidrogênio e/ou de hidrogênio elementar devido ao tamanho nanométrico dos interstícios existentes, fazendo com que os átomos de hidrogênio sejam absorvidos pela estrutura devido às forças capilares. Outra aplicação possível para os nanotubos de carbono é na filtragem de líquidos. Devido ao tamanho e às propriedades superficiais internas e externas, os nanotubos de carbono permitem que as moléculas de água passem por ele, enquanto impurezas maiores são adsorvidas em sua estrutura. Esse assunto será melhor discutido na próxima seção (IMAI; AKIYAMA; SANO, 2010).

#### 4.4 FILTROS COM NANOTUBOS DE CARBONO

Água limpa e potável é um produto escasso no mundo moderno, sendo necessário tratar a água existente no planeta para que os seres vivos possam continuar vivendo no mundo.

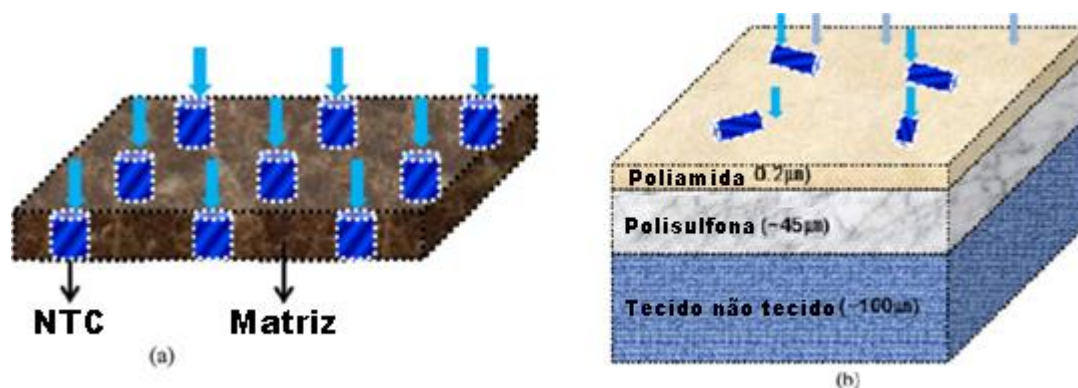
Atualmente, os processos de filtragem de água apresentam elevado custo e não são acessíveis a todas as populações. A partir desse cenário, novos métodos de filtragem e purificação da água estão sendo estudados e desenvolvidos, sendo os nanotubos de carbono um material importante para esses novos processos.



Os nanotubos de carbono apresentam características únicas que justificam sua utilização, tais como elevado grau de transporte de água em seu interior (elevada permeabilidade) e a capacidade de inibir o crescimento de bactérias (GOH; ISMAIL; NG, 2013).

Desde 2004, há relatos de grupos estudando os nanotubos de carbono como elementos para remover bactérias, vírus e elementos pesados da água e de outros líquidos, tais como petróleo (SRIVASTAVA et al., 2004). Em 2009, um grupo de pesquisadores obtiveram um nanofiltro com nanotubos de carbono para a remoção de vírus da água. Na pesquisa, o nanofiltro foi produzido por um método de pirólise, partindo do n-hexano como fonte de carbono. A eficiência da remoção de vírus do filtro está diretamente relacionada com a pressão, apresentando um pico de eficiência à 20 °C e 11 bar (MOSTAFAVI; MEHRNIA; RASHIDI, 2009).

Para o estudo dos nanotubos de carbono aplicados como membranas filtrantes, é necessário entender as duas configurações possíveis dos mesmos em substratos. A primeira configuração é nanotubos alinhados verticalmente em uma membrana, enquanto a outra é uma membrana de nanotubos misturados, similar a uma matriz composta, conforme é mostrado na Figura 3.



**Figura 3: Esquematização de filtros com nanotubos de carbono (a) alinhados verticalmente e (b) misturados.**

**Fonte: Adaptado de AHN et al. (2012).**

Membranas com nanotubos alinhados verticalmente permite que o fluxo de água seja mais intenso do que os nanotubos dispersos aleatoriamente em uma matriz devido à configuração geométrica de ambos. As membranas com nanotubos alinhados verticalmente permitem também que os nanotubos sejam funcionalizados para alterar as propriedades superficiais, além de poderem ser compactados, elevando a eficiência da filtragem e a permeabilidade. Entretanto, os processos de

manufatura para esse tipo de compósito são caros, complicados e de alta tecnologia (GOH; ISMAIL; NG, 2013).

Por outro lado, as membranas compósitas com nanotubos de carbono apresentam uma manufatura mais simples, e sua tecnologia pode ser facilmente adaptável aos processos de filtragem encontrados atualmente (AHN et al., 2012). As membranas compósitas são, no geral, uma mistura de nanotubos de carbono com uma matriz polimérica, tais como uma matriz celulósica.

Em 2015, um grupo de pesquisadores conseguiu produzir uma membrana de nanotubos com permeabilidade de  $30000 \text{ LMH}\cdot\text{bar}^{-1}$  (litros por metro quadrado por hora) utilizando a capacidade total dos nanotubos, além de condensá-los de modo a melhorar o alinhamento dos mesmos. Para tal feito, o grupo produziu os nanotubos alinhados pelo método de CVD (*chemical vapor deposition*, ou deposição química de vapor). Em seguida, o grupo condensou os nanotubos mecanicamente, elevando a sua porosidade específica de  $8,14 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  para  $83,3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . Os números comprovam que no processo de densificação dos nanotubos, a área superficial dos mesmos se eleva, aumentando sua permeabilidade (LEE et al., 2015).

Lee et al. (2015) também explica que, para elevar a permeabilidade dos nanotubos de carbono, é necessário limpar as paredes dos nanotubos de carbono e remover os carbonos amorfos da estrutura, o que não será abordado no escopo desse trabalho.

#### 4.5 PROCESSO DE ADSORÇÃO E ANÁLISES

Os materiais conhecidos atualmente são passíveis de existir devido a sua grande estabilidade termodinâmica. Em particular, estabilidade termodinâmica engloba fatores como energia de ligação e energia livre de Gibbs. Entretanto, embora o sistema global seja termodinamicamente estável, algumas estruturas dentro do mesmo são instáveis, tais como contornos de grão e a superfície do material (LALAUZE, 2008).

A instabilidade superficial de um material se deve ao fato dos mesmos não estarem ligados com todos os seus vizinhos, atingindo seu número de coordenação.

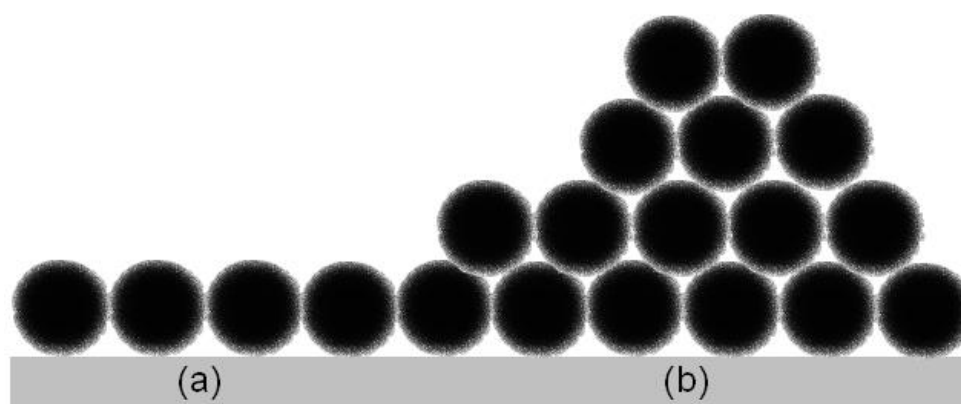
Por exemplo, em átomos de estrutura CCC (cúbico de corpo centrado), o número de coordenação é 8. Sendo assim, para a estabilidade dos átomos, os mesmos devem se ligar a oito vizinhos. Os átomos da superfície fazem apenas quatro ligações, restando mais quatro ligações a serem feitas. Essa instabilidade pode ser quantificada pela tensão superficial (LALAUZE, 2008).

Segundo Lalauze (2008), essa instabilidade acarreta em uma carga elétrica na superfície. Com o intuito de diminuir a energia, a superfície dos materiais tende a interagir com o meio externo; essa interação é denominada interface. A interação entre as fases pode ser de caráter físico ou químico.

Na adsorção física, as moléculas na interface se interagem por forças de Van der Waals e interações eletrostáticas. Portanto, as interações físicas são favoráveis em *baixas* temperaturas; ou seja, ocorrem em temperaturas inferiores às necessárias para a adsorção química. Por outro lado, a adsorção química pode ser considerada um processo cinético, uma vez que há a troca de elétrons. Tal processo depende de uma energia de ativação.

