

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CURSO DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS AMBIENTAIS**

JULIANA SERRO MAESTRELLI

**ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO EM NANOTUBOS DE
TITANATO DE HIDROGÊNIO**

CURITIBA

2017

JULIANA SERRO MAESTRELLI

**ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO EM NANOTUBOS DE
TITANATO DE HIDROGÊNIO**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do Curso Superior de Tecnologia em Processos Ambientais do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBi – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para a obtenção do título de Tecnólogo.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Fátima de Jesus Bassetti
Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Lucila Adriani Coral

CURITIBA

2017

JULIANA SERRO MAESTRELLI

**ADOSRÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO EM NANOTUBOS
DE TITANATO DE HIDROGÊNIO**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial à obtenção do grau de TECNÓLOGO EM PROCESSOS AMBIENTAIS pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

Membro 1 – PROF. DR^a. ROBERTA CAROLINA P. RIZZO DOMINGUES
Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Membro 2 – PROF. DR. LUIZ MARCOS DE LIRA FARIA
Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Orientador – PROF. DR^a. FÁTIMA DE JESUS BASSETI
Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Co-Orientador – PROF. DR^a. LUCILA ADRIANI CORAL
Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Coordenador de Curso – PROF. Me ALESSANDRO FEITOSA MACHADO

Curitiba, 21 de agosto de 2017

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a Deus, primeiramente, por ter me concedido saúde e determinação para que atingisse meus objetivos e superasse todas as dificuldades enfrentadas.

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

À minha orientadora Professora Doutora Fátima de Jesus Bassetti e coorientadora Professora Doutora Lucila Adriani Coral pela oportunidade cedida de participar de uma pesquisa acadêmica, contribuindo fortemente para o meu crescimento e amadurecimento pessoal e profissional.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná, por ceder todo o suporte físico para a realização deste trabalho e pela concessão de bolsa de iniciação científica.

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

À Liliane Sessi da Rocha pelo suporte que contribuiu fortemente para a elaboração deste trabalho.

Ao meu companheiro e grande amor, Vitor Serenato, pelo suporte e compreensão.

Aos meus companheiros de laboratórios, que de alguma maneira colaboraram para o desenvolvimento deste trabalho.

Às minhas amigas, Heloise Baldochi, Isabela Tobias, Melissa Rafaela Wolf e Mônica Caroline do Nascimento pelos momentos de descontração e amizade.

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

RESUMO

MAESTRELLI, Juliana Serro. Adsorção do corante azul de metileno em nanotubos de titanato de hidrogênio. 2017. 61 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Tecnologia em Processos Ambientais) – Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

Os efluentes têxteis são apontados como um dos mais poluentes em termos de volume e composição. Nestes, os corantes se destacam por causarem impactos ambientais significativos, principalmente devido às suas estruturas de difícil degradação. Diversos processos vêm sendo estudados com a finalidade de encontrar um tratamento eficiente e viável na remoção de corantes dos efluentes têxteis, e a adsorção é um deles. Para tanto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade de remoção do corante azul de metileno de soluções aquosas através da técnica de adsorção empregando nanotubos de titanato de hidrogênio como adsorvente. Para a caracterização do material adsorvente determinou-se o ponto de carga zero (pH_{PCZ}), o qual indicou que a superfície dos nanotubos de titanato de hidrogênio é aniônica quando presente na solução de corante. O ensaio cinético foi realizado com a massa de adsorvente equivalente a 5 mg e com a concentração de corante igual a 5 mg L⁻¹. Os resultados obtidos foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, em que o último modelo foi o que melhor descreveu o processo de adsorção. Ensaio isotérmicos em batelada foram realizados em triplicata variando a massa de adsorvente e em diferentes temperaturas (25, 35 e 45 °C) com a concentração constante de 5 mg L⁻¹ da solução de corante. As isotermas experimentais foram testadas nos modelos de Langmuir e de Freundlich, sendo que o modelo de Freundlich mostrou-se o mais adequado, indicando uma adsorção em múltiplas camadas. A partir dos resultados obtidos nas diferentes temperaturas, realizou-se o estudo termodinâmico, pelo qual determinou-se que a adsorção do corante azul de metileno em nanotubos de titanato de hidrogênio é uma reação endotérmica. Os valores para a energia de Gibbs obtidos se apresentaram negativos para as temperaturas estudadas, e valores positivos para a entropia foram observados, apontando que o processo de adsorção é espontâneo e que o adsorvente tem afinidade pelo adsorvato. Desta forma, a partir dos resultados pode-se sugerir que os nanotubos de titanato de hidrogênio podem ser considerados um material adsorvente promissor para a remoção do corante azul de metileno em solução aquosa.

Palavras-chave: Azul de metileno. Adsorção. Nanotubos. Termodinâmica.

ABSTRACT

MAESTRELLI, Juliana Serro. Adsorption of methylene blue dye into hydrogen titanate nanotubes. 2017. 61 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Tecnologia em Processos Ambientais) – Departamento de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

Textile effluents are considered one of the most polluting in terms of volume and composition. In these, the dyes stand out because they cause significant environmental impacts, mainly due to their structures of difficult degradation. Several processes have been studied for the purpose of finding an efficient and viable treatment to remove the dye of the textile effluents, and the adsorption is one of them. The aim of the present work was to evaluate the ability to remove the methylene blue dye from aqueous solutions by the adsorption technique using hydrogen titanate nanotubes as an adsorbent. For the characterization of the adsorbent material, the zero charge point (pH_{PCZ}), indicating that the surface of the hydrogen titanate nanotubes is anionic when in the dye solution. The kinetic test was performed with the mass of adsorbent equivalent to 5 mg and with the concentration of dye equal to 5 mg L^{-1} . The results obtained were adjusted to the pseudo-first kinetic models and pseudo-second order in which the last one was that best described the adsorption process. Batch isothermal tests were performed in triplicate by varying the adsorbent mass and at different temperatures (25, 35 and 45 °C) with the constant concentration of 5 mg L^{-1} of the dye solution. The experimental isotherms were tested in Langmuir models and Freundlich and Freundlich's was the most adequate, indicating a multiple layer adsorption. From the results obtained at the different temperatures, the thermodynamic study was developed, whereby the adsorption of the methylene blue dye in hydrogen titanate nanotubes was determined as an endothermic process. The values for the Gibbs energy obtained were negative for the temperatures studied, and positive values for the entropy, indicating that the adsorption process is spontaneous and that the adsorbent has good affinity with the adsorbate. Thus, from this work, it was possible to conclude that the hydrogen titanate nanotubes can be considered a promising adsorbent material for the color removal of the aqueous solution of methylene blue dye.

Keywords: Methylene Blue. Adsorption. Nanotubes. Thermodynamics.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura molecular do corante azul de metileno.....	16
Figura 2 – Imagens MEV e MET dos nanotubos de titanato de hidrogênio.....	23
Figura 3 – Curva de calibração do azul de metileno	35
Figura 4– Gráfico para a determinação do pH_{PCZ}	38
Figura 5 – Gráfico do estudo cinético de remoção do corante AM (concentração inicial de 5 mg L^{-1}) em 5 mg de TiNT-H, temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e agitação de 200 rpm	39
Figura 6 – Gráfico do modelo cinético de pseudo-segunda ordem linearizado, com $R^2 = 0,9971$	40
Figura 7 – Gráfico do modelo cinético de pseudo-primeira ordem linearizado, com $R^2=0,9309$	41
Figura 8 – Gráficos das isothermas experimentais a $25, 35$ e $45 \text{ }^\circ\text{C}$, com concentração de corante AM inicial de 5 mg L^{-1} , utilizando $2, 3, 4, 5, 6$ e 7 mg de TiNT-H, e com agitação de 200 rpm	43
Figura 9 – Classificação das isothermas de adsorção de acordo com Giles et al. (1960).....	44
Figura 10 – Gráficos das isothermas ajustados ao modelo de Langmuir para as temperaturas de $25, 35$ e $45 \text{ }^\circ\text{C}$	46
Figura 11 – Gráficos de isothermas ajustados ao modelo de Freundlich para as temperaturas de $25, 35$ e $45 \text{ }^\circ\text{C}$	50
Figura 12 – Gráfico percentagem de remoção do corante AM <i>versus</i> massa de adsorvente, com a variação de temperatura.....	54
Figura 13 – Estudo Termodinâmico – Gráfico $\ln K_F$ <i>versus</i> $1/T$	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química.	19
Tabela 2 – Variáveis do estudo cinético e do isotérmico	36
Tabela 3 – Resultados obtidos da cinética de adsorção do corante AM (concentração inicial de 5 mg L ⁻¹) em 5 mg de TiNT-H, realizado a 25 °C e agitação de 200 rpm ..	40
Tabela 4 – Resultados obtidos para o ajuste do modelo cinético de pseudo-primeira ordem do corante AM (concentração inicial de 5 mg L ⁻¹) em 5 mg de TiNT-H, realizado a 25 °C e agitação de 200 rpm	41
Tabela 5 – Parâmetros cinéticos pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.....	42
Tabela 6 – Resultados das isothermas a 25, 35 e 45 °C.....	44
Tabela 7 – Parâmetros das isothermas de Langmuir nas temperaturas de 25, 35 e 45°C.	47
Tabela 8 – Comparação dos parâmetros do modelo isotérmico de Langmuir obtidos na adsorção do corante azul de metileno em diferentes materiais	48
Tabela 9 – Valores do grau de recobrimento em função da massa do adsorvente..	49
Tabela 10 – Parâmetros das isothermas de Freundlich nas temperaturas de 25, 35 e 45°C.	51
Tabela 11 – Comparação dos parâmetros do modelo isotérmico de Freundlich obtidos na adsorção do corante azul de metileno em diferentes materiais.	52
Tabela 12 – Dados da regressão linear das isothermas de Langmuir e de Freundlich	53
Tabela 13 – Parâmetros Termodinâmicos do processo de adsorção.....	55

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

rpm	Rotações por minuto
B.E.T	Brunauer-Emmet-Teller
pH	Potencial Hidrogeniônico
nm	Nanometro
C_o	Concentração inicial do corante (mg L^{-1})
C_e	Concentração final de corante (mg L^{-1}).
V	Volume
q_e	Quantidade adsorvida de soluto por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});
$q_{\text{máx}}$	Quantidade máxima adsorvida do soluto por unidade de massa do adsorvente em equilíbrio (mg g^{-1});
K_L	Constante de equilíbrio de Langmuir (L mg^{-1}).
K_F	Constante de Freundlich (mg g^{-1}).(mg L^{-1})
k_1	Constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).
k_2	Constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem (g mg^{-1}). min^{-1}).
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
AM	Azul de metileno
TiN-T	Nanotubos de Titanato de Hidrogênio
log	Logaritmo
t	Tempo
kJ	quilojoule
R	Constante universal dos gases perfeitos
ΔH°	Varição de Entalpia
ΔG°	Varição da Energia Livre de Gibbs
ΔS°	Varição da Entropia
T	Temperatura
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
M	Concentração molar (mol L^{-1})
ppm	Parte por milhão

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	13
2.1	<i>Objetivo geral</i>	13
2.2	<i>Objetivos específicos</i>	13
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
3.1	<i>Indústria Têxtil</i>	14
3.2	<i>Corantes</i>	14
3.3	<i>Azul de Metileno</i>	16
3.4	<i>Métodos de tratamento utilizados para a remoção de corantes</i>	16
3.5	<i>Adsorção</i>	17
3.5.1	<i>Adsorção Química</i>	19
3.5.2	<i>Adsorção Física</i>	19
3.5.3	<i>Fatores que afetam a adsorção</i>	20
3.6	<i>Materiais Adsorventes</i>	21
3.6.1	<i>Nanotubos de Titanato de Hidrogênio</i>	22
3.7	<i>Cinética de Adsorção</i>	24
3.7.1	<i>Modelo Cinético Pseudo-Primeira Ordem</i>	24
3.7.2	<i>Modelo Cinético Pseudo-Segunda Ordem</i>	25
3.8	<i>Equilíbrio Físico-Químico da Adsorção</i>	26
3.8.1	<i>Isoterma de Langmuir</i>	27
3.8.2	<i>Isoterma de Freundlich</i>	29
3.9	<i>Estudo Termodinâmico</i>	30
4	METODOLOGIA.....	33
4.1	<i>Caracterização do material adsorvente</i>	33
4.1.1	<i>Determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{pzc})</i>	33
4.2	<i>Curva de calibração</i>	34
4.3	<i>Ensaio de Adsorção</i>	35
4.3.1	<i>Estudo cinético</i>	36
4.3.2	<i>Estudo da isoterma de equilíbrio</i>	36
4.3.3	<i>Estudo Termodinâmico</i>	37
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
5.1	<i>Caracterização do material adsorvente</i>	38

5.1.1	<i>Determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})</i>	38
5.2	<i>Estudo cinético</i>	39
5.3	<i>Estudo da isoterma de equilíbrio</i>	42
5.3.1	<i>Modelo isotérmico de Langmuir</i>	45
5.3.2	<i>Modelo Isotérmico de Freundlich</i>	49
5.3.3	<i>Comparação entre os modelos isotérmicos</i>	52
5.4	<i>Estudo termodinâmico</i>	54
6	CONCLUSÕES	56
	REFERÊNCIAS	57

1 INTRODUÇÃO

Os recursos hídricos são amplamente utilizados pelas mais diversas atividades antrópicas, e por isso estão sujeitos a algumas perturbações que podem resultar na modificação de suas características. Nos últimos anos, a preocupação com os impactos e problemas ambientais vem crescendo, principalmente em relação à contaminação hídrica. A indústria têxtil se destaca nesta questão, pois apresenta alto potencial poluidor devido ao elevado consumo de água, sendo cerca de 15% de toda a água doce designada às indústrias e a geração de efluentes produzidos principalmente nas etapas do processamento da matéria prima (DOMINGUINI et al., 2014; SILVA, 2005).