Em seu livro, Lalauze (2008) explica que a quantidade de material adsorvido pode ser verificada através de métodos volumétricos e gravimétricos. Na análise volumétrica, a queda da pressão é mensurada em um sistema fechado.

Outro parâmetro importante da adsorção é a quantidade de camadas em que ela ocorre. Em alguns casos, átomos do meio apenas aderem aos sítios vazios da superfície do sólido; em outros, os átomos continuam se depositando nas camadas formadas por seus similares. Ambos modelos são ilustrados na Figura 4.



**Figura 4: Adsorção de moléculas de um meio em um substrato em (a) monocamadas e (b) múltiplas camadas.**

**Fonte: Autoria Própria (2016).**

Um possível modelamento matemático para quando ocorre a adsorção em monocamadas é a isoterma de Langmuir. Em contrapartida, a teoria de Brunauer-Emmet-Teller (BET) pode ser considerada como uma derivação da isoterma de Langmuir, uma vez que a mesma estuda a adsorção de múltiplas camadas, podendo, inclusive, ser utilizada no estudo sobre a porosidade do material.

Na modelagem matemática, um parâmetro fundamental é a extensão de recobrimento  $\theta$ , sendo a razão entre a quantidade de sítios adsorvidos ( $N_{ads}$ ) pela quantidade máxima de sítios a serem adsorvidos ( $N_{ads}^{max}$ ), como mostrado na equação 1 (LALAUZE, 2008).

$$\theta = \frac{N_{ads}}{N_{ads}^{max}} \quad (1)$$

A adsorção de um meio em um substrato é regida pela constante de adsorção,  $K_a$ , que se relaciona com  $\theta$  pela equação 2.

$$K_a = \frac{\theta}{Ca(1-\theta)} \quad (2)$$

Sendo  $Ca$  a concentração dos contaminantes a serem adsorvidos. Isolando  $\theta$  em 2, e fazendo  $N_{ads}$  numericamente igual a diferença de concentração inicial pela concentração existente conforme o processo de adsorção avança multiplicada pelo volume total e reorganizando a equação, tem-se:

$$\theta = \frac{K_a * Ca}{1 + K_a * Ca} \quad (3)$$

Substituindo (1) em (3) e isolando todos os termos, tem-se:

$$\frac{1}{(Ca_0 - Ca) * V} = \frac{1}{N_{ads}^{max}} + \frac{1}{N_{ads}^{max}} * \frac{1}{K_a * Ca} \quad (4)$$

Com base nessa equação, ao se plotar do gráfico do recíproco de  $(Ca_0 - Ca) * V$  em função do recíproco de  $Ca_{eq}$ , concentração de equilíbrio do

adsorventes a serem adsorvidos, obtém-se uma reta de coeficiente linear numericamente igual a  $N_{ads}^{max}$  e coeficiente angular numericamente igual a  $Ka$ .

Entretanto, essa relação só é possível em casos onde a adsorção ocorrida é em monocamadas, como no caso da Isoterma de Langmuir.

Quando a adsorção ocorre em múltiplas camadas ou em camadas heterogêneas, outros modelamentos matemáticos se tornam necessários.

A Isoterma de Freundlich analisa casos que há adsorção em camadas heterogêneas, que apresentam energias superficiais distintas. O modelamento considera a formação de múltiplas camadas; além de descrever um processo reversível (BALDISSARELLI, 2006).

A equação que descreve a Isoterma de Freundlich é descrita na Equação 5. Na equação,  $q_e$  ( $\text{mol.g}^{-1}$ ) representa a quantidade de soluto na fase sólida durante o equilíbrio.  $C_e$  ( $\text{mol.dm}^{-3}$ ) é a concentração do soluto na fase líquida;  $K_f$  ( $\text{dm}^3.\text{g}^{-1}$ ) indica a capacidade de adsorção; enquanto  $n$  simboliza a intensidade de adsorção. Os valores de  $K_f$  e  $n$  são empíricos, obtidos através da linearização demonstrada na Equação 6.

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

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

#### 4.6 ANÁLISE DA FILTRAGEM

Para a melhor análise da qualidade da filtragem, vários parâmetros devem ser levados em consideração, tais como (KEMMER, 2007):

- Taxa de filtragem: razão entre o fluxo de água [ $\text{m}^3/\text{h}$ ] e a área útil do filtro [ $\text{m}^2$ ];
- Eficiência da filtragem: mensurada pela variação de contaminantes antes e após a filtragem, dividida pela quantidade inicial de contaminantes.

Com base nessas informações e conforme o manual da Nalco, para a análise da eficiência da filtragem, é necessário conhecer todos os contaminantes presentes

no sistema, sendo uma análise complexa, uma vez que a água pode haver diversos tipos de contaminantes em diversas concentrações distintas.

Outro método de analisar a qualidade da filtragem é pela eficiência na remoção dos contaminantes, não levando em consideração o fluxo da água no interior do material.

Alguns pesquisadores comparam a análise espectroscópica da água ultrapura com a da água a ser estudada para detectar substâncias agregadas na água. Por exemplo, Lima (2008) comparou a espectroscopia do infravermelho próximo da água ultrapura com a espectroscopia do Lago Batata para verificar se a água do lago estaria com alto grau de poluentes.

#### 4.7 ESPECTROSCOPIA NO UV/VIS

A ciência que estuda as interações entre distintas radiações e os materiais denomina-se espectroscopia. Dentre os diversos tipos de espectroscopia, há a espectroscopia no ultravioleta visível (UV/Vis), abrangendo comprimentos de onda na faixa do visível, do ultravioleta e do infravermelho próximo, na faixa entre 160 e 780 nm de comprimento de onda (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 1998).

A espectroscopia no UV/Vis estuda a absorção de radiação dos materiais em relação ao comprimento de onda emitido pelo espectrofotômetro. O parâmetro que quantifica essa absorção denomina-se absorbância,  $A$ . A absorbância pode ser analisada pela seguinte equação:

$$A = \epsilon bc \quad (5)$$

Nessa equação, temos o coeficiente de absorção molar,  $\epsilon$ , no comprimento de onda ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), o caminho óptico da radiação no meio (cm),  $b$ , e a concentração da espécie absorvente ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $c$ . Essa relação é conhecida como Lei de Lambert-Beer, ou Lei de Beer. Sua veracidade pode ser observada ao se plotar absorbâncias em relação a concentrações diferentes, obtendo-se uma curva reta.

Entretanto, essa relação só é válida para baixas concentrações de partículas adsorventes.

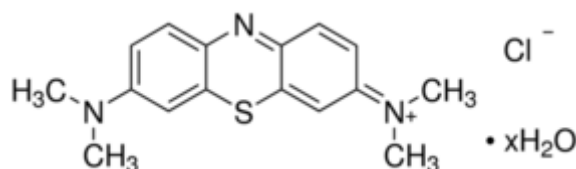
Essa relação pode sofrer alguns desvios, sendo necessário fazer algumas correções na análise. Por exemplo, pode haver contaminantes na cubeta de quartzo utilizada para o equipamento, fazendo com que o equipamento leia essas impurezas; outro desvio possível é do equipamento não estar calibrado (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 1998).

Em seu livro *Principles of Instrumental Analysis*, Skoog, Holler e Nieman também explicam que metais de transição geralmente apresentam cores na região visível; sendo assim, apresentam picos bem definidos na região do UV/Vis. Corantes e metais pesados também apresentam picos na região do UV/Vis.

#### 4.8 AZUL DE METILENO

Os processos industriais conhecidos atualmente geram diversos tipos de resíduos, que se tornam poluentes nas águas, solos e nos ares, entre outros tipos de poluentes. Os corantes são amplamente utilizados, principalmente na indústria têxtil, estimando-se que cerca de 30% do total de corante utilizado torna-se resíduo, uma vez que a eficiência dos processos de tintura é em torno de 70% (MENDONÇA; RIBEIRO, 2009). Dentre os corantes, um dos mais conhecidos é o azul de metileno.

O azul de metileno é um corante orgânico (Figura 5), descoberto em 1876 pelo pesquisador Heinrich Caro. O azul de metileno apresenta um vasto campo de aplicação, desde como corante e indicador de óxido-redução até no auxílio na preparação de eletrodos quimicamente modificados (SCOTTI et al., 2006).

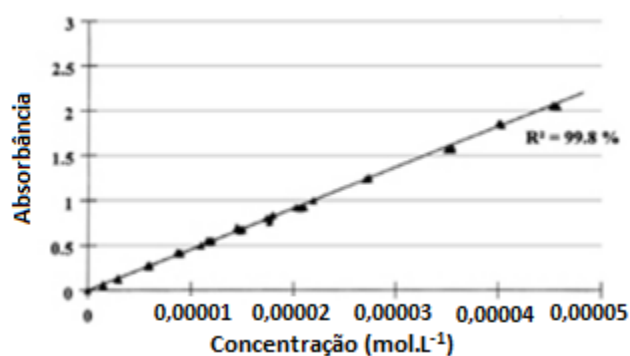


**Figura 5: Estrutura molecular do azul de metileno.**  
**Fonte: Sigma-Aldrich (2016)**

O azul de metileno, assim como a maioria dos corantes orgânicos, apresenta uma colocação facilmente perceptível quando em solução, mesmo em baixas concentrações, apresentando solubilidade de 1 mg/mL. O pó do material pode ser hidratado com até três moléculas de água.

A molécula orgânica é muito utilizada em estudos de espectroscopia no UV/Vis (FREITAG, 2013; KAEWPRASIT et al., 1998; MENEZES, BINDES, 2016; SCHIAVO, D; PERES, E; KUBOTA, 2000).

Segundo estudos conduzidos por Kaewprasit et al (1998), a curva de calibração para a absorção no UV/Vis (comprimento de onda de 660 nm) envolvendo diversas concentrações de azul de metileno aproxima-se perfeitamente de uma reta ( $R=99,8$ ), podendo ser observada na Figura 6 a seguir.

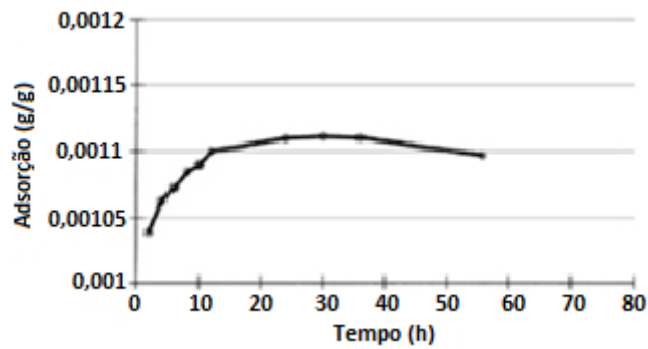


**Figura 6: Curva de calibração para o azul de metileno.**

**Fonte: Adaptada de Kaewprasit et al., 1998.**

Além de estudar a absorbância do azul de metileno em concentrações variáveis, a equipe também analisou a cinética de adsorção do azul de metileno em fibras de algodão, obtendo a curva disposta na Figura 7.





**Figura 7: Curva Cinética de Adsorção do Azul de Metileno em Fibras de Algodão.**  
Fonte: Adaptada de Kaewprasit et al., 1998.

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho visou a obtenção de uma película celulósica com nanotubos de carbono para a remoção dos contaminantes na água. Para efeitos didáticos, os contaminantes estudados foram adicionados à água ultrapura, evitando estudos posteriores na determinação de quais contaminantes foram removidos. Sendo assim, os passos a realizados e os materiais utilizados estão listados nos tópicos seguintes.

### 5.1 OBTENÇÃO DA POLPA CELULÓSICA A PARTIR DO PAPEL FILTRANTE

O desfibramento do papel afim de obter uma polpa celulósica ocorreu por etapas. O papel despulpado era um papel Filtro Qualy, de elevada pureza, não sendo necessário tratamentos posteriores para remoção de possíveis contaminantes do papel base.

Mais de 20 experimentos foram conduzidos nessa etapa, variando a concentração de NaOH, a quantidade de água, a rotação do agitador magnético, o tempo de agitação e a quantidade de papel filtro utilizados para a obtenção da polpa. Após os experimentos, as condições para obtenção da polpa celulósica foram determinadas, sendo descritas a seguir.

Primeiramente, dois papéis de filtro de 7 cm de diâmetro foram picotados e moídos no agitador magnético IKA® C-MAG HS 7 (Figura 8) juntamente com uma solução de hidróxido de sódio, seguido por decantação e filtração.

O grau de desfibramento do papel está diretamente relacionado com o tempo de agitação; entretanto, a resistência mecânica se relaciona inversamente com o tempo de moagem. Sendo assim, para atingir elevado teor de desfibramento do papel, mantendo uma boa resistência mecânica, o mesmo foi agitado por 48 horas em um agitador magnético contendo 300 mL de água ultrapura e 3 mL de solução de NaOH a 0,2 mol/L, a uma com rotação entre 300 e 500 rpm.



**Figura 8: Agitador Magnético.**  
**Fonte: Autoria Própria (2016).**

Posteriormente, as fibras foram decantadas por duas horas, facilitando sua separação do meio líquido por meio de filtragem com um auxílio de um papel filtrante, um funil e um Erlenmeyer. Finalmente, as fibras foram retornadas ao béquer para a adição dos nanotubos de carbono.

## 5.2 ADIÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO NA POLPA CELULÓSICA

Uma solução aquosa contendo nanotubos de carbono de múltiplas camadas, doado pela Universidade Federal de Minas Geral, foi preparada. Segundo estudo de Imai, Akiyama e Sano (2010), a concentração de nanotubos na solução deveria ser de 1% para melhor dispersar os nanotubos de carbono no meio aquoso.

Na realização dos experimentos, 1 mg de nanotubo de carbono foi dispersado em 120 mL de água ultrapura, fazendo-se uso de um banho ultrassônico, um balão

de fundo redondo de 250 mL e um suporte universal com garra, conforme ilustrado na Figura 9. O processo de dispersão ocorreu durante 120 minutos.



**Figura 9: Dispersão de nanotubos no Banho Ultrassônico.**  
**Fonte: Autoria Própria (2016)**

Posteriormente, a dispersão descansou por 10 minutos, com a finalidade de remover os aglomerados e impurezas que decantaram ou ficaram de sobrenadante. A dispersão na região central foi transportada para o béquer contendo as fibras celulósicas com o auxílio de uma pipeta e uma pera. O novo sistema foi agitado por mais 40 minutos a 700 rpm, e filtrado para remoção do excesso de água.

A polpa obtida foi depositada em um vidro relógio e lacrada com um papel filme, isolando-a do meio externo. A mesma foi seca naturalmente em um período entre 24 e 48 horas.

### 5.3 CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA

A água ultrapura, doada pelo departamento LAMA da Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, foi contaminada em laboratório para estudos com os filtros preparados.

O azul de metileno, da marca Cinética, se encontrava sob a forma de pó, com peso molecular de 373,89 g/mol. Ele foi seco a 100°C durante duas horas em uma estufa para melhor controle da massa utilizada, retirando a umidade do mesmo.

Uma solução de  $5,0 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> de azul de metileno foi preparada em grande quantidade, facilitando a preparação das demais soluções com concentrações inferiores. A solução foi preparada adicionando 0,01870 g de azul de metileno em 1L de água ultrapura. Todas as demais soluções foram feitas com base nessa solução.

Cinco novas soluções de concentrações distintas foram preparadas para a confecção de uma curva de calibração para a análise da absorvância do azul de metileno. As concentrações preparadas, assim como a quantidade de água e de solução de  $5,0 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> utilizadas estão dispostas na Tabela 1 a seguir.

**Tabela 1: Quantidade de material necessária para preparo das concentrações obtidas.**

<b>Concentração Obtida (10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Água Ultrapura adicionada (mL)</b>	<b>Volume de Solução Padrão (mL)</b>
<b>1,5</b>	2,4	8,0
<b>1,0</b>	1,8	9,0
<b>0,75</b>	1,2	8,0
<b>0,50</b>	1,0	9,0
<b>0,25</b>	1,0	20,0

As soluções preparadas foram utilizadas para a análise da curva de calibração absorvância versus concentração de adsorvente. As soluções preparadas para as análises da remoção dos contaminantes da água também seguiram essas proporções.

#### 5.4 REMOÇÃO DOS RESÍDUOS DA ÁGUA

Para a análise da filtração, primeiramente os filtros preparados foram secos durante 2 horas na estufa a 100°C para a remoção de umidade.

Em seguida, cinco amostras em torno de 0,0500 g foram recortadas de cada filtro preparado com nanotubo de carbono. Os pedaços recortados de cada filtro foram inseridos nos tubos de ensaios com as soluções preparadas com cinco concentrações distintas durante 60 horas, garantindo a estabilidade termodinâmica do sistema. Após

o período de estabilização, os pedaços de filtro foram removidos dos tubos de ensaio e as soluções foram analisadas com espectroscopia no UV/Vis.

## 5.5 ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA

A análise da filtragem da água foi feita conforme o trabalho de Rogê Lima (2008), realizando-se uma análise espectroscópica na água ultrapura, na água contaminada e na água após a remoção das impurezas.