A problemática da indústria têxtil converge, particularmente, em torno do emprego de pigmentos sintéticos, os quais apresentam baixa fixação na fibra durante sua aplicação nas etapas de tingimento, e são descartados com os demais efluentes da indústria. No Brasil, das 20 toneladas de corante consumidas por ano, estima-se que 20% são descartadas como efluentes, que muitas vezes não recebem um tratamento adequado. Apesar da identificação de outros compostos químicos nos efluentes têxteis, os corantes se destacam devido à coloração evidenciada na água, mesmo em concentrações relativamente baixas das substâncias, como 1 ppm (BERTOLINI; FUNGARO, 2011; SÁ LUÍS, 2009).

Em geral, efluentes têxteis são caracterizados por apresentarem cores fortes, altas demandas químicas e biológicas de oxigênio, e elevada condutividade, alterando as características estéticas e organolépticas nos sistemas aquáticos. Além disso, os corantes presentes nos corpos hídricos são capazes de impedir a penetração da luz, o que dificulta a atividade fotossintética e inibe o crescimento da biota aquática (MONTE BLANCO et al., 2017; OHASHI, 2012; SANTOS; CERVANTES; LIER, 2007).

Além da questão ambiental envolvida, ressalta-se também a saúde pública, visto que muitos pigmentos, ou mesmo seus subprodutos, podem ser tóxicos quando ingeridos ou inalados, causando irritação na pele e/ou nos olhos. Ainda, alguns estudos relatam o poder carcinogênico destes produtos (SONAI, 2012).

Apesar disso, muitos corantes não apresentam perigo à população, como o corante azul de metileno, provocando efeitos indesejáveis apenas quando inalado ou

ingerido in natura. Este corante apresenta ampla aplicação na coloração de papel e tingimento de algodões e lãs (SILVA, 2005).

Os corantes são recalcitrantes, apresentando resistência à digestão aeróbia e a luz, ao calor e a agentes oxidantes. Por isso, muitas vezes os métodos químicos e biológicos utilizados para o tratamento de efluentes nestes casos não são realmente eficazes ou viáveis financeiramente (CARDOSO, 2010).

Em função disso, há um grande interesse no desenvolvimento e aplicação de diferentes tecnologias para eliminar os corantes dos efluentes, destacando-se os processos de precipitação, coagulação/floculação, filtração por membranas, oxidação química e a adsorção (EREN; ACAR, 2006; GIANNAKOUDAKIS et al., 2016; PEIXOTO, MARINHO; RODRIGUES, 2013).

No caso da adsorção, alguns estudos analisam a aplicação desta técnica na remoção de diversos contaminantes, utilizando diferentes materiais adsorventes. Este processo de separação vem se destacando por sua eficiência e pela aplicação na remoção de poluentes dificilmente biodegradáveis. Além disso, pode ser considerada uma técnica simples e não onerosa, em função da capacidade de utilizar diferentes adsorventes, os quais podem ser de baixo custo ou mesmo um resíduo tratado de algum processo (GIANNAKOUDAKIS et al., 2016).

Uma alternativa como adsorvente são os nanomateriais, como os nanotubos de titanato de hidrogênio, os quais possuem elevada área superficial com estrutura mesoporosa, apresentando diâmetros de 2 a 50 nm. Além disso, este material se destaca por apresentar um custo relativamente baixo em sua produção, e possuir características físico-químicas relevantes para a adsorção, como a alta capacidade de troca iônica e boa estabilidade térmica e química (LORENÇON, 2012).

Neste estudo, a adsorção foi avaliada quanto a remoção do corante azul de metileno em meio aquoso, empregando-se como adsorvente os nanotubos de titanato de hidrogênio, tendo-se avaliado a capacidade deste adsorvente através de ensaios cinéticos e de isoterma. Por fim, analisou-se o processo de adsorção através do estudo termodinâmico.

2 OBJETIVOS

2.1 *Objetivo geral*

Avaliar a utilização dos nanotubos de titanato de hidrogênio para a remoção do corante azul de metileno de soluções aquosas.

2.2 *Objetivos específicos*

Para alcançar o objetivo geral, foram determinados os seguintes objetivos específicos:

- Caracterizar o material adsorvente com a finalidade de avaliar suas propriedades relevantes para a adsorção;
- Estudar a cinética de adsorção do adsorvente, comparando com os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem;
- Estudar o equilíbrio de adsorção do adsorvente em solução aquosa de corante, e comparar com os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich a fim de determinar os parâmetros da adsorção;
- Determinar os parâmetros termodinâmicos e avaliar a influência destes relacionando-os com a natureza do processo.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Indústria Têxtil

O Brasil apresenta-se como o quinto produtor mundial de têxteis, e em virtude disso tem grande influência no setor econômico, empregando cerca de 1,6 milhões de trabalhadores. No entanto, apesar dos benefícios trazidos por esta indústria, verifica-se que, do ponto de vista ambiental, o setor têxtil é um dos mais poluidores, em virtude do elevado consumo de água, e conseqüentemente, da grande geração de efluentes. Dentre os agentes químicos empregados, destaca-se os corantes, devido ao seu alto potencial poluidor (CORSO; ALMEIDA; DILARRI, 2016; SILVA, 2015).

Quando presente no ambiente aquático, os corantes reduzem a penetração de luz na água, o que afeta a atividade fotossintética e acarreta na deterioração da qualidade da água, causando efeitos tóxicos na fauna e na flora. De uma forma geral, os corantes liberados juntamente com os efluentes têxteis são tóxicos, cancerígenos ou mutagênicos para humanos e outros organismos (LALNUNHLIMI; KRISHNASWAMY, 2016).

Apesar da forte presença na economia brasileira, o setor têxtil não exibe uma desejada responsabilidade ambiental quanto ao descarte de seus efluentes, visto que quase toda carga orgânica de corante que entra nos ambientes aquáticos é proveniente dos efluentes têxteis. Desta forma, em virtude da toxicidade e persistência no meio aquático, torna-se importante remover estas substâncias dos efluentes de uma maneira eficiente (CORSO; ALMEIDA; DILARRI, 2016).

3.2 Corantes

A constituição química dos corantes determina as propriedades destas substâncias, como sua especificidade por um substrato e o tempo de duração do tingimento. De uma forma geral, os corantes podem ser classificados de acordo com a sua estrutura química e solubilidade. Os principais grupos estão descritos abaixo

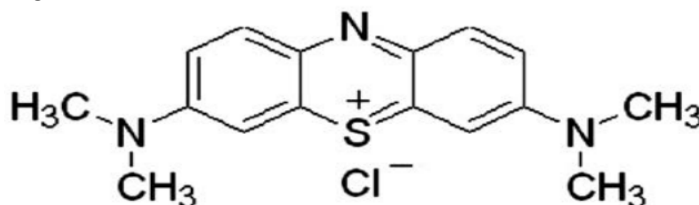
(ASKU, 2005; GUARANTINI; ZANONI, 1999; LONGHINOTTI, 1996; VELOSO, 2012):

- Corantes Reativos: são solúveis em água, ligando-se com as fibras celulósicas covalentemente, o que confere maior estabilidade da cor do tecido tingido. Apresentam estrutura química simples, sendo utilizados pela indústria têxtil. São aplicados em fibras naturais de algodão, fibras artificiais de viscose, couro e papel.
- Corantes Diretos: são solúveis em água e aniônicos, ligando-se com as fibras através das ligações de Van der Waals, necessitando de tratamentos especiais para sua fixação. Esta classe apresenta como vantagem o alto grau de exaustão durante sua aplicação, o que acarreta na redução do conteúdo de corante nos efluentes. São aplicados em fibras naturais de algodão, fibras artificiais de viscose, couro e papel.
- Corantes Ácidos: são hidrossolúveis, em que seu grupo aniônico estabelece ligação com as fibras ionicamente. São utilizados para colorir nylon, seda, acrílicos modificados, couro e fibras naturais.
- Corantes Dispersivos: são iônicos não solúveis em água e empregados em fibras hidrofóbicas de dispersão aquosa, sendo usadas sobre poliéster, *nylon*, diacetato de celulose e fibras acrílicas.
- Corantes Catiônicos: são solúveis em água, produzindo cátions coloridos na solução. Sua aplicação é dada principalmente em acrílico modificado, *nylons* modificados, poliéster modificado e papel. Além disso, muitos corantes desta classe possuem atividade biológica, podendo ser empregados como antissépticos. Destacam-se também pelo seu alto brilho e intensidade visível, mesmo a baixas concentrações. Um exemplo desta classe de corante é o azul de metileno.

3.3 Azul de Metileno

O azul de metileno, com fórmula $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot H_2O$ e massa molar de $319,85 \text{ g mol}^{-1}$, é um composto catiônico, pertencente à classe das triazinas, e possui várias aplicações nas áreas da química, biologia e medicina. É amplamente empregado no tingimento de algodão, lã e papel (OLIVEIRA; SILVA; VIANA, 2013). Verifica-se seu uso também em análises de ácido ascórbico, detergentes, perclorados e peróxidos (LONGHINOTTI, 1996). É um corante básico de difícil degradação, causando diversos problemas a fauna e a flora quando não é realizado um tratamento adequado na sua remoção (POGGERE et al., 2011). A estrutura do corante azul de metileno é apresentada na Figura 1.

Figura 1 – Estrutura molecular do corante azul de metileno



Fonte: DOMINGUINI, 2014.

O azul de metileno já foi muito empregado em estudos de avaliação adsorção das propriedades adsorptivas dos carvões ativados. Porém, atualmente, vem sendo utilizado em estudos de adsorção de materiais adsorventes alternativos (ALFREDO et al., 2015).

Apesar de não ser cancerígeno, o azul de metileno é capaz de causar efeitos adversos quando inalado, acarretando em dificuldades respiratórias e dando origem a períodos de respiração rápida. Na ingestão, produz sensações de queimação, podendo causar náuseas, vômito, diarreia, gastrite e confusão mental (RAFATULLAH, 2010).

3.4 Métodos de tratamento utilizados para a remoção de corantes

O tratamento de águas residuárias é ineficiente na remoção adequada dos corantes sintéticos, visto que a maioria destas substâncias é altamente resistente à

luz e a agentes oxidantes, sendo os tratamentos convencionais não eficazes em sua totalidade (SÁ LUÍS, 2009).

Uma das alternativas para este tipo de efluente é a floculação/coagulação considerado um processo simples. Contudo, este método apresenta como desvantagem a elevada geração de lodo, o qual deverá ser disposto em aterros de resíduos industriais perigosos em virtude das substâncias orgânicas presentes nele (ODY, 2014).

Outra possibilidade é a biodegradação, em que determinado microrganismo é capaz de converter a molécula química para uma forma mais simples. Essa molécula é utilizada como fonte de carbono, para a obtenção da energia necessária para o crescimento do microrganismo. Vários estudos concentram-se no uso de fungos e bactérias na degradação dos corantes sintéticos (CORSO; ALMEIDA; DILARRI, 2016).

Ainda, como opção têm-se os processos oxidativos avançados, em que se empregam agentes oxidantes, e é comumente aplicado para a descoloração de efluentes, utilizando baixas quantidades de reagente e é considerado um método rápido (CARDOSO, 2010).

Além dos métodos citados acima, tem-se a adsorção, sendo amplamente utilizada para a remoção de corantes.

3.5 Adsorção

A adsorção é um processo que se apresenta eficaz no tratamento de águas residuárias, o qual é aplicado por diversas indústrias a fim de reduzir os resíduos perigosos nos efluentes (AHMARUZZAMAN; SHARMA, 2005).

Baseando-se no mecanismo de transferência de massa do tipo fluido-sólido, a adsorção é um processo físico-químico, no qual substâncias líquidas ou gasosas irão aderir a uma superfície sólida. A superfície onde a substância se liga é denominada de adsorvente, e a espécie que será aderida na superfície, é o adsorvato (NASCIMENTO et al., 2014; RUTHVEN, 1938).

A adsorção é caracterizada também por se tratar de uma técnica de separação e purificação, onde determinadas substâncias presentes nos fluidos apresentam habilidade de se concentrar na superfície do sólido. Desta forma, quanto

maior a área superficial do adsorvente, maior será a capacidade adsortiva do material. Em função disso, grande parte dos adsorventes são sólidos porosos (GOMIDE, 1988).

Este método apresenta diversos requisitos que o qualificam positivamente, como o elevado grau de recuperação de soluções diluídas e sua alta eficiência, superando muitas técnicas que utilizam como base o fenômeno de transferência de massa. Normalmente, estima-se que a quantidade total adsorvida está entre 5 e 30% do peso sólido do adsorvente (GOMIDE, 1988).

A determinação do percentual de remoção do corante é descrita pela Equação 1 (DOTTO et al., 2011).

$$\%R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot (100) \quad (\text{Equação 1})$$

em que C_0 é a concentração inicial do corante (mg L^{-1}) e C_e é a concentração final de corante (mg L^{-1}).

A capacidade de adsorção (mg g^{-1}) corresponde à massa de adsorvato (mg) retida pela massa de adsorvente (g), a qual é definida pela Equação 2 (MOREIRA, 2010).

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (\text{Equação 2})$$

onde: V é o volume da solução (L), e m é a massa do adsorvente (mg).

Além disso, as forças envolvidas na adsorção determinam a classificação do processo, sendo adsorção química ou física. Algumas diferenças estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química.