Os ensaios de espectroscopia foram realizados no espectrofotômetro Libra da Biochrom da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (Figura 10). O campo e varredura do ensaio foi desde 200 nm até 1000 nm, com incremento de 1 nm no comprimento de onda ensaiado.



**Figura 10: Espectrofotômetro Libra da Biochrom.**  
**Fonte: Autoria Própria (2016)**

Com o auxílio de uma pipeta de pasteur de vidro, as soluções foram inseridas em cubetas de quartzo, preenchendo 2/3 de seu volume, e ensaiadas na máxima cobertura espectral, com velocidade de varredura moderada e com incremento de 1 nm. As cubetas foram limpas com álcool etílico após cada análise.

Além das análises das soluções preparadas e das soluções após a filtração, a água ultrapura e o álcool etílico também foram analisados isoladamente.

Os picos obtidos da água ultrapura e da água contaminada foram comparados afim de comprovar a contaminação. Posteriormente, os picos da água filtrada foram comparados com os da água contaminada para verificar se a remoção do azul de metileno da água contaminada realmente aconteceu e, caso tenha ocorrido, o quão eficiente foi essa remoção.

## 5.6 ESTUDO DE ADSORÇÃO DOS CONTAMINANTES EM ÁGUA

As soluções preparadas foram ensaiadas no espectrofotômetro de UV/Vis, encontrando os valores de absorvância para cada comprimento de onda ensaiado, com uma cobertura espectral entre 200 e 1000 nm. Os valores de absorvância máxima foram analisados, encontrando o valor de comprimento de onda que abrangia a maioria das absorvâncias máximas. Encontrando o comprimento de onda que a maior parte das soluções apresentaram máxima absorvância, apenas os valores referentes a esse comprimento de onda foram reservados para as análises de adsorção.

Uma curva de calibração *Absorvância versus Concentração* foi plotada no Microsoft Office. A curva de tendência obtida foi utilizada para obter a concentração das soluções filtradas, permitindo o estudo da adsorção conforme a explicação apresentada no referencial teórico.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os compósitos celulose-nanotubo de carbono foram produzidos nas dependências da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Londrina. Apesar de diversos filtros terem sido produzidos, apenas três amostras de filtros foram utilizadas para os testes de adsorção.

Os resultados obtidos são discutidos nas seções a seguir.

### 6.1 OBTENÇÃO DA POLPA SEM NANOTUBOS DE CARBONO

Inicialmente, necessitava-se obter uma polpa celulósica a partir de um papel já processado. A polpa, após seca, deveria apresentar um grau de homogeneidade visível, não de desmanchar ao ser manuseada e, após seca, ser facilmente removível do vidro relógio.

A Figura 11 na página a seguir mostra alguns filtros obtidos conforme os parâmetros eram variados. A Figura 12 mostra o último filtro produzido sem adição de nanotubos de carbono, sendo utilizado para os estudos de remoção dos contaminantes.

Nessa etapa, dois aspectos se mostraram mais complicados. Inicialmente, o maior desafio foi encontrar todos os parâmetros ideais para a obtenção de uma polpa com propriedades razoáveis. Conforme os experimentos foram sendo conduzidos, outro problema se tornou muito evidente: o agitador magnético.

O agitador magnético aparentemente apresentava alguns picos de energia, alterando um pouco o campo magnético por poucos segundos. Essa alteração era suficiente para fazer o peixinho rotacionar algumas vezes fora de eixo. Esse pequeno movimento para fora do eixo do peixinho durante a agitação permitia que um pedaço do filtro fosse parar em baixo dele, impedindo-o de rotacionar. Devido a esse problema, alguns filtros eram obtidos após agitação magnética de 48 horas; enquanto outros duravam mais de 60 horas para ficarem prontos, sem diminuir



demasiadamente as propriedades mecânicas, uma vez que a agitação se cessava durante esse período.



**Figura 11: Tentativas de obtenção de uma polpa celulósica.**  
**Fonte: Autoria Própria (2016)**



**Figura 12: Polpa celulósica satisfatória.**  
**Fonte: Autoria Própria (2016)**

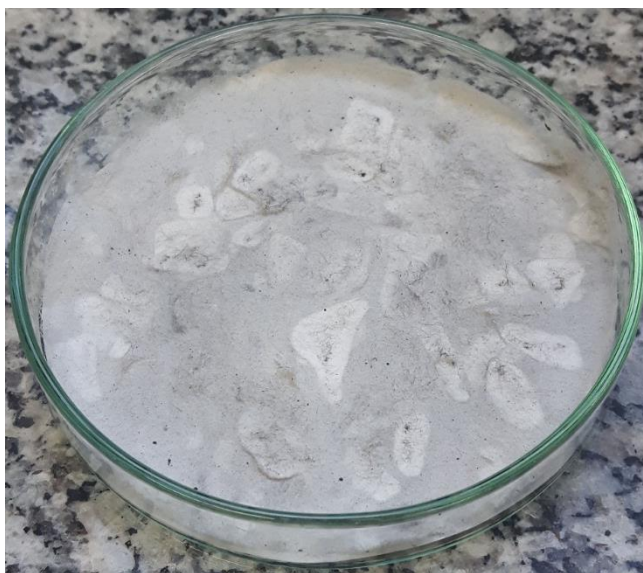
É importante ressaltar nessa etapa que os filtros mostrados na Figura 12 foram secos, pois eram tentativas de se obter uma polpa com parâmetros aceitáveis. Entretanto, para a próxima etapa (adição de nanotubos à polpa), os filtros não eram

secos. Após a filtragem, os mesmos retornavam ao béquer para a adição dos nanotubos dispersados.

## 6.2 OBTENÇÃO DA POLPA COM NANOTUBOS DE CARBONO

Após a obtenção de uma polpa celulósica com características razoáveis, a dispersão com nanotubo foi realizada. A qualidade da dispersão de nanotubos depende de vários fatores, mas principalmente do banho ultrassônico.

Diversos filtros foram manufaturados segundo os parâmetros discutidos na seção 5.2. Entretanto, apenas três filtros foram escolhidos para as análises posteriores, denominados Filtros 1, 2 e 3. O Filtro 1 foi o primeiro filtro produzido; enquanto que o Filtro 3 (Figura 14) foi o último a ser produzido. O Filtro 2 foi escolhido aleatoriamente dentre os filtros produzidos para a análise. Desse modo, é possível também estudar a qualidade da dispersão de nanotubo realizada, fator determinante na qualidade da filtragem das impurezas.

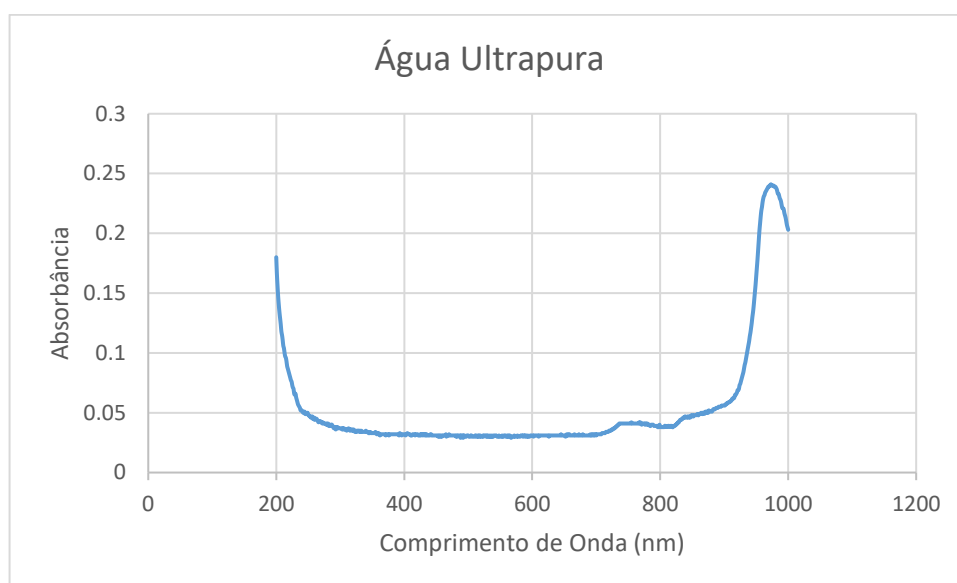


**Figura 13: Filtro 3 com dispersão de nanotubos.**  
**Fonte: Autoria Própria (2016)**

### 6.3 ESTUDO DOS SOLVENTES UTILIZADOS

Inicialmente, uma análise referente a absorbância da água ultrapura foi realizada, permitindo diferir a absorção da água e do azul de metileno quando ambos se encontrarem em solução.

O resultado obtido pode ser observado no Gráfico 1 a seguir.



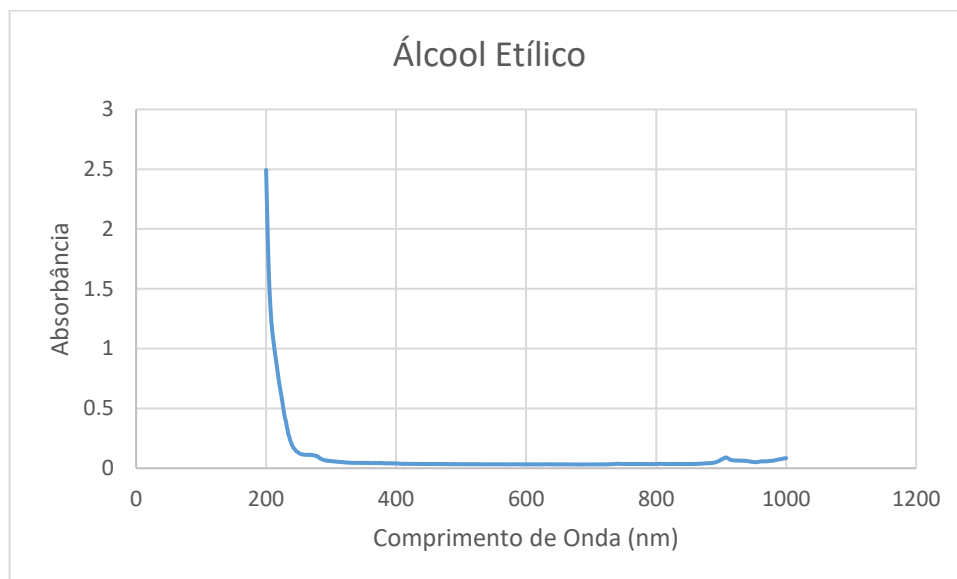
**Gráfico 1: Absorbância da água ultrapura**

A partir do gráfico 1, é possível observar que a absorbância da água ultrapura tem seu pico em comprimentos de onda de 973 nm.

Além da água ultrapura, mais um solvente foi utilizado: álcool etílico. Sua finalidade era limpar as pipetas de pasteur de vidro e as cubetas de quartzo utilizadas nos ensaios de espectroscopia no UV/Vis. O solvente utilizado para limpar ambas vidrarias podem não terem sido removidos completamente entre as análises, havendo pontos de absorbância relacionados ao álcool.

O Gráfico 2 mostra a espectroscopia no UV/Vis do álcool etílico utilizado.

A partir do gráfico, pode-se perceber que a absorbância máxima do álcool etílico ocorre em comprimentos de onda em torno de 200 nm.



**Gráfico 2: Absorbância do álcool etílico**

Uma vez que os solventes apresentam absorbância em comprimentos de onda próximos a 200 e 1000 nm, para a análise espectroscópica das soluções preparadas e/ou filtradas foram estudadas absorbâncias em comprimentos de onda entre 400 e 800 nm.

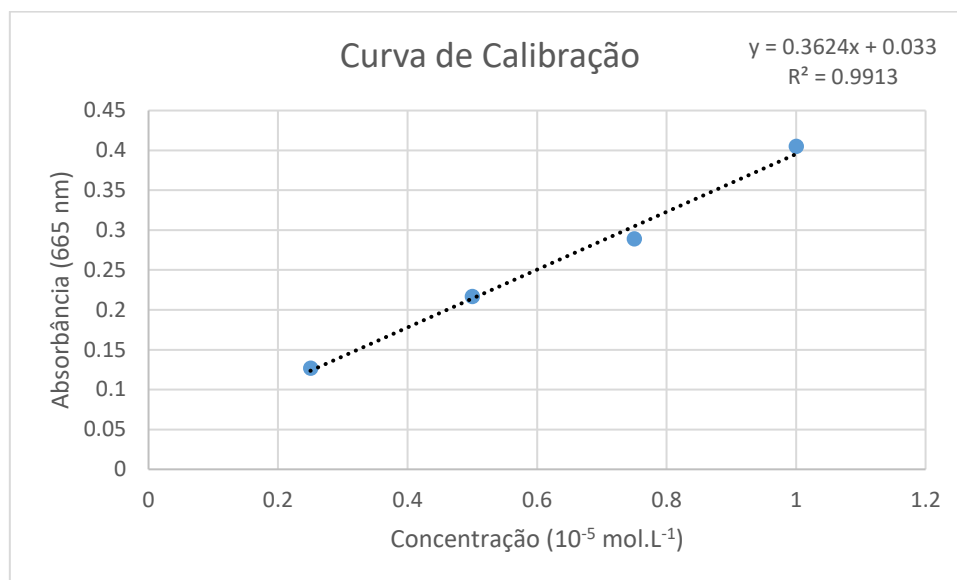
## 6.4 ESTUDOS DAS SOLUÇÕES PREPARADAS

Posterior à confecção do compósito celulose/nanotubo de carbono e ao estudo dos solventes utilizados, o estudo das soluções preparadas antes e após a filtração é fundamental. Os tópicos a seguir discutem todos os processos realizados até ser possível realizar a modelagem matemática referente à adsorção física das moléculas de azul de metileno no compósito.

### 6.4.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO DO AZUL DE METILENO

A curva de calibração é interessante para, a partir da absorbância da solução em um determinado comprimento de onda, inferir qual seria a concentração do

mesmo. O comprimento de onda de máxima absorvância escolhido para o estudo foi de 665 nm, e o gráfico de absorvância nesse comprimento de onda versus a concentração das soluções conhecidas resulta em uma curva de calibração, como pode ser observada no Gráfico 3.



**Gráfico 3: Curva de calibração de absorvância em 665 nm versus diferentes concentrações de azul de metileno.**

A curva de calibração formada difere um pouco dos trabalhos realizados anteriormente, como mostrado na Figura 7 do trabalho do Kaewprasit et al. (1998). A principal informação obtida pela curva de calibração é a curva de tendência dos pontos, que se encontra tracejada no gráfico. A partir da curva, é possível obter a equação da mesma. Nos experimentos realizados, a equação linear da curva de tendência é descrita na Equação 6 a seguir:

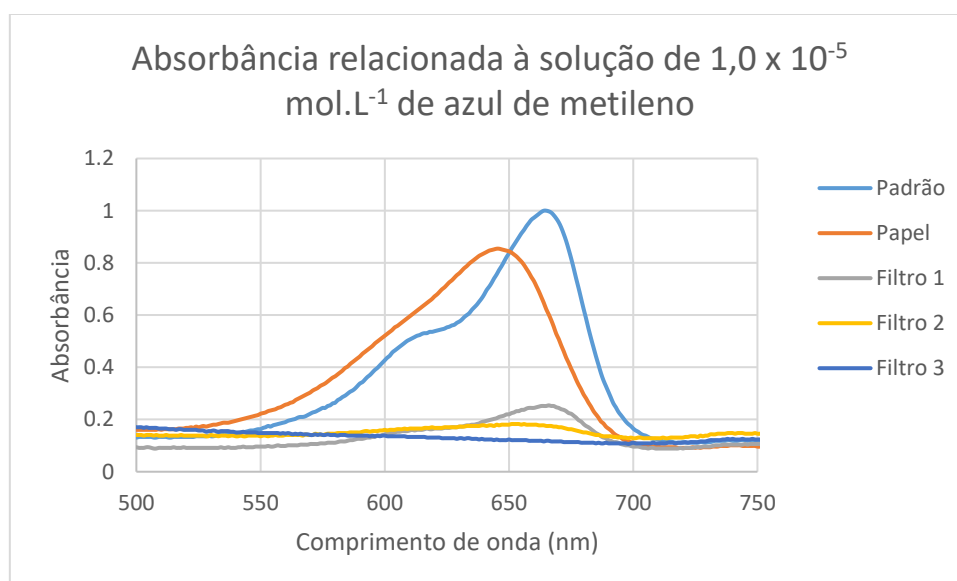
$$A = 0,3624Ca + 0,033 \quad (6)$$

Na equação,  $A$  representa a absorvância obtida na espectroscopia no UV/Vis com comprimento de onda de 665 nm e  $Ca$  representa a concentração da solução de azul de metileno. Essa equação é fundamental para a análise da adsorção do azul de metileno no compósito desenvolvido, uma vez que permite conhecer a concentração das soluções após a filtragem a partir da absorvância no UV/Vis.

#### 6.4.2 ANÁLISE DA FILTRAGEM EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE AZUL DE METILENO

As análises de espectroscopia no UV/Vis foram utilizadas para observar a variação na absorbância das soluções padrões, conhecidas como soluções antes da filtragem, e nas soluções que estiveram em contato com os filtros obtidos.