Adsorção Física	Adsorção Química
Baixa especificidade	Alta especificidade
Não ocorre a dissociação das espécies do adsorvato	Envolve a dissociação das espécies de adsorvato
Baixas temperaturas	Possível em ampla faixa de temperatura
Rápida	Pode ser lenta
Reversível	Irreversível
Sem a transferência de elétrons	Ocorre a transferência de elétrons

Fonte: adaptado de RUTHVEN, 1938.

3.5.1 Adsorção Química

Quando as moléculas adsorvidas reagem quimicamente com a superfície do adsorvente, denomina-se adsorção química (quimiosorção). Desta forma, observando a ligação e a quebra entre as moléculas (átomos) do adsorvente e do adsorvato, verifica-se que o calor da reação está na faixa de 200 kJ mol^{-1} (ATKINS, 2008; GOMIDE, 1988).

Ocorrendo somente nos sítios ativos e em uma única camada, a adsorção química se adéqua à isoterma do tipo de Langmuir, a qual prevê a independência do calor de adsorção em função do grau de recobrimento (θ) do adsorvente (CASTELLAN, 1986). A quimiosorção é um processo exotérmico, excetuando casos especiais (ATKINS, 2008). Em muitos casos, a adsorção é irreversível, ou apresenta difícil separação (FOUST et al., 1982).

3.5.2 Adsorção Física

Na adsorção física as forças atuantes são relativamente fracas atribuídas às forças intermoleculares de Van der Waals e eletrostáticas, e por isso é considerado um processo rápido e reversível (GOMIDE, 1988).

Quando as forças intermoleculares entre a fase fluida e o sólido são maiores que as forças atrativas do próprio fluido, tem-se a adsorção física, em que as moléculas do fluido aderem fracamente à superfície do sólido até o equilíbrio. Em

virtude da pequena energia envolvida neste tipo de adsorção, o equilíbrio entre o adsorvato e o adsorvente é atingido rapidamente. Além disso, este processo não apresenta uma especificidade tão grande quando comparado com a adsorção química, visto que a adsorção pode ocorrer em toda superfície do sólido (não localizada) (NASCIMENTO et al., 2014).

De acordo com Atkins (2008), os valores da entalpia para a adsorção física estão na faixa de 20 kJ mol^{-1} . Essa pequena variação de energia não é capaz de romper as ligações químicas e por essa razão as moléculas fisicamente adsorvidas mantêm a sua característica, apesar de muitas vezes sofrerem deformações pelos campos de forças das superfícies.

A adsorção física pode resultar na formação de várias camadas de moléculas adsorvidas. E o aumento da temperatura acarreta na redução notável da taxa de adsorção (FOUST et al., 1982).

3.5.3 Fatores que afetam a adsorção

O processo de adsorção pode ser afetado por diversos fatores, sendo os principais: o tempo de contato, as condições operacionais, incluindo principalmente, pH e temperatura, a natureza do adsorvente e do adsorvato, entre outros (NASCIMENTO et al., 2014).

O tempo de contato é um parâmetro essencial para garantir alta eficiência no processo de adsorção. Para isto, realiza-se o estudo cinético, o qual identifica o momento de equilíbrio entre o adsorvato e o adsorvente, ou seja, onde a adsorção é máxima. Além disso, o contato entre o adsorvente e o adsorvato pode ser otimizado por meio de um sistema de agitação (MOREIRA, 2010).

Por outro lado, o pH determina o grau de distribuição das espécies químicas na solução, como também define a carga da superfície do adsorvente e orienta as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato (NASCIMENTO et al., 2014).

Assim, para avaliar a tendência de uma superfície se tornar carregada positivamente ou negativamente em função do pH, determina-se o ponto de carga zero (PCZ), o qual é definido pelo valor do pH requerido para que a carga do adsorvente seja nula. Desta forma, se o pH da solução é menor que o pH_{PCZ} , a

superfície do adsorvente possui carga positiva. Por outro lado, se o pH da solução for maior que o pH_{PCZ} , a superfície será carregada negativamente (NASCIMENTO et al., 2014; SONAI, 2012).

O efeito da temperatura, por sua vez, influencia principalmente na constante cinética, e conseqüentemente na velocidade da adsorção. Além disso, a variação da temperatura pode alterar o estado de equilíbrio da adsorção para alguns adsorvatos (NASCIMENTO et al., 2014).

Dentre os fatores que afetam o processo de adsorção, as propriedades do adsorvente são os mais significativos, o que se deve principalmente às suas características físico-químicas, as quais englobam a área superficial dos poros, os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente, distribuição e tamanho dos poros, e o volume específico (NASCIMENTO et al., 2014). Em relação à quantidade de adsorvente na adsorção, observa-se a influência principalmente na quantidade de sítios ativos presentes (MOREIRA, 2010).

3.6 *Materiais Adsorventes*

Uma das primeiras etapas do desenvolvimento do estudo da adsorção é a definição de um adsorvente adequado para o processo. Uma das características fundamentais dos materiais adsorventes está relacionada com a alta porosidade, e conseqüentemente, a sua grande área superficial. A estrutura porosa é muito importante, pois altera também a cinética de adsorção, exigindo menos tempo para atingir o equilíbrio (BHATNAGAR; MINOCHA, 2006).

Além disso, cita-se também a influência dos tamanhos médios dos poros, os quais influenciam diretamente no fenômeno de adsorção. Este parâmetro permite a classificação dos poros em microporos ($d < 20 \text{ \AA}$), mesoporos ($20 \text{ \AA} < d < 500 \text{ \AA}$) e macroporos ($d > 500 \text{ \AA}$) (COUTINHO; TEIXEIRA; GOMES, 2001)

Os adsorventes mais empregados industrialmente englobam a sílica gel, a alumina e a bauxita ativada, carvão ativado e zeólitas (BHATNAGAR; MINOCHA, 2006).

O carvão ativado, nos anos 40, foi empregado amplamente como um adsorvente para o tratamento de águas residuárias; contudo, para ser usado em larga escala, este material acaba se tornando oneroso. Assim, nos últimos anos,

vêm se desenvolvendo pesquisas a fim de encontrar um material de melhor custo-benefício. A utilização de adsorventes alternativos, como por exemplo, os resíduos com pré-tratamento, contribuindo também para a minimização, recuperação e reutilização destes materiais (ALI; ASIM; KHAN, 2012).

Diversos trabalhos realizaram estudos da obtenção de diferentes materiais para a aplicação na adsorção. Como no trabalho de Valcarenghi et al. (2014), em que os autores estudaram a utilização de pó de serragem de MDF e madeirite na adsorção do corante azul de metileno. Ou no estudo de Honorato et al. (2015), em que se avaliou o emprego de resíduos da palha de milho e da bainha do palmito pupunha *in natura* na remoção do corante azul de metileno. Ou a utilização de nanotubos de carbono (FERREIRA, 2016).

3.6.1 Nanotubos de Titanato de Hidrogênio

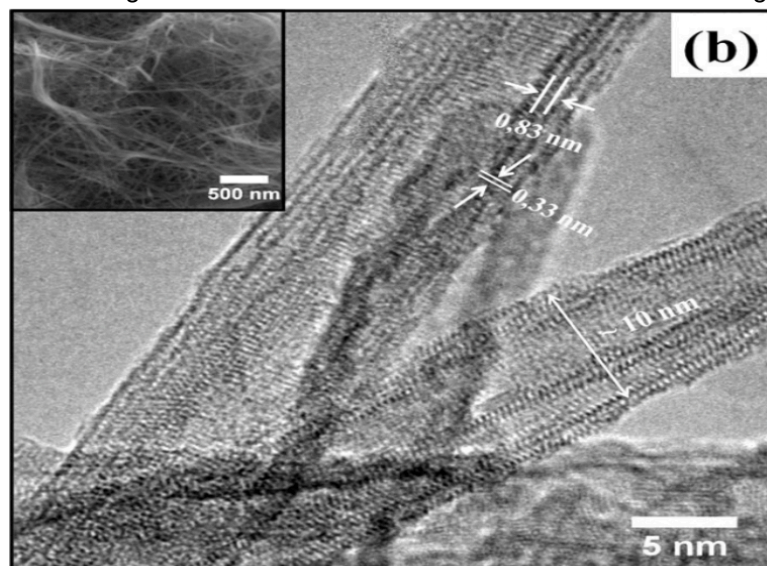
O nanotubo pode ser considerado uma alternativa como material adsorvente. Desde a descoberta dos nanotubos de carbono, em 1991, e a produção de nanotubos de titanato, em 1998, o estudo deste material tornou-se relevante na adsorção, devido principalmente às suas propriedades químicas e físicas, e sua particular morfologia (XIONG et al., 2010).

Em síntese, a produção de nanotubos de titanato de hidrogênio é embasado num tratamento hidrotérmico alcalino de TiO_2 , o qual baseia-se na suspensão de TiO_2 em NaOH (10 M), seguida da transferência desta mistura para um recipiente de teflon, onde ocorre um processo de refluxo durante 24 horas a 100 °C. Na sequência, o produto resultante do refluxo é lavado com solução de HCl (0,1 M), até o pH atingir o valor próximo a 2, e depois lava-se o material com água destilada até o pH neutro. Ao final desse processo, o material é seco em estufa a temperatura de 60 °C (LORENÇON, 2012).

Os nanotubos apresentam estruturas abertas do tipo cilíndrico de paredes múltiplas, os quais, geralmente, apresentam superfícies internas e externas pertinentes (LORENÇON, 2012; XIONG et al., 2010).

As imagens MEV e MET são apresentadas na Figura 2. Esta análise foi realizada nos laboratórios do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG), e estão descritas no estudo de Lorençon (2012).

Figura 2 – Imagens MEV e MET dos nanotubos de titanato de hidrogênio.



Fonte: LORENÇON, 2012.

As imagens MEV geradas revelam que os nanotubos de titanato de hidrogênio obtidos pelo tratamento hidrotérmico possui morfologia formada essencialmente por filamentos (LORENÇON, 2012).

Por outro lado, as imagens produzidas pelo MET mostram que o TiNT-H possui morfologia tubular com paredes múltiplas (de 3 a 5) e abertos nas extremidades, com comprimentos capazes de ultrapassar 100 nm, diâmetros externos de 10 nm e internos de 6 nm. Observa-se também que a distância entre as camadas são de 0,78 nm e planos distanciados de 0,33 nm (LORENÇON, 2012).

Além disso, para um adsorvente é de extrema importância avaliar a área superficial específica e seu volume de poros, visto que a maioria destes materiais é caracterizada como um sólido poroso. Esta característica é determinada através do método desenvolvido por Bunauer, Emmett e Teller, e conhecido como BET (COSTENARO, 2010; SONAI, 2017).

As características mesoporosas do material se evidenciam através do resultado do método BET, apresentando área superficial equivalente a $168 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Além de apresentarem um considerável volume total de poros, cujo valor é de $3,3 \text{ mL g}^{-1}$ (LORENÇON, 2012).

No estudo de Tan et al. (2015) sugere-se que os nanotubos de titanato possuem um volume de poros entre $0,67$ e $0,87 \text{ mL g}^{-1}$, e valores de área superficial em torno de $157,9$ e $379 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Desta forma, indica-se que os nanotubos de titanato

de hidrogênio utilizados nesta pesquisa, produzidos por Lorençon (2012), apresentam as características requeridas.

Yeung, Ho e Mckay (2003) realizaram um estudo da remoção do corante azul de metileno por sílica mesoporosa ordenada com a introdução de grupos carboxílicos, apresentando capacidade máxima de adsorção equivalente a 113 mg g^{-1} , exibindo grande afinidade com o grupo COOH. Com isto, pode-se sugerir que materiais mesoporosos são adequados para a remoção do corante azul de metileno de soluções aquosas.

3.7 Cinética de Adsorção

A cinética descreve a velocidade de remoção do soluto, a qual depende estritamente das características físicas e químicas, tanto do adsorvato como do adsorvente. Assim, com o propósito de investigar o mecanismo de adsorção e as etapas que controlam o processo, foram desenvolvidos modelos cinéticos para testar os dados obtidos experimentalmente. Dentre os mais empregados estão os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem (LIMA, 2015).

3.7.1 Modelo Cinético Pseudo-Primeira Ordem

A equação de Lagergren (1898), também conhecida como pseudo-primeira ordem, descreve a adsorção em superfícies sólidas em um sistema sólido/líquido. De uma forma geral, esta equação é amplamente utilizada para analisar a adsorção de solutos em soluções líquidas. A taxa é expressa pela Equação 3 (HO, 2004).

$$\frac{dq}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q) \quad (\text{Equação 3})$$

onde:

- q_e : quantidade adsorvida de soluto por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

- q : quantidade adsorvida de soluto por unidade de massa do adsorvente no tempo t (mg g^{-1});
- k_1 : Constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

Integrando a Equação 3, e aplicando-se as condições de contorno iguais à $q(0)=0$ e $q(t)=q$, tem-se a Equação 4.

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2,303}\right) \cdot t \quad (\text{Equação 4})$$

Matematicamente, a Equação 4 assume que a taxa de variação do soluto adsorvido com o tempo é proporcional à diferença entre a quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio, q_e , e a quantidade de soluto adsorvida, q , no tempo t . Assim, aplicando-se os dados experimentais na Equação 4, plota-se o gráfico $\log(q_e - q)$ versus t , obtendo-se o coeficiente angular k_1 e o coeficiente linear $\log q_e$. Por fim, avalia-se o coeficiente de correlação R^2 , o qual deve apresentar o valor mais próximo de 1 para que o modelo de pseudo-primeira ordem seja aquele que se ajusta melhor ao processo (ASKU, 2004).