No Gráfico 4 a seguir, os estudos são referentes a solução inicial de concentração molar de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ . Enquanto a solução preparada, representada por *Padrão* no gráfico, apresentou absorbância máxima de 0,405, o filtro sem adição de nanotubo (representado por *Papel* no gráfico) apresentou absorbância máxima de 0,346 (85% da absorbância obtida pela solução padrão). Os filtros 1, 2 e 3 com adição de nanotubos apresentaram absorbância igual a 25%, 18% e 14% da solução inicial.



**Gráfico 4: Absorbância relacionada à solução de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  de azul de metileno**

A relação da absorbância entre as soluções padrões das demais concentrações estudadas e das amostras após a filtragem pelos quatro diferentes filtros foram parecidas com a relação mostrada no Gráfico 5, não sendo demonstrado no trabalho.

A partir dessas análises, duas observações podem ser inferidas. Primeiramente, o filtro sem nanotubo não se mostrou tão eficiente na remoção do azul de metileno quanto aos filtros com nanotubos de carbono, embasando a teoria inicial de adicionar os nanotubos de carbono no filtro a fim de melhorar a remoção de impurezas do mesmo.

Posteriormente, pode-se averiguar que o filtro 1 obteve o menor teor na remoção de contaminantes do sistema, enquanto que o filtro 3 se mostrou o mais eficiente. Uma explicação para o ocorrido está na qualidade da dispersão do nanotubo de carbono antes do mesmo ser adicionado na polpa. A dispersão do filtro 1 foi visivelmente inferior ao do filtro 3, uma vez que a mesma se apresentava mais escura.

A micrografia dos filtros produzidos mostrada na Figura 14 a seguir mostra os aglomerados de nanotubos de carbono para os Filtros 1, 2 e 3, comprovando que houve diferença na qualidade da dispersão dos mesmos.

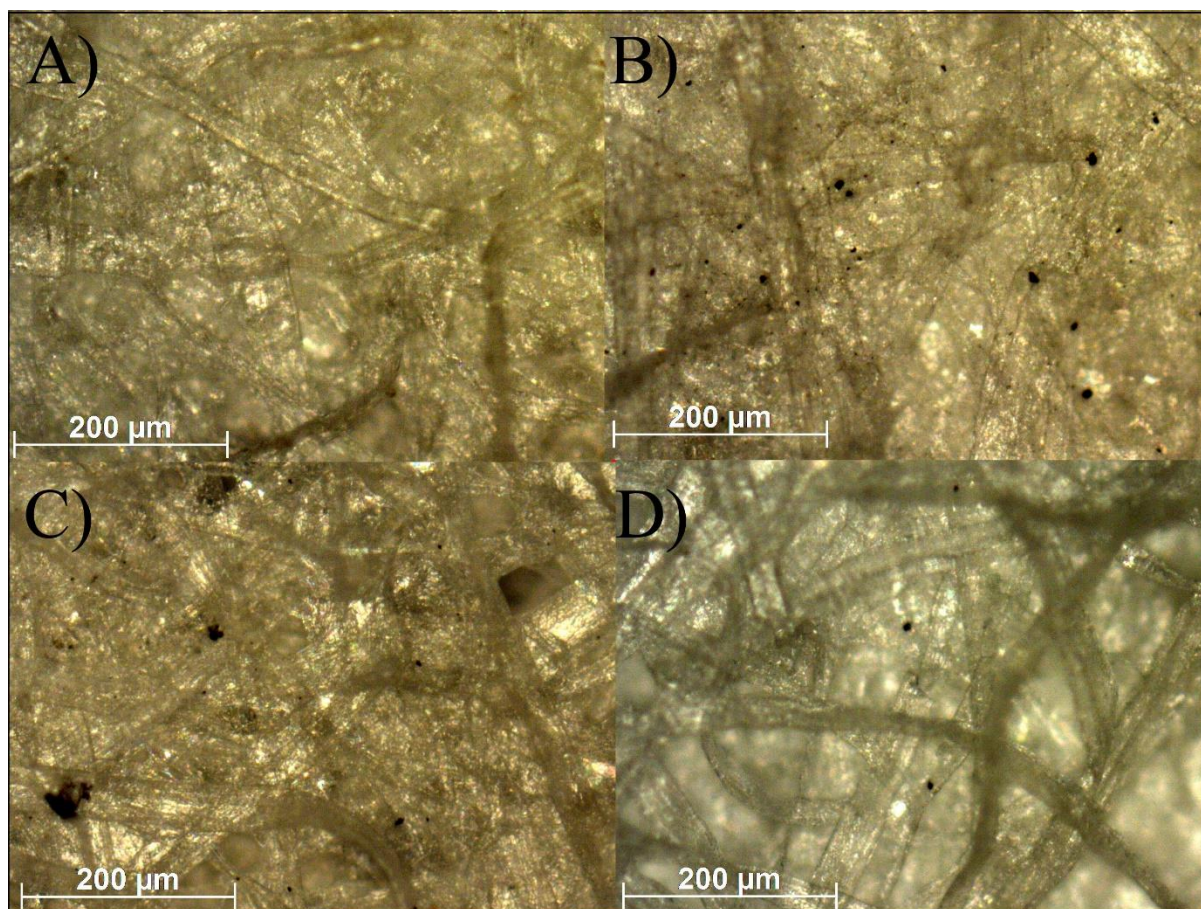


Figura 14: Micrografia com magnitude de 100x dos filtros produzidos: a) sem nanotubos de carbono; b) Filtro 1; c) Filtro 2; d) Filtro 3.

Uma análise quantitativa dos filtros foi realizada, quantificando a quantidade de nanotubos de carbono que foram aglomerados em 1 mm<sup>2</sup>. O Filtro 1 apresentou uma área de aglomerados equivalente a 225 μm<sup>2</sup>, enquanto que o Filtro 2 e o Filtro 3 apresentaram 77 μm<sup>2</sup> e 33 μm<sup>2</sup>, respectivamente. Os dados foram obtidos com o uso de um microscópio de luz polarizada.

Com base na análise quantitativa, observa-se que a quantidade de aglomerados de nanotubos diminuiu conforme os experimentos foram realizados. Esse fato pode ser explicado com uma melhor manipulação do processo de dispersão por parte do operador.

Análises matemáticas foram realizadas afim de verificar se o Filtro 3 foi mais eficiente na remoção das impurezas ou não.

#### 6.4.3 ANÁLISE VISUAL DAS SOLUÇÕES ANTES E APÓS A FILTRAGEM

Complementando as análises de espectroscopia no UV/VIS, algumas soluções também foram analisadas visualmente.

A Figura 15 mostra a diferença na coloração da solução antes e após a filtragem, utilizando-se o primeiro filtro produzido. Conforme observado anteriormente, o mesmo apresentou absorbâncias mais elevadas do que os demais filtros, podendo-se concluir que ele seria o menos eficiente. A solução estudada era a de  $1,5 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>, que é a solução mais concentrada a ser utilizada nos estudos para eficiência dos filtros manufaturados.





**Figura 15: Diferença de coloração entre a solução com  $1,5 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> de azul de metileno (esquerda) e a mesma solução após purificação com o filtro 1 (direita).**

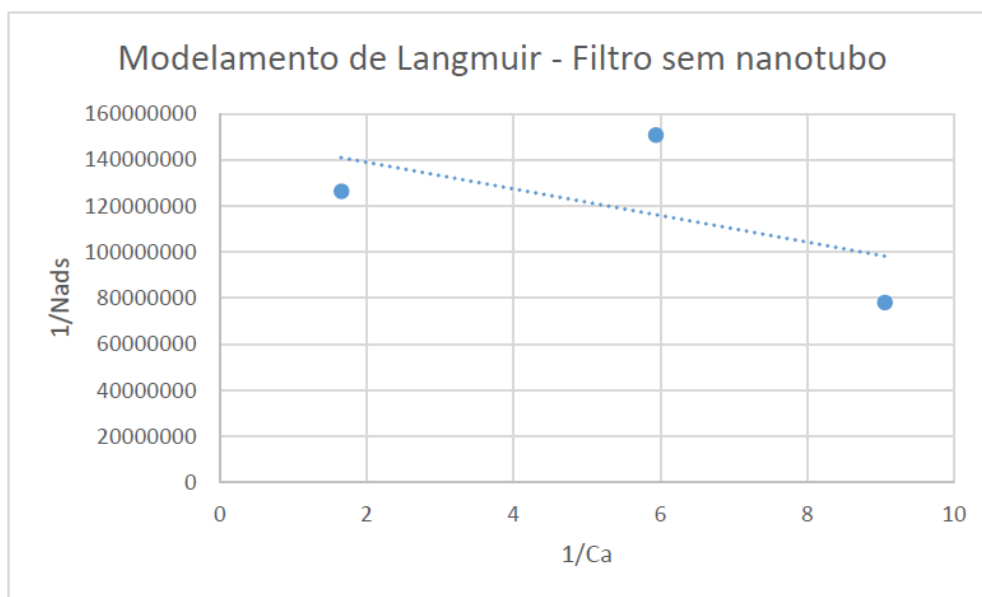
## 6.5 MODELAMENTO MATEMÁTICO DE ADSORÇÃO

Existem diversos modelamentos matemáticos para estudar a adsorção de um soluto em uma matriz. O modelamento matemático estudado nesse trabalho é a Isoterma de Langmuir.

Conforme discutido na seção anterior, um problema ocorreu impossibilitando a análise da absorbância da solução de concentração igual a  $0,25 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> filtrada pelo Filtro 3. Com o intuito de todas as análises envolverem a mesma quantidade de variáveis, os experimentos envolvendo a filtragem da solução de  $0,25 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> de azul de metileno não foram considerados nos cálculos da adsorção. Os cálculos para o estudo da adsorção a  $1,5 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> também apresentou alguns defeitos, uma vez que os valores da absorbância tanto antes quanto após a remoção do azul de metileno foram inferiores aos valores de absorbância das soluções de concentração igual a  $0,75 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>. Tais defeitos podem ser explicados por um erro de manufatura, sendo a concentração inicial sendo preparada de forma errada.

Os dados obtidos na espectroscopia no UV/Vis foram trabalhados utilizando a equação 6 para encontrar as concentrações das soluções após a filtragem e fazendo uso da equação 5, para estudar efetivamente a isoterma de Langmuir. O

resultado obtido para o filtro sem adição de nanotubo e o resultado para os filtros 1, 2 e 3 estão dispostos no Gráficos 5, 6, 7 e 8 a seguir.

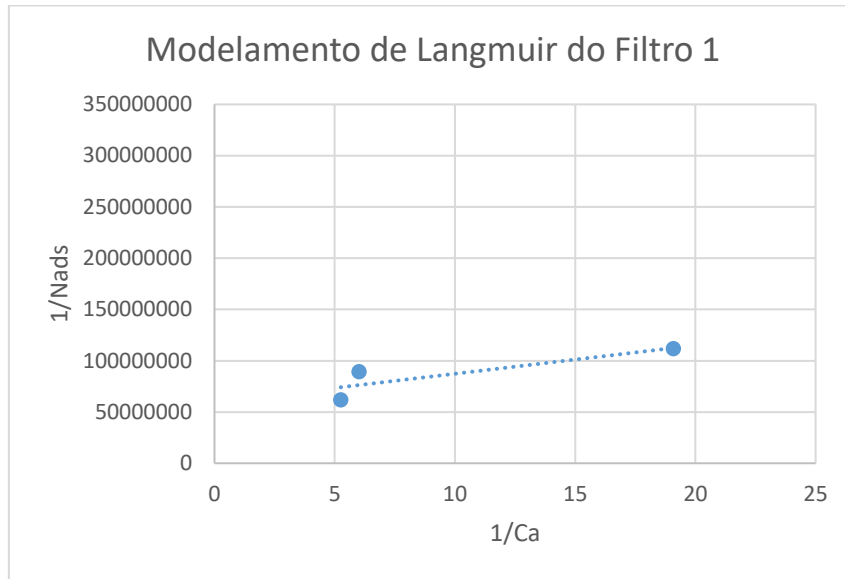


**Gráfico 5: Modelamento de Langmuir para o Filtro sem Nanotubo.**

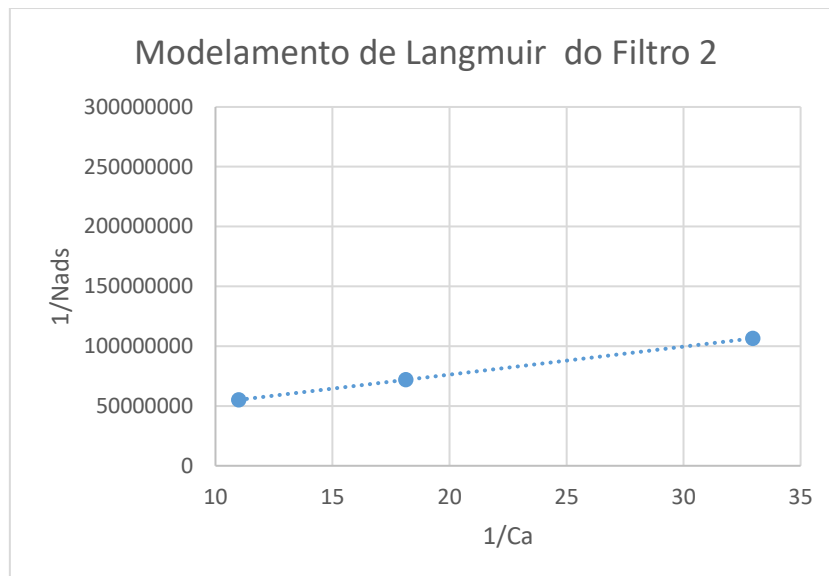
Conforme observado no Gráfico 5, é possível observar que a disposição dos dados não pode ser aproximada a uma reta, verificando que o modelamento matemático do tipo Isoterma de Langmuir não é o modelamento mais indicado para análise da remoção de impurezas de um papel celulósico sem adição de nanotubos.

O elevado desvio observado pode ser referente ao tipo de adsorção que ocorre na matriz celulósica: a adsorção deve ocorrer em múltiplas camadas. Sendo assim, a adsorção das impurezas no filtro sem nanotubos não pode ser modelado por esse método.

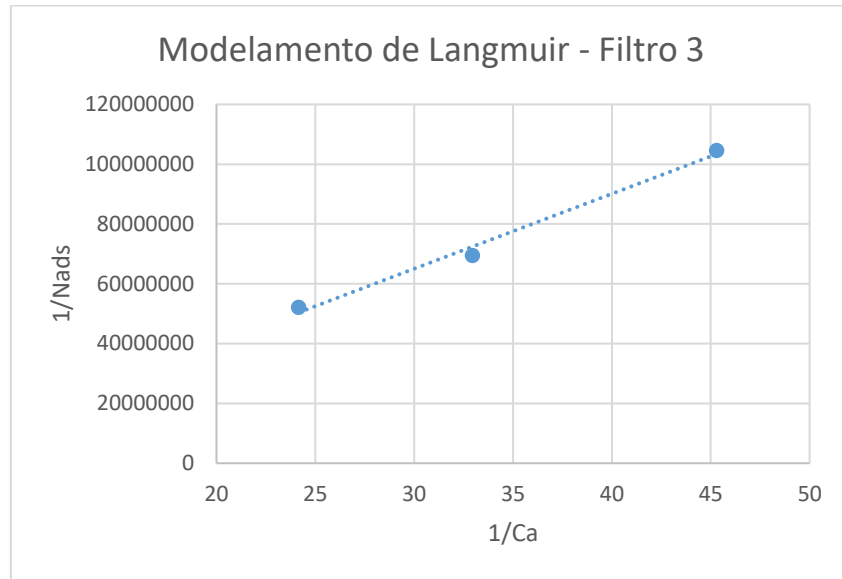
As análises do Filtro 1 resultaram em valores de concentração após remoção dos contaminantes muito próximos; entretanto, os valores de absorvância foram distintos. As análises do Filtro 1 não devem ser consideradas, visto que possivelmente outros fatores ocorreram, prejudicando a análise final.



**Gráfico 6: Modelamento de Langmuir para o Filtro 1.**



**Gráfico 7: Modelamento de Langmuir para o Filtro 2.**



**Gráfico 8: Modelamento de Langmuir para o Filtro 3.**

Os Filtros 2 e 3 apresentaram curvas lineares com dados distintos, possibilitando a utilização da Isoterma de Langmuir para os estudos matemáticos. As equações das curvas de tendência referentes aos Filtros 2 e 3 são mostradas nas equações 7 e 8, respectivamente.

$$\frac{1}{(C_o - C_a) * V} = 3,0 * 10^{-7} + 2,0 * 10^6 * \frac{1}{C_a} \quad (9)$$

$$\frac{1}{(C_o - C_a) * V} = 1,0 * 10^{-7} + 3,0 * 10^6 * \frac{1}{C_a} \quad (10)$$

Comparando as equações obtidas com a equação 4, podemos inferir que o coeficiente linear da reta é numericamente igual ao inverso dos sítios máximos adsorvidos e que o coeficiente angular da reta é numericamente igual ao inverso do produto entre a quantidade de sítios máximos adsorvidos e a constante de adsorção.