3.7.2 Modelo Cinético Pseudo-Segunda Ordem

Da mesma forma que o modelo de pseudo-primeira ordem, o modelo de pseudo-segunda ordem avalia a capacidade de adsorção da fase sólida, descrevendo o comportamento do processo no tempo de contato estipulado. Matematicamente, o modelo cinético é expresso conforme a Equação 5 (HO; NG; MCKAY, 2000).

$$\frac{dq}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q)^2 \quad (\text{Equação 5})$$

onde:

- q_e : quantidade adsorvida de soluto por unidade de massa do adsorvente (mg g^{-1});

- q : quantidade adsorvida de soluto por unidade de massa do adsorvente no tempo t (mg g^{-1});
- k_2 : Constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

Aplicando-se a integral na equação acima, e empregando-se as mesmas condições de contorno para a pseudo-primeira ordem, tem-se a Equação 6 (HO; NG; MCKAY, 2000).

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) \cdot t \quad (\text{Equação 6})$$

Se o modelo de pseudo-segunda ordem for utilizado, ao plotar o gráfico t/q versus t , deve-se obter uma relação linear, onde k_2 pode ser determinado a partir da interceptação do gráfico plotado. Para que este modelo cinético seja considerado ajustável aos dados experimentais testados, o valor do coeficiente de correlação deve ser próximo de 1 (um) (HO; NG; MCKAY, 2000).

3.8 Equilíbrio Físico-Químico da Adsorção

O processo de adsorção prossegue até atingir um estado de equilíbrio entre a concentração do adsorvato e do adsorvente. Esse equilíbrio corresponde à eficiência do adsorvente, a qual é avaliada matematicamente por meio dos parâmetros de equilíbrio obtidos através das isotermas de adsorção. De uma forma geral, este estudo é essencial para a otimização do uso dos adsorventes (DOTTO et al., 2011).

As isotermas são curvas que relacionam a quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente em equilíbrio, q_e (mg g^{-1}), e a quantidade de soluto que permaneceu na solução com uma concentração C_e (mg L^{-1}) (SILVA, 2005).

A condição de equilíbrio é analisada de acordo com modelos matemáticos já propostos que descrevem quantitativamente a interação adsorvente-adsorvato. Os modelos mais utilizados são os de Langmuir e de Freundlich, os quais serão abordados na sequência (SONAI, 2012).

3.8.1 Isoterma de Langmuir

O modelo matemático de Langmuir (1916) é um dos modelos mais simples, representando a formação de uma monocamada resultante da adsorção química das moléculas do soluto na superfície do adsorvente. Esta isoterma baseia-se em alguns pressupostos, tais como (ATKINS, 2008; RUTHVEN, 1938):

- A superfície do adsorvente é homogênea;
- Não há interação entre as moléculas adsorvidas, somente com o sítio;
- Cada sítio pode acomodar somente um composto adsorvido, limitando a adsorção a uma monocamada.

Um fator amplamente utilizado para avaliar a eficiência da adsorção é o grau de recobrimento (θ), a qual é expressa pela Equação 7 (ATKINS, 2008).

$$\theta = \frac{\text{número de sítios de adsorção ocupados}}{\text{número de sítios de adsorção disponíveis}} = \frac{q_e}{q_{m\acute{a}x}} \quad (\text{Equação 7})$$

O equilíbrio entre o adsorvente e o adsorvato é caracterizado pela igualdade das velocidades de adsorção e dessorção das moléculas. Assim, a velocidade de adsorção é descrita pela proporcionalidade entre a concentração de equilíbrio do adsorvato (C_e) e para a fração da área do adsorvente que está vazia ($1-\theta$), sendo esta relação expressa na Equação 8 (NASCIMENTO et al., 2014).

$$\text{taxa de adsorção} = k_1 \cdot C_e \cdot (1 - \theta) \quad (\text{Equação 8})$$

onde:

- k_1 : constante de adsorção.

Assumindo o mesmo valor de k_1 para todos os sítios, devido à homogeneidade dos sítios do adsorvente e considerando que a cobertura da superfície se dá de forma monomolecular, a taxa de adsorção é proporcional a $(1-\theta)$ e a adsorção estará completa quando θ for igual a 1. Da mesma maneira, considera-se o equilíbrio na dessorção, definido na Equação 9 (NASCIMENTO et al., 2014).

$$\text{taxa de dessorção} = k_2 \cdot \theta \quad (\text{Equação 9})$$

onde:

- k_2 : constante de dessorção.

Como o equilíbrio é observado nos dois processos, pode-se igualar as equações, conforme Equação 10 (NASCIMENTO et al., 2014).

$$k_1 \cdot C_e \cdot (1 - \theta) = k_2 \cdot \theta \quad (\text{Equação 10})$$

Resolvendo para θ e adotando $K_L = k_1/k_2$, tem-se a Equação 11 (NASCIMENTO et al., 2014).

$$\theta = \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{Equação 11})$$

Para facilitar a aplicação das equações, converte-se o θ em termos de quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente (q), desde que sejam proporcionais. Assim, obtém-se a Equação 12, a qual descreve a capacidade de adsorção na monocamada (NASCIMENTO et al., 2014).

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{Equação 12})$$

onde:

- q_e : quantidade adsorvida de soluto por unidade de massa do adsorvente (mg g^{-1});
- $q_{m\acute{a}x}$: quantidade máxima adsorvida do soluto por unidade de massa do adsorvente em equilíbrio (mg g^{-1});
- C_e : concentração de equilíbrio do soluto em solução (mg L^{-1});
- K_L : constante de equilíbrio de Langmuir (L mg^{-1}).

Além disso, pode-se concluir que o grau de recobrimento (θ) é igual à relação $q/q_{m\acute{a}x}$, e, portanto, quando θ for igual a 1, q será igual a $q_{m\acute{a}x}$. Assim, $q_{m\acute{a}x}$ representa o preenchimento de todos os sítios disponíveis (NASCIMENTO et al., 2014).

Linearizando a Equação 12, tem-se a Equação 13 (HO; MCKAY, 1998).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} + \frac{1}{K_L \cdot q_{m\acute{a}x} \cdot C_e} \quad (\text{Equação 13})$$

Além dos parâmetros de equilíbrio citados acima, pode-se utilizar o fator de separação (R_L), o qual é adimensional e determinado pela Equação 14 (SONAI, 2012).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_{ref}} \quad (\text{Equação 14})$$

onde:

- C_{ref} : qualquer concentração de equilíbrio do soluto (mg L^{-1});
- K_L : constante de equilíbrio de Langmuir (L mg^{-1}).

Através do parâmetro R_L é possível analisar o comportamento do equilíbrio, pois quando R_L for igual a zero, a adsorção é irreversível; quando o valor de R_L estiver entre 0 e 1, o equilíbrio é favorável, e se R_L for igual à 1, a adsorção é linear (SONAI, 2012).

3.8.2 Isoterma de Freundlich

A Isoterma de Freundlich (1910) é uma relação empírica, a qual descreve um sistema de adsorção não ideal, em superfícies heterogêneas, e a adsorção em multicamadas. Este modelo é utilizado em casos em que a energia de adsorção varia em função da área coberta do adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014).

Matematicamente, a isoterma é expressa pela Equação 15, conforme Ho, Huang e Huang (2002).

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{Equação 15})$$

onde:

- q_e : quantidade adsorvida de soluto por unidade de massa do adsorvente (mg g^{-1});
- C_e : concentração de equilíbrio do soluto em solução (mg L^{-1});
- n : Constante de Freundlich, adimensional;
- K_F : Constante de Freundlich (L g^{-1})

Aplicando a função logarítmica, lineariza-se a Equação 15 e se obtém a Equação 16 (HO; HUANG; HUANG, 2002).

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \cdot \log C_e \quad (\text{Equação 16})$$

A constante $1/n$ avalia o grau de heterogeneidade da superfície, em que os valores variam de 0 a 1; quanto mais próximo de zero, mais heterogênea é a superfície. Por outro lado, a constante K_F descreve a capacidade de adsorção do adsorvente. Portanto, quanto maior o valor, maior será sua capacidade de adsorção (SILVA, 2005).

3.9 Estudo Termodinâmico

O comportamento termodinâmico do processo de adsorção pode ser avaliado através dos parâmetros de variação de energia de Gibbs, variação da entalpia, variação da entropia do sistema e da constante de equilíbrio.

A energia de Gibbs é aplicada com a finalidade de auxiliar na análise de sistemas submetidos à temperatura e pressão constante, sendo capaz de fornecer as quantidades relativas de produtos e de reagentes quando a reação atingir o

equilíbrio. Este parâmetro termodinâmico é definido pela Equação 17 (ATKINS, 2008).

$$\Delta_r G = \Delta_r G^o + R.T \ln k \quad (\text{Equação 17})$$

Sabendo que no equilíbrio $\Delta_r G = 0$, tem-se a Equação 18 (ATKINS, 2008).

$$\Delta_r G^o = -R.T \ln k \quad (\text{Equação 18})$$

Tendo em vista a definição da Energia de Gibbs para uma dada temperatura, fornecida pela Equação 19 (ATKINS, 2008).

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T.\Delta S^o \quad (\text{Equação 19})$$

Substitui-se os valores de ΔG^o , e obtém-se a Equação 20 (ATKINS, 2008).

$$-R.T \ln k = \Delta H^o - T.\Delta S^o \quad (\text{Equação 20})$$

Em seguida, divide-se a Equação por $R.T$, resultando na Equação 21 (ATKINS, 2008).

$$\ln k = \frac{\Delta S^o}{R} - \frac{\Delta H^o}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{Equação 21})$$

Desta forma, a partir dos dados experimentais das isotermas de adsorção realizadas em três temperaturas diferentes no mínimo, pode-se calcular os parâmetros termodinâmicos. Considerando as constantes de equilíbrio (k) obtidas para cada temperatura, plota-se o gráfico de $\ln k$ versus $1/T$. Na sequência, gera-se a equação linearizada do gráfico, e assim pode-se calcular o valor da variação da entalpia (coeficiente angular) e da entropia (coeficiente linear) do sistema, através da comparação com a Equação 21 (NASCIMENTO et al, 2014; SILVA, 2005).

Com os parâmetros de entropia e de entalpia determinados, aplica-se a Equação 19 para determinar a variação da energia de Gibbs (SILVA, 2005).

Um valor negativo para entalpia indica um processo exotérmico, ocorrendo a liberação de calor. Por outro lado, o processo endotérmico é sugerido pelo valor positivo (NASCIMENTO et al., 2012).

Em relação à energia de Gibbs, se o valor obtido for negativo, tem-se que a adsorção é favorável e espontânea. No entanto, quando este valor for positivo, isto caracteriza um processo não espontâneo e não favorável (SONAI, 2012).

Valores positivos para energia de Gibbs e para entropia apontam que o adsorvente tem afinidade pelo adsorvato. Ainda, valores positivos para entropia indicam um aumento da entropia na interface sólido-líquido com alterações estruturais no adsorvato e no adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014).

4 METODOLOGIA

Nesta seção encontram-se detalhadas a metodologia para a caracterização do adsorvente, bem como a descrição dos estudos cinéticos e das isotermas. Ainda, descreve-se os procedimentos para a construção da curva de calibração do corante, essencial para a maioria dos experimentos.

4.1 Caracterização do material adsorvente

O material adsorvente empregado neste estudo foi o nanotubo de titanato de hidrogênio, o qual foi produzido e cedido pelo Professor Doutor Eudes Lorençon no Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG).

4.1.1 Determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{pcz})

A determinação do pH_{PCZ} foi realizada através da variação do pH da solução aquosa em que o material adsorvente foi inserido. Desta forma, primeiramente, uma massa igual a 10 mg de adsorvente foi pesada e adicionada em cada Erlenmeyer. Em seguida, adicionou-se 100 mL de água ultrapura e o pH foi ajustado com soluções de NaOH (1 M, 0,1 M e 0,5 M) e HCl (1 M, 0,1 M e 0,5 M), de modo a não alterar consideravelmente o volume inserido, variando os valores de pH de 2 a 12. Posteriormente, cada solução com seu respectivo pH foi adicionada aos Erlenmeyers, os quais permaneceram sob agitação constante em *shaker* orbital com rotação de 190 rpm durante 60 minutos. Após o término da agitação, as alíquotas retiradas foram centrifugadas a 4000 rpm durante 10 minutos, e em seguida verificou-se o pH da amostra.

A partir dos dados obtidos, plotou-se um gráfico pH_{inicial} *versus* pH_{final}, no qual se observou um perfil constante para o pH_{final}, determinando o valor do pH_{PCZ}.

4.2 Curva de calibração

A espectrofotometria no ultravioleta visível (UV-Vis) é um método amplamente utilizado na determinação quantitativa de espécies químicas em amostras. Baseia-se na medida de transmitância (T) ou absorvância (A) de uma solução. O resultado obtido pode ser relacionado linearmente com a concentração através da Lei de Beer, conforme a Equação 22 (SKOOG; HOLLER; NIEMEN, 2006).