A Tabela 2 a seguir mostra os parâmetros relacionados aos coeficientes lineares e angulares das retas de tendência obtidas, assim como o  $R^2$  do ajuste das curvas de tendência obtidos graficamente.

**Tabela 2: Valores das constantes de Langmuir relacionadas com as propriedades do sistema.**

Parâmetro	Filtro 2	Filtro 3
-----------	----------	----------

$R^2$	1	0,9907
$N_{ads}^{max}$	$5,0 \times 10^5$	$3,33 \times 10^5$
$K_a$	$7,5 \times 10^{12}$	$3,0 \times 10^{13}$

A quantidade máxima de sítios adsorvidos e a constante de adsorção são consideradas constantes de Langmuir, mas variam com as propriedades do sistema; isto é, levam em consideração quem é o soluto, o solvente e os parâmetros de ensaio.

Referente aos filtros 2 e 3, a obtenção de parâmetros semelhantes (mesma ordem de grandeza) para ambos os filtros infere que os parâmetros ensaiados eram semelhantes. Entretanto, nota-se que há resquícios de diferença no processamento dos filtros, uma vez que os valores de  $K_a$  diferiram.

Além dos estudos referentes à Isoterma de Langmuir, os quatro filtros produzidos foram analisados segundo a Isoterma de Freundlich, seguindo uma análise logarítmica. Entretanto, as curvas de tendência lineares obtidas nas análises de todos os filtros apresentaram um valor de  $R^2$  inferior a 0,65, indicando que a Isoterma de Freundlich não deve ser utilizada no modelamento da adsorção de azul de metileno no compósito celulose/nanotubo de carbono.

## 7 CONCLUSÃO

Ante aos resultados obtidos, conclui-se que a adsorção do azul de metileno no compósito celulose-nanotubo de carbono ocorre em monocamada, permitindo o modelamento matemático pela Isoterma de Langmuir. Entretanto, a adsorção do azul de metileno apenas na celulose não ocorre em monocamadas.

Os filtros analisados apresentaram eficiência diferente na remoção do contaminante; entretanto, os filtros 2 e 3 apresentaram eficiências semelhantes nos experimentos, sendo comprovado pelas constantes de Langmuir semelhantes. Frente ao fato de que a dispersão de nanotubos dos filtros 2 e 3 se mostrou melhor do que a dispersão ocorrida para o filtro 1, pode-se concluir que a capacidade máxima de adsorção está relacionada diretamente com a qualidade da dispersão do nanotubo.

O método proposto mostrou-se eficaz na remoção das impurezas. Entretanto, o processamento dos filtros é dificultado devido à estabilidade dos equipamentos utilizados. Em particular, o agitador magnético, uma vez que o mesmo apresentou oscilações no campo magnético, sendo o suficiente para o peixinho rotacionar fora de eixo e prender um pedaço do filtro, impossibilitando-o de continuar rotacionando.

O estudo da utilização do compósito proposto para a remoção de impurezas ainda é algo em desenvolvimento. Como possível trabalho futuro, pode-se apontar o estudo do compósito envolvendo outros contaminantes, tais como hormônios femininos, uma vez que há uma escassez atualmente de métodos para a remoção de tais hormônios da água.

## REFERÊNCIAS

AHN, C. H. et al. Carbon nanotube-based membranes: Fabrication and application to desalination. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, n. 5, p. 1551–1559, 2012.

ALCAMO, J. et al. Development and testing of the WaterGAP 2 global model of water use and availability. **Hydrological Sciences**, v. 48, n. 3, p. 317–337, 2006.

BALDISSARELLI, V. **Estudo da Adsorção do Corante Reativo Preto 5 sobre Carvão Ativado**: Caracterização do Adsorvente e Determinação de Parâmetros Cinéticos e Termodinâmicos. Tese de Mestrado, Universidade Regional de Blumenau, Blumenau. 2006.

BAJPAL, P. **Pulp and Paper Industry**. Canadá: Elsevier, 2015.

CAVA, Carlos E. **Sensores de Gases Utilizando Nanotubos de Carbono e o Estudo Estrutural do Óxido de Ferro Hematita**. 2012. 191 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Ciência dos Materiais) – Universidade Federal Do Paraná, Curitiba, 2012.

CAVASSIN, E. D. et al. Análise microbiológica de água filtrada por filtros domésticos em ambiente hospitalar. **Semina: Cio Biol. Saúde**, Londrina, v. 20/21, n. 2, p. 49-56, jun. 1999/00.

FREITAG, J. A. **ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO NA RAMA DE MANDIOCA**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo. 2013.

GOH, P. S.; ISMAIL, A. F.; NG, B. C. Carbon nanotubes for desalination: Performance evaluation and current hurdles. **Desalination**, v. 308, p. 2–14, 2013.  
IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56–58, 1991.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56–58, 1991.

IMAI, M.; AKIYAMA, K.; SANO, E. Preparation and Properties of Cellulose / Carbon Nanotube Composite Paper. n. 2, p. 2–3, 2010.

KAEWPRASIT, C. et al. Application of Methylene Blue Adsorption to Cotton Fiber Specific Surface Area Measurement: Part I. Methodology. v. 173, p. 164–173, 1998.

KAR, S.; BINDAL, R. C.; TEWARI, P. K. Carbon nanotube membranes for desalination and water purification: Challenges and opportunities. **Nano Today**, v. 7, n. 5, p. 385–389, 2012.

KEMMER, F. N. **NALCO Water Handbook**. 3d. Estados Unidos da América, The McGraw-Hill Companies, 2009.

KIM, P. et al. Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes. **Physical review letters**, v. 87, n. 21, p. 215502, 2001.

LALAUZE, R. **Physical Chemistry of Solid-Gas Interfaces: Concepts and Methodology for Gas Sensor Development**. Grã Bretanha, ISTE Ltd, 2008.

LEE, B. et al. A carbon nanotube wall membrane for water treatment. **Nature communications**, v. 6, n. May 2014, p. 7109, 2015.

LIMA, R. A. **Propriedades Ópticas da Água: Identificação de Contaminantes Contidos por Espectroscopia de Transmissão**. 2008. 118 f. Tese (Mestrado em Ecologia Aplicada ao Manejo e Conservação de Recursos Naturais) – Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2008.

MAJUMDER, M.; AJAYAN, P. M. Carbon Nanotube Membranes: A New Frontier in Membrane Science. **Comprehensive Membrane Science and Engineering**, p. 291–310, 2010.

MENDONÇA, H.; RIBEIRO, A. Nanoestruturas em Fotocatálise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2181–2190, 2009.

MENEZES, M.; BINDES, M. Remoção de Corante Azul de Metileno de solução aquosa usando resinas de troca iônica. **Ciência & Tecnologia**, v. 8, p. 222–226, 2016.

MOSTAFAVI, S. T.; MEHRNIA, M. R.; RASHIDI, A. M. Preparation of nanofilter from carbon nanotubes for application in virus removal from water. **Desalination**, v. 238, n. 1-3, p. 271–280, 2009.

PRADEEP, T. **Nano The Essentials: Understanding Nanoscience and Nanotechnology**. Chennai, Tata McGraw-Hill, 2007.

SALAJKOVA, M. et al. Tough nanopaper structures based on cellulose nanofibers and carbon nanotubes. **Composites Science and Technology**, v. 87, p. 103–110, 2013.

SCHIAVO, D; PERES, E; KUBOTA, L. Estudo Eletroquímico do Azul de Metileno adsorvido sobre Sílica-Gel Quimicamente Modificada com Óxido de Nióbio. **Química Nova**, v. 23, n. 6, p. 5–7, 2000.

SCOTTI, R. et al. Azul de Metileno Imobilizado na Celulose/TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 208–212, 2006.

SKOOG, D. A; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Principles of Instrumental Analysis**. 6 ed. Belmont: Thomson Brooks/Cole. 2007.

SRIVASTAVA, A et al. Carbon nanotube filters. **Nature materials**, v. 3, n. 9, p. 610–



4, 2004.

Taylor, C. M., & Cook, H. K. (1916, Maio 02). *Estados Unidos Patent No. US1181553 A*. Retrieved from <http://www.google.com/patents/US1181553>

VIDU, R. et al. Nanostructures: a platform for brain repair and augmentation. **Frontiers in systems neuroscience**, v. vol. 8, n. June, p. 24 pp, 2014.

WANG, X.-S. Preparation of Mono-Dispersed Carbon Nanotubes (CNTs) with Dodecyl Itaconate and Its Utilization in Paper-Making. **Engineering**, v. 03, n. 01, p. 50–54, 2011.

YAO, K.; HABIBIAN, M. T.; O'MELIA, C. R. Water and Waste Water Filtration: Concepts and Applications. **Environmental Science & Technology**, v. 5, n. 11, p. 1105–1112, 1971.