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot C \quad (\text{Equação 22})$$

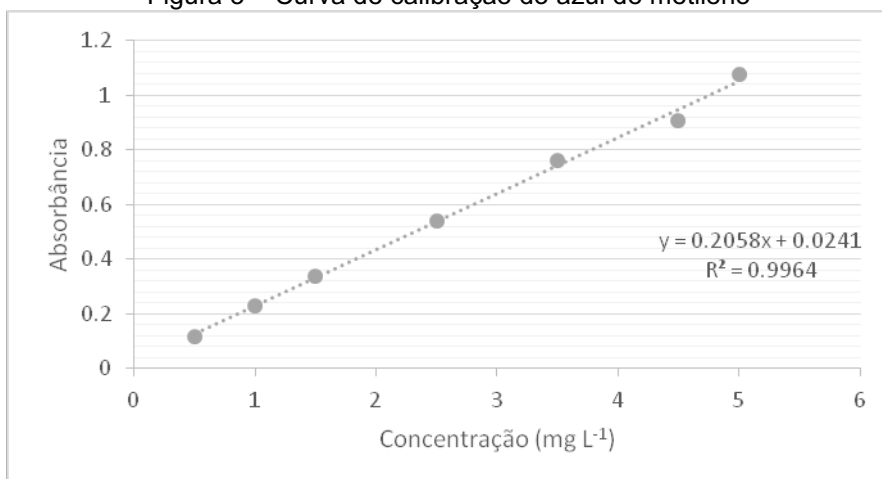
onde:

- A: Absorvância;
- ε : Absortividade ($\text{L g}^{-1} \text{cm}^{-1}$);
- C: Concentração do analito (g L^{-1});
- c: Caminho óptico da amostra (cm).

Assim, através desta técnica é possível comparar a radiação absorvida por uma solução com quantidades desconhecidas de soluto, com outra com quantidade conhecida da mesma substância. Para isto, é necessária a construção de uma curva de calibração (SKOOG; HOLLER; NIEMEN, 2006).

Neste estudo, a curva de calibração (Figura 3) foi conduzida no Espectrofotômetro UV-Visível Global Trade Technology, modelo UV5100, e foi elaborada utilizando soluções de corante azul de metileno (BIOTEC, $\lambda = 660 \text{ nm}$) e água ultrapura, abrangendo as seguintes concentrações de corante: 0,5; 1,0; 1,5; 2,5; 3,5; 4,5 e 5 mg L^{-1} .

Figura 3 – Curva de calibração do azul de metileno



Fonte: autoria própria, 2017.

Desta forma, foi possível determinar a concentração do corante após o experimento de adsorção, permitindo avaliar a quantidade de corante removida.

A curva de calibração ($A=0,2058C+0,0241$) apresentou o mesmo perfil da Equação 23, obtida através do gráfico, Concentração *versus* Absorbância.

$$A = a.C + b \quad (\text{Equação 23})$$

onde:

- A: Absorbância;
- C: Concentração do corante (mg L⁻¹);
- a e b são os coeficientes angular e linear, respectivamente, obtidos pelo gráfico.

4.3 Ensaios de Adsorção

Para o estudo da remoção do corante azul de metileno pelos nanotubos de titanato de hidrogênio, realizou-se alguns ensaios de adsorção, os quais são basicamente, o estudo cinético e o estudo isotérmico. Este último foi realizado em três temperaturas diferentes, a fim de avaliar os parâmetros termodinâmicos. Como os ensaios de adsorção são bem semelhantes entre si, na Tabela 2 são apresentadas as principais variáveis que são alteradas para cada estudo.

Tabela 2 – Variáveis do estudo cinético e do isotérmico

	Cinético	Isotermas
Concentração do corante (mg L⁻¹)	5	5
Volume do adsorvato (mL)	50	50
Massa de adsorvente (mg)	5	2, 3, 4, 5, 6, 7
Tempo (min)	150 (2, 5, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 150)	120
Temperatura (°C)	25	25, 35, 45

Fonte: autoria própria, 2017.

4.3.1 Estudo cinético

Nesta etapa, 5 mg do adsorvente foram pesadas e utilizadas para cada amostra. Preparou-se uma solução de 5 mg L⁻¹ de corante azul de metileno, a qual foi distribuída nos recipientes em quantidades equivalentes. Logo após, colocou-se as amostras no *shaker* com rotação de 200 rpm e em diferentes intervalos de tempo (3, 6, 10, 20, 30, 50, 70, 90, 120, 180 minutos) foram retiradas alíquotas, e estas foram submetidas a centrifugação durante 5 minutos em 4000 rpm; por fim leu-se a absorbância no espectrofotômetro no comprimento de onda de 660 nm.

4.3.2 Estudo da isoterma de equilíbrio

Diferentemente do estudo cinético, o experimento para a avaliação da isoterma de equilíbrio baseia-se na variação da concentração do corante, ou da massa do adsorvente, a uma temperatura constante. Para este estudo, variou-se a massa de nanotubos de titanato de hidrogênio (2, 3, 4, 5, 6 e 7 mg), e a concentração do corante foi mantida constante (5 mg L⁻¹).

As diferentes massas de nanotubo foram pesadas e em seguida, adicionou-se 50 mL da solução aquosa de corante nos respectivos Erlemeyers com o adsorvente, colocou-os no *shaker* orbital e deixou-os durante 120 minutos sob agitação a 200 rpm. Por fim, centrifugou-se as amostras a 4000 rpm durante 5 minutos, e leu-se a absorbância em 660 nm.

4.3.3 Estudo Termodinâmico

A análise termodinâmica baseou-se na realização de um estudo da isoterma de equilíbrio em diferentes temperaturas, sendo elas 25, 35 e 45 °C. Assim, da mesma forma que para o estudo anterior, variou-se a massa de adsorvente (2, 3, 4, 5, 6 e 7 mg), empregando uma concentração de corante de 5 mg L⁻¹.

Com as diferentes massas de nanotubo pesadas em cada Erlenmeyer, adicionou-se 50 mL da solução de corante e deixou-os no *shaker* rotativo (200 rpm) durante 120 minutos. Na sequência, centrifugou-se as amostras durante 5 minutos com rotação de 4000 rpm, e por fim leu-se a absorbância em 660 nm.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

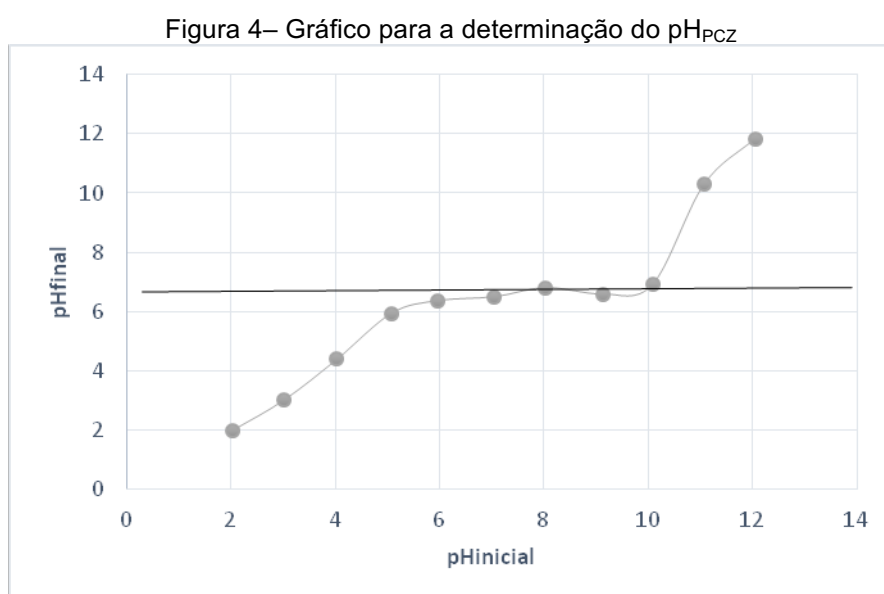
Para facilitar a discussão, os resultados são apresentados em quatro principais tópicos, sendo eles: Caracterização do Material Adsorvente, Estudo Cinético, Estudo de Equilíbrio de Adsorção e Estudo Termodinâmico.

5.1 Caracterização do material adsorvente

Excetuando-se a determinação do pH_{PCZ} , a caracterização do material foi realizada nos laboratórios do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG).

5.1.1 Determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

O pH_{PCZ} é o valor em que a carga da superfície do adsorvente é nula, sendo determinado pelas influências geradas dos grupos funcionais presentes no material. Para o nanotubo de titanato de hidrogênio, analisando o gráfico da Figura 4, obteve-se valor aproximadamente igual a 6,5.



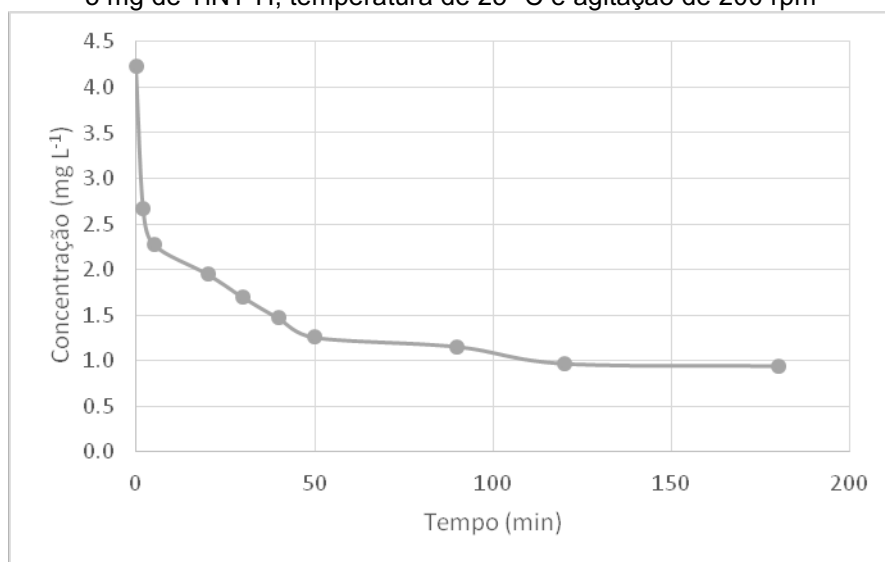
Fonte: autoria própria, 2017.

Desta forma, considerando que o pH da solução de corante com concentração de 5 mg L^{-1} é igual a 6,75, a superfície do adsorvente apresenta-se carregada negativamente, favorecendo a adsorção de cátions.

5.2 Estudo cinético

O estudo cinético permitiu avaliar o decaimento da concentração do corante na solução pelo tempo. Através da Figura 5, pode-se verificar que ocorreu a remoção de cerca de 50% do corante nos primeiros 5 minutos de contato. Além disso, observa-se que o equilíbrio do adsorvato e do adsorvente na solução é atingido próximo dos 120 minutos de tempo de contato.

Figura 5 – Gráfico do estudo cinético de remoção do corante AM (concentração inicial de 5 mg L^{-1}) em 5 mg de TiNT-H, temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e agitação de 200 rpm



Fonte: autoria própria, 2017.

O processo adsorptivo foi avaliado através dos dois modelos cinéticos linearizados (pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem). Os parâmetros q e t/q , do modelo de pseudo-segunda ordem, foram obtidos a partir dos resultados experimentais, apresentados na Tabela 3.

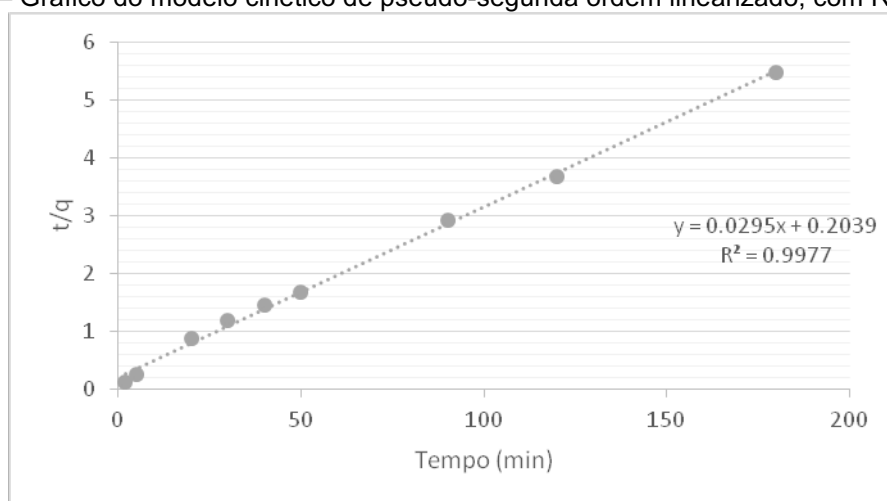
Tabela 3 – Resultados obtidos da cinética de adsorção do corante AM (concentração inicial de 5 mg L⁻¹) em 5 mg de TiNT-H, realizado a 25 °C e agitação de 200 rpm

t (min)	q (mg g ⁻¹)	t/q (g mg ⁻¹)
2	15,573	0,128424337
5	19,509	0,256288917
20	22,741	0,879487179
30	25,292	1,186167147
40	27,600	1,449295775
50	29,689	1,684124386
90	28,523	2,930696203
120	30,709	3,685970149
180	32,556	5,483937824

Fonte: autoria própria, 2017.

Em seguida, com os resultados da Tabela 3, plotou-se o gráfico de t/q versus t , representado na Figura 6, descrevendo o modelo cinético de pseudo-segunda ordem linearizado de acordo com a Equação 6.

Figura 6 – Gráfico do modelo cinético de pseudo-segunda ordem linearizado, com $R^2 = 0,9971$



Fonte: autoria própria, 2017.

A partir da regressão linear dos dados cinéticos, obteve-se alguns parâmetros, tais como a constante de velocidade (k_2) igual a $4,01 \times 10^{-3} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$, a quantidade de corante adsorvida por unidade de massa no equilíbrio, $q_e = 33,89 \text{ mg g}^{-1}$, e por fim, tem-se o coeficiente de correlação linear, $R^2 = 0,9971$.

Da mesma forma para o modelo cinético de pseudo-primeira ordem linearizado, ajustou-se os dados experimentais conforme a Equação 4, empregando-se o q_e calculado anteriormente, cujos valores estão apresentados na Tabela 4.

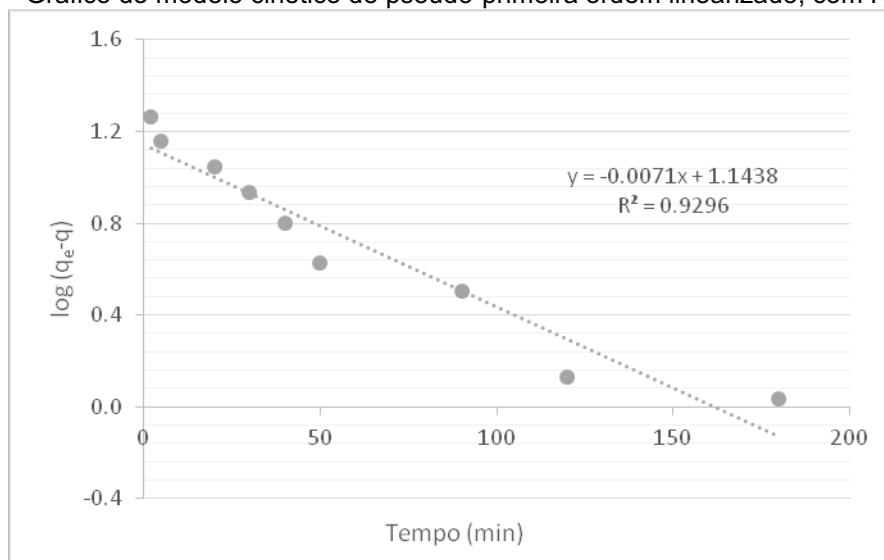
Tabela 4 – Resultados obtidos para o ajuste do modelo cinético de pseudo-primeira ordem do corante AM (concentração inicial de 5 mg L^{-1}) em 5 mg de TiNT-H, realizado a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e agitação de 200 rpm

t (min)	log ($q_e - q$)
2	1,263
5	1,158
20	1,048
30	0,935
40	0,799
50	0,624
90	0,504
120	0,128
180	0,031

Fonte: autoria própria, 2017.

A partir dos dados da Tabela 4, plotou-se o gráfico de $\ln (q_e - q)$ em função do tempo, como apresentado na Figura 7.

Figura 7 – Gráfico do modelo cinético de pseudo-primeira ordem linearizado, com $R^2=0,9309$.



Fonte: autoria própria, 2017.

A linearização do gráfico apresentado na Figura 7 forneceu os parâmetros do modelo cinético pseudo-primeira ordem a partir da Equação 4, sendo a constante de velocidade igual a $k_1 = 1,631 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, e o coeficiente de correlação $R^2 = 0,9296$.

Os valores dos parâmetros para os modelos cinéticos pseudo-segunda e pseudo-primeira ordem estão dispostos na Tabela 5, para facilitar a comparação dos resultados.

Tabela 5 – Parâmetros cinéticos pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem

	$k_2 = 2,950 \times 10^{-2} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$
Pseudo-segunda Ordem	$q_e = 33,898 \text{ mg g}^{-1}$
	$R^2 = 0,9971$
	$k_1 = 1,631 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$
Pseudo-primeira Ordem	$R^2 = 0,9296$

Fonte: autoria própria, 2017.

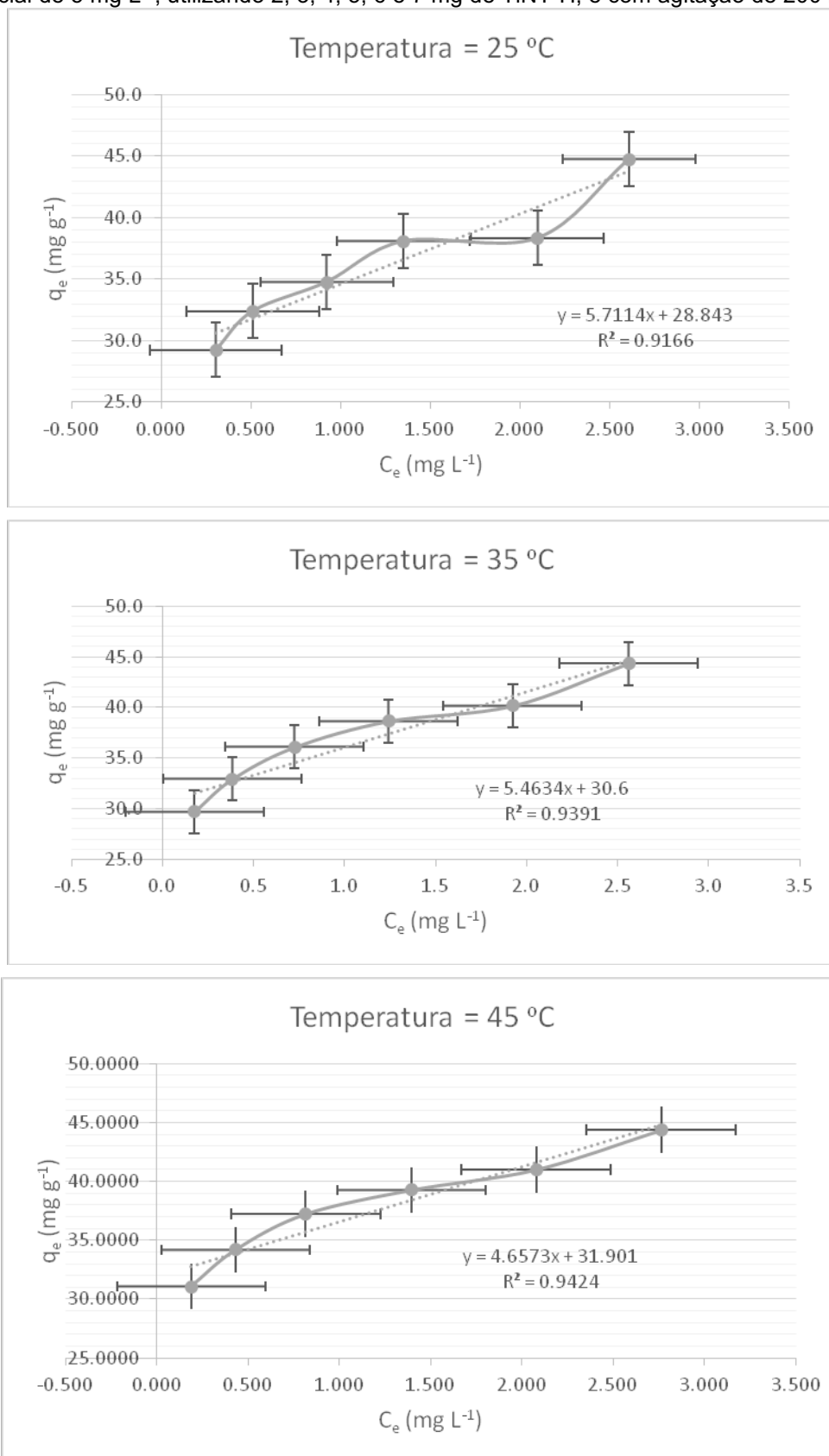
Desta forma, considerando os valores do coeficiente de correlação para cada modelo, sugere-se que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem descreve melhor a adsorção do azul de metileno pelo nanotubo de titanato de hidrogênio.

A título de comparação, no trabalho de Tabrizi e Yavari (2015), utilizando nanotubos de carbono para a remoção do corante azul de metileno, verificou-se que a cinética é igualmente descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem. Da mesma forma que foi observado para os carvões ativados preparados a partir de folhas secas de *Posidonia oceanica* (L.), em que o processo de adsorção do azul de metileno segue também a equação de taxa de adsorção de segunda-ordem (DURAL et al., 2011).

5.3 Estudo da isoterma de equilíbrio

As isotermas de adsorção foram realizadas nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C. Com a massa de adsorvente variando entre 2 e 7 mg, mantendo-se a concentração constante de corante a 5 mg L⁻¹ e o tempo de contato de 120 minutos, obteve-se os resultados dos testes de equilíbrio para a adsorção do corante azul de metileno em nanotubos de titanato de hidrogênio. Desta forma, foi possível plotar o gráfico de q_e versus C_e , sendo a quantidade máxima de adsorvato adsorvida por unidade de massa do adsorvente em equilíbrio (mg g⁻¹), e a concentração no equilíbrio do adsorvato (mg L⁻¹), respectivamente. Na Figura 8 são apresentadas as isotermas de cada temperatura, elaboradas a partir dos dados obtidos experimentalmente (Tabela 6).

Figura 8 – Gráficos das isotermas experimentais a 25, 35 e 45 °C, com concentração de corante AM inicial de 5 mg L⁻¹, utilizando 2, 3, 4, 5, 6 e 7 mg de TiNT-H, e com agitação de 200 rpm



Fonte: autoria própria, 2017.

Tabela 6 – Resultados das isotermas a 25, 35 e 45 °C

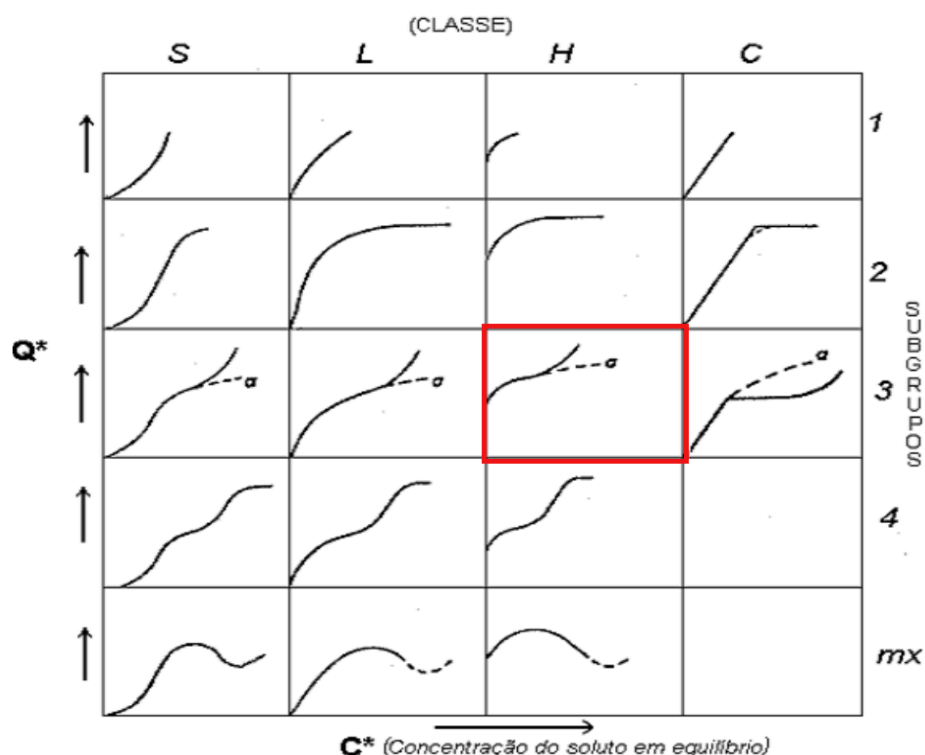
Temperatura= 25 °C		Temperatura =35 °C		Temperatura = 45 °C	
C_e (mg L ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	C_e (mg L ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	C_e (mg L ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)
2,607	44,744	2,560	44,339	2,763	44,380
2,097	38,333	1,924	40,168	2,078	41,005
1,350	38,083	1,242	38,650	1,396	39,278
0,921	34,759	0,725	36,087	0,816	37,221
0,510	32,394	0,382	32,934	0,434	34,203
0,304	29,236	0,175	29,708	0,189	31,063

Fonte: autoria própria, 2017.

Ao observar os valores de q_e da Tabela 6, verifica-se que o valor máximo da quantidade experimental adsorvida de soluto por massa de adsorvente é de cerca de 44 mg g⁻¹ para as temperaturas estudadas.

Analisando os gráficos da Figura 8 e comparando com a classificação estabelecida por Giles et al. (1960) apresentada na Figura 9, nota-se que as isotermas possuem um perfil que pertence ao grupo “H” da classificação, sendo caracterizada pela alta afinidade entre o soluto e o adsorvente, representando fortes adsorções em intervalos de baixas concentrações.

Figura 9 – Classificação das isotermas de adsorção de acordo com Giles et al. (1960)



Fonte: COELHO et al. (2014).

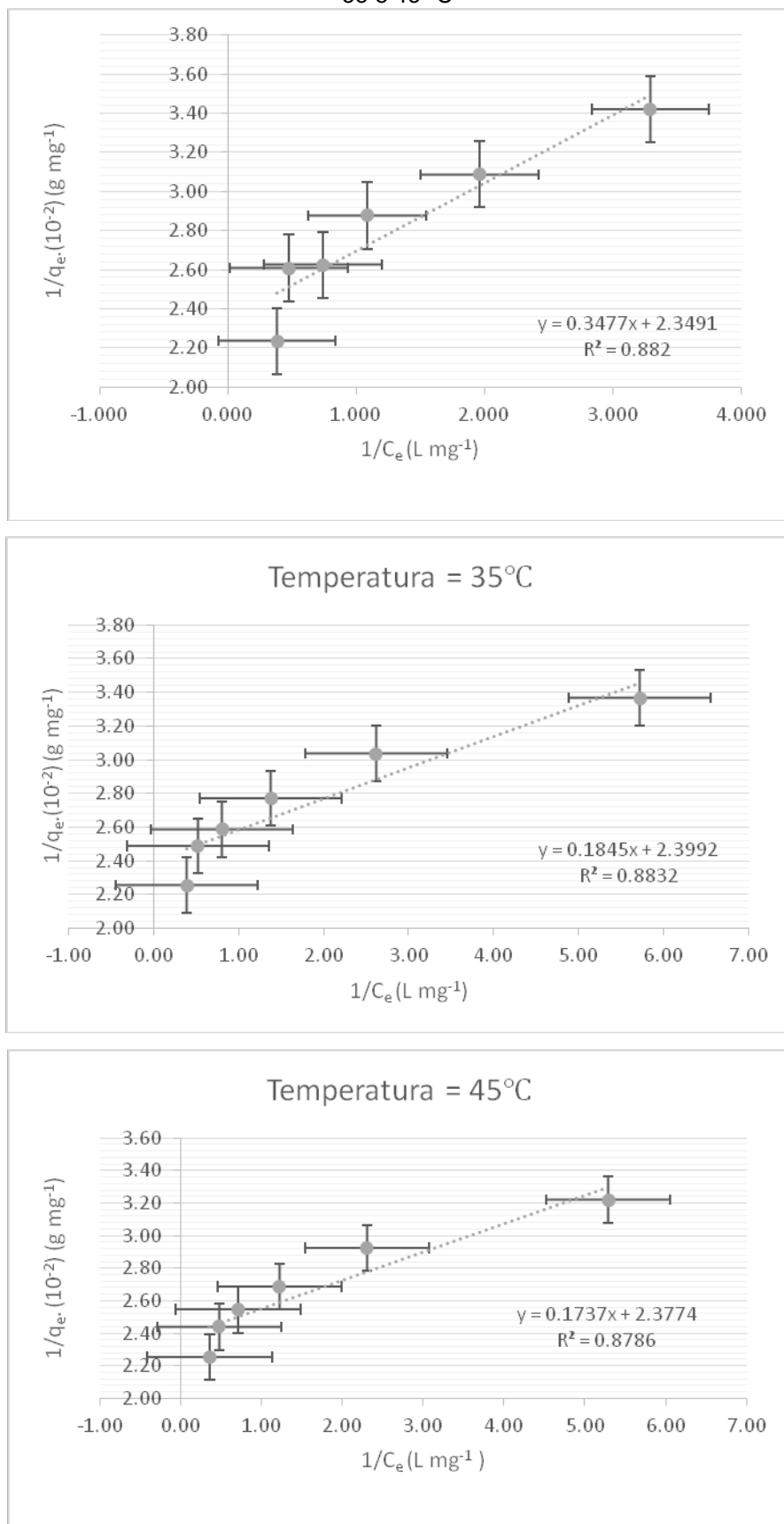
Nota: a indicação no gráfico destacado em vermelho indica o tipo de isoterma de adsorção que se semelha mais com aquelas obtidas experimentalmente.

O equilíbrio de adsorção foi analisado também através dos modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich, em que os dados experimentais foram ajustados linearmente pelas Equações 13 e 16, e assim pode-se verificar o modelo que melhor descreveu o processo de adsorção do corante azul de metileno pelos nanotubos de titanato de hidrogênio.

5.3.1 Modelo isotérmico de Langmuir

Para a isoterma de Langmuir, determinou-se $1/C_e$ e $1/q_e$ para cada temperatura e plotou-se o gráfico de acordo com a Equação 13. Na Figura 10 são apresentados os gráficos das isotermas ajustadas pelo modelo de Langmuir para as temperaturas de 25, 35 e 45 °C.

Figura 10 – Gráficos das isotermas ajustados ao modelo de Langmuir para as temperaturas de 25, 35 e 45 °C



Fonte: autoria própria, 2017.

Estabelecidas as equações de reta para cada temperatura, pode-se determinar alguns parâmetros que permitem uma análise mais adequada do processo de adsorção, os quais estão indicados na Tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros das isotermas de Langmuir nas temperaturas de 25, 35 e 45°C.

Temperatura	q_m (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R_L
25 °C	42,553	6,715	0,033
35 °C	42,373	13,111	0,017
45 °C	42,167	14,000	0,015

Fonte: autoria própria, 2017.

Examinando os valores de K_L presentes na Tabela 7, os quais estão relacionados com a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato, verifica-se que o aumento da temperatura favoreceu o processo de adsorção. Da mesma forma, o valor de R_L , determinado pela Equação 14, indicou uma adsorção favorável para casos reversíveis, visto que os valores obtidos para todas as temperaturas estão entre 0 e 1.

Outro parâmetro relevante resultante do modelo de Langmuir é a capacidade máxima adsorvida de soluto por unidade de massa do adsorvente (q_m), a qual pode ser comparada com os valores obtidos experimentalmente que estão expostos na Tabela 6. Desta forma, verificou-se que a capacidade obtida experimentalmente é ligeiramente maior que o valor obtido através do modelo de Langmuir, apresentando uma diferença de cerca de 5%.

Além disso, os valores obtidos destes parâmetros podem ser confrontados com outros materiais adsorventes, investigando assim a viabilidade do processo, como mostra a Tabela 8.

Tabela 8 – Comparação dos parâmetros do modelo isotérmico de Langmuir obtidos na adsorção do corante azul de metileno em diferentes materiais

Material adsorvente	Temperatura (K)	q_m (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	Referência
Nanotubos de Titanato de Hidrogênio	298,15	42,553	6,715	Presente Estudo
	308,15	42,373	13,111	
	318,15	42,167	14,000	
Carvão ativado derivado de folhas de <i>P. oceania</i> (L.)	298,0	217,390	1,7000	Dural et al. (2011)
	308,0	270,270	1,6800	
	318,0	285,710	3,1800	
Caulinita Natural	298,0	72,450	4,7100	Oliveira, Sila e Viana (2013)
Quitina-USM	298,0	26,690	0,0424	Dotto et al. (2015)
	308,0	21,670	0,0294	
	318,0	18,900	0,0222	
Grafeno	293,0	153,850	1,4400	Liu et al. (2012)
	313,0	185,190	2,0000	
	333,0	204,080	3,2700	
Carvão Ativado Comercial	303,0	980,300	0,4790	Kannan e Sundaram (2001)

Fonte: autoria própria, 2017.

Avaliando a Tabela 8, sugere-se que os TiNT-H apresentam uma relevante capacidade adsorptiva em comparação à quitina-USM. Por outro lado, sua aplicação deixa a desejar, ao comparar com outros materiais, como o carvão ativado comercial, o carvão ativado derivado de folhas de *P. oceania* (L.), a caulinita natural e o grafeno.

Ainda em relação aos estudos referidos na Tabela 8, observa-se que para aqueles que variaram a temperatura para o processo de adsorção, apenas a quitina reduziu a capacidade da adsorção com o aumento da temperatura, reduzindo também o valor da constante de Langmuir, diferentemente do que ocorreu no presente estudo.

Outro parâmetro que pode ser observado no processo de adsorção é o grau de recobrimento (θ), o qual foi determinado a partir da Equação 11. Na Tabela 9 apresentam-se os valores de θ em cada temperatura e diferentes massas de adsorvente.

Tabela 9 – Valores do grau de recobrimento em função da massa do adsorvente

Massa de adsorvente (mg)	Grau de recobrimento		
	25 °C	35 °C	45 °C
2	0,946	0,971	0,975
3	0,934	0,962	0,967
4	0,901	0,942	0,951
5	0,861	0,905	0,919
6	0,774	0,833	0,859
7	0,671	0,696	0,726

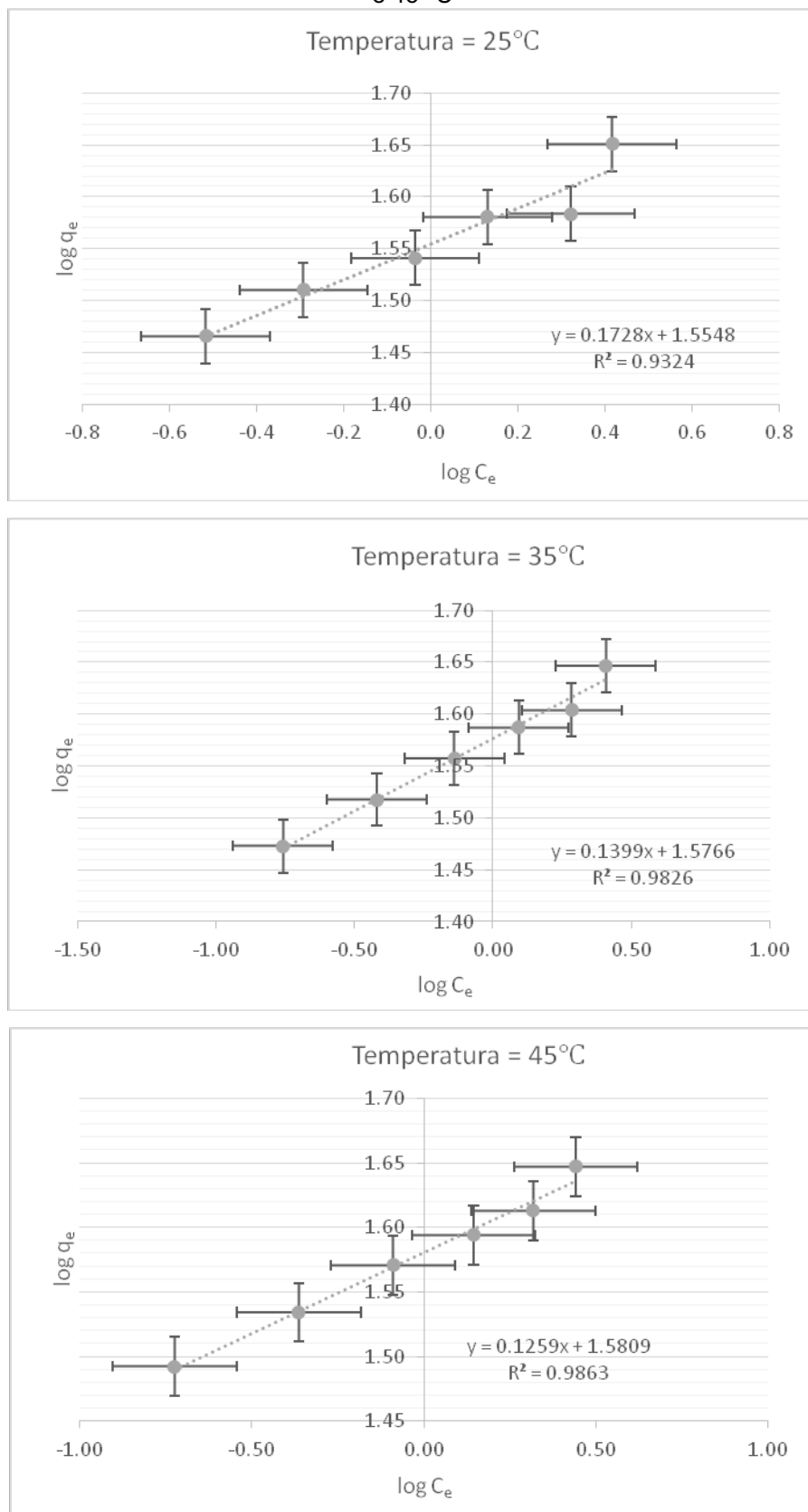
Fonte: autoria própria, 2017.

Analisando os dados da Tabela 9, pode-se observar que o valor do grau de recobrimento reduz com o aumento da massa de adsorvente. Este comportamento revela que quanto maior a quantidade de adsorvente, maior será o número de sítios disponíveis para a adsorção. Além disso, verifica-se que para a massa de 2, 3 e 4 mg, o grau de recobrimento está quase completo, em virtude de seu valor estar muito próximo de 1.

5.3.2 Modelo Isotérmico de Freundlich

Já para o modelo isotérmico de Freundlich, a partir dos dados experimentais determinou-se $\log C_e$ e $\log q_e$, e plotou-se o gráfico de acordo com a Equação 16. Na Figura 11 são apresentados os gráficos das isotermas ajustadas para o modelo de Freundlich nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C.

Figura 11 – Gráficos de isotermas ajustados ao modelo de Freundlich para as temperaturas de 25, 35 e 45 °C



Fonte: autoria própria, 2017.

Na sequência, com os dados linearizados e as equações das retas definidas para cada temperatura, pode-se determinar alguns parâmetros relevantes para o modelo isotérmico de Freundlich, os quais estão dispostos na Tabela 10.

Tabela 10 – Parâmetros das isotermas de Freundlich nas temperaturas de 25, 35 e 45°C.

Temperatura (°C)	K_F (L g ⁻¹)	1/n	n
25	35,876	0,173	5,787
35	37,772	0,134	7,148
45	38,098	0,126	7,943

Fonte: autoria própria, 2017.

Considerando os valores obtidos para a constante de Freundlich (K_F), constata-se que a capacidade do adsorvente aumenta com a temperatura, uma vez que este parâmetro está relacionado a esta característica do adsorvente. Além disso, valores elevados para K_F são explicados pela forte interação entre o adsorvente e o adsorvato, tendo em vista que o corante é catiônico e o adsorvente apresenta caráter aniônico.

Do mesmo modo, obteve-se o valor de n , o qual indicou alta intensidade da adsorção. Valores de n no intervalo de 0 a 10 indicam condições favoráveis ao processo de adsorção, e valores negativos, apontam a preferência do solvente pelo adsorvente que pelo adsorvato (SOUSA NETO, 2011). Desta forma, observa-se que a adsorção do corante azul de metileno pelos nanotubos de titanato de hidrogênio é favorável.

Por outro lado, o parâmetro $1/n$, denominado fator de heterogeneidade, indica que quanto mais próximo de 0 é seu valor, mais heterogêneo é o adsorvente. Portanto, os nanotubos de titanato de hidrogênio se apresentaram como um material heterogêneo, ou seja, é carregado energeticamente diferente em cada sítio (DEBRASSI; LARGURA; RODRIGUES, 2011; SONAI, 2012).

Para efeito de comparação e a fim de avaliar o desempenho dos nanotubos de titanato de hidrogênio como adsorvente, são apresentados na Tabela 11 os mesmos parâmetros obtidos em outros estudos de adsorção do corante azul de metileno.

Tabela 11 – Comparação dos parâmetros do modelo isotérmico de Freundlich obtidos na adsorção do corante azul de metileno em diferentes materiais.

Material adsorvente	Temperatura (K)	$K_F [(mg\ g^{-1})(L\ mg^{-1})^{1/n}]$	n	Referência
Nanotubos de Titanato de Hidrogênio	298,15	35,876	5,787	Presente Estudo
	308,15	37,772	7,148	
	318,15	38,098	7,943	
Pó derivado de folhas de palmeira (DPLP)	303,00	0,541	1,379	Gouamid et al. (2013)
	318,00	0,535	1,341	
	333,00	2,032	1,761	
Mistura de Quitosana-lignina ativada e extrudada (AliCE)	293,00	7,024	2,472	Albadarin et al. (2017)
Carvão Ativado Comercial	303,00	6,737	3,472	Kannan e Sudaram (2001)

Fonte: autoria própria, 2017.

Analisando os dados da Tabela 11, sugere-se que os TiNT-H apresentam alta afinidade com o adsorvato, de acordo com o valor da constante de Freundlich e de n , frente aos outros materiais como o pó derivado de folhas de palmeira, da mistura de quitosana e lignina, e carvão ativado comercial.

Além disso, da mesma forma que para os nanotubos, o pó derivado de folhas de palmeira também apresentou um aumento da interação com o corante com o aumento da temperatura.

5.3.3 Comparação entre os modelos isotérmicos

Os dados da linearização dos modelos isotérmicos de Langmuir e de Freundlich para cada temperatura estão dispostos na Tabela 12.

Tabela 12 – Dados da regressão linear das isotermas de Langmuir e de Freundlich

Temperatura (°C)	Langmuir		Freundlich	
	R ²	Equação	R ²	Equação
25	0,882	y=0,348x+2,349	0,932	y=0,173x+1,555
35	0,883	y=0,180x+2,360	0,983	y=0,140x+1,577
45	0,879	y=0,174x+2,337	0,986	y=0,126x+1,581

Fonte: autoria própria, 2017.

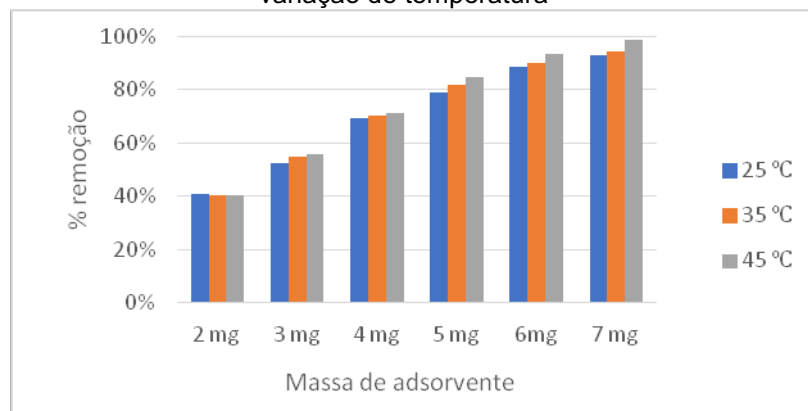
Considerando como referência o coeficiente de correlação linear, verifica-se que o modelo que melhor descreve o processo de adsorção do corante azul de metileno em nanotubos de titanato de hidrogênio é o de Freundlich, o qual é caracterizado por indicar o equilíbrio em superfícies heterogêneas, assumindo a adsorção em múltiplas camadas.

A título de comparação, no estudo de Xiong et al. (2010), nanotubos de titanato de cálcio foram sintetizados através do método hidrotérmico, no qual estipulou-se a capacidade de adsorção do corante azul de metileno por este material, sendo igual à 133,3 mg g⁻¹. Neste trabalho, para a mesma temperatura (25 °C), observa-se a obtenção de um valor inferior (42,553 mg g⁻¹).

Além disso, de acordo com Tan et al. (2015), a capacidade de adsorção dos nanotubos de titanato (TNTs) é superior à dos nanotubos de carbono (CNTs), fato explicado pela alta carga negativa dos mesoporos devido à presença dos íons OH⁻, provenientes do tratamento hidrotérmico com NaOH. Por esta razão, observa-se uma forte interação entre os TNTs e o corante azul de metileno de caráter catiônico.

Outro estudo possível é a relação entre a taxa de remoção com a temperatura. Através da análise da Figura 12, nota-se que não houve uma influência expressiva da temperatura na remoção do corante para uma mesma massa de adsorvente.

Figura 12 – Gráfico percentagem de remoção do corante AM versus massa de adsorvente, com a variação de temperatura

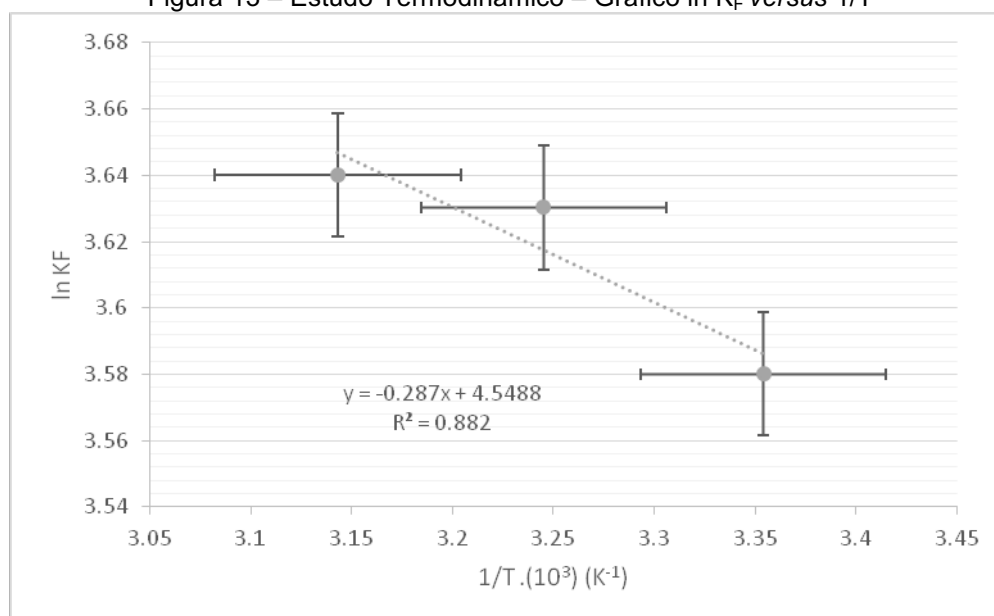


Fonte: autoria própria, 2017.

5.4 Estudo termodinâmico

Alguns parâmetros termodinâmicos, como a variação de energia padrão de Gibbs (ΔG°), variação de entalpia padrão (ΔH°) e a variação de entropia padrão (ΔS°) foram estimados utilizando as constantes de equilíbrio obtidas para cada temperatura através do modelo isotérmico de Freundlich (K_F). A partir das constantes de equilíbrio e suas respectivas temperaturas, determinou-se $1/T$ e $\ln K_F$ e plotou-se o gráfico, conforme representado na Figura 13.

Figura 13 – Estudo Termodinâmico – Gráfico $\ln K_F$ versus $1/T$



Fonte: autoria própria, 2017.

O gráfico é caracterizado por um comportamento linear, em que o coeficiente angular indica o valor de $\Delta H^{\circ}/R$, e o coeficiente linear indica $\Delta S^{\circ}/R$ para o processo de adsorção, conforme a Equação 21 linearizada. Para se determinar o valor da Energia Livre de Gibbs para cada temperatura, utilizou-se a Equação 19. Os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 13.

Tabela 13 – Parâmetros Termodinâmicos do processo de adsorção.

Temperatura (K)	K_F (L mg ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH (J mol ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)
298,15	38,876			-8,889
308,15	37,772	37,8187	2386,118	-9,267
318,15	39,098			-9,645

Fonte: autoria própria, 2017.

Na Tabela 13 observou-se que o valor da entalpia é positivo, confirmando a natureza endotérmica do processo, o que pode ser verificado também ao analisar os valores da constante de Freundlich (K_F), a qual corresponde à interação entre o adsorvente e o adsorvato, aumentando com o aumento da temperatura.

Barton (1987), em seu trabalho, esclareceu que o processo de adsorção com corantes é exotérmico, porém a natureza endotérmica se deve principalmente à dissociação endotérmica de dímeros do corante, micelas ou agregados antes da adsorção exotérmica do monômero do corante.

Dural et al. (2011) afirmam que o valor positivo obtido para a entalpia em seu estudo não representa o parâmetro real do processo de adsorção, mas sim a soma das entalpias de diferentes fenômenos que envolvem o processo em si.

Considerando o valor positivo para a entropia, constatou-se uma desordem maior no sistema, o que sugere que após a adsorção tem-se um aumento da entropia na interface sólido-líquido, acarretando em mudanças estruturais tanto no adsorvato quanto no adsorvente. Além disso, valores negativos para a energia de Gibbs e positivos para a entropia apontam que o processo de adsorção é espontâneo e que o adsorvente tem afinidade pelo adsorvato (NASCIMENTO et al., 2014; WANG; ZHU, 2007).

Da mesma forma, no trabalho de Wang e Zhu (2007), a adsorção do corante azul de metileno em carvão ativado com tratamento ácido foi atribuída como um processo endotérmico ($\Delta H^{\circ}=19,5$ kJ mol⁻¹), espontâneo ($\Delta S^{\circ}=75,2$ J (mol K)⁻¹) e com os valores para energia livre de Gibbs negativos.

6 CONCLUSÕES

A partir do desenvolvimento deste trabalho sugere-se que os nanotubos de titanato de hidrogênio apresentam-se como um material adsorvente promissor, mostrando resultados satisfatórios para a remoção do corante azul de metileno.

A determinação do ponto de carga zero contribuiu para a discussão da interação entre o adsorvato e o adsorvente, tendo em vista que no valor de pH empregado nos ensaios, o material é de natureza aniônica, apresentando forte interação pelo corante catiônico.

O estudo cinético da adsorção indicou que o ajuste mais adequado para o processo foi descrito pelo modelo de pseudo-segunda ordem, sugerindo a troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato.

Em relação à análise isotérmica do processo, verificou-se através da classificação da isoterma experimental que o adsorvente e o adsorvato apresentam grande afinidade. Além disso, entre os ajustes dos modelos selecionados para este estudo, aquele que melhor se adequa à adsorção do corante azul de metileno pelos nanotubos de titanato de hidrogênio é o de Freundlich, o qual sugere a adsorção em camadas múltiplas.

A avaliação da adsorção em diferentes temperaturas permitiu constatar que a variação deste parâmetro no intervalo empregado no estudo é relativamente pequeno. Além disso, através dos dados obtidos para cada temperatura foi possível determinar os parâmetros termodinâmicos para o processo de adsorção analisado.

A adsorção de corantes é um processo físico e exotérmico, contudo obteve-se valores positivos para a variação da entalpia, o que é justificado em virtude da soma das entalpias de diferentes fenômenos que ocorrem durante a adsorção. Indicou-se também que a adsorção neste caso é espontânea, e o processo se caracteriza pela desordem no sistema devido ao aumento de entropia na interface sólido-líquido.

Para trabalhos futuros, sugere-se o desenvolvimento de experimentos que abordem diferentes corantes, os quais apresentem massas molares diferentes, a fim de averiguar a possibilidade da utilização do material adsorvente estudado para uma faixa mais ampla de adsorvatos. Além disso, se torna importante o estudo da recuperação deste material após a remoção do corante e das consequências que os nanotubos de titanato de hidrogênio possam causar no meio ambiente.

REFERÊNCIAS

- AHMARUZZAMAN, M.; SHARMA, D. K. Adsorption of phenols from wastewater. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, p. 14-24, 2005.
- ALBADARIN, B. A. et al. Activated lignina-chitosan extruded blends for efficient adsorption of methylene blue. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 264-272, 2017.
- ALI, I; ASIM, M; KHAN, T. A. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 113, p. 170-183, 2012.
- ASKU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 3-4, p. 997-1026, 2004.
- ATKINS, P. W. **Físico-Química**. Tradução de Edilson Clemente Silva et al. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- BARTON, S. S. The Adsorption of Methylene Blue by Active Carbon. **Carbon**, v. 25, n. 3, p. 434-350, 1987.
- BERTOLINI, T. C. R.; FUNGARO, D. A. Estudos de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção do corante cristal violeta sobre zeólitas de cinzas leve e pesada de carvão. In: Workshop Internacional "Advances in Clear Production", n. 3, 2011, São Paulo. **Anais...** São Paulo, 2011, n. 1-10.
- BHATNAGAR, A; MINOCHA, A. K. Conventional and non-conventional adsorbents for removal of pollutants from water – A review. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 13, p. 203-217, 2006.
- CARDOSO, N. F. **Remoção do Corante Azul de Metileno de Efluentes Aquosos Utilizando Casca de Pinhão in Natura e Carbonizada como Adsorvente**. 2010. 54 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- CASTELLAN, Gilbert William. **Fundamentos de físico-química**. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 1986.
- COELHO, G. F. et al. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em água. **Journal of Agronomic Sciences**, v. 3, n. especial, p. 291-317, 2014.
- CORSO, C. R.; ALMEIRDA, E. J. R.; DILARRI, G. **A indústria Têxtil no Brasil: uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para seus efluentes**. 2016. Disponível em: < <http://www.mpf.mp.br/atuacao-tematica/ccr4/dados-da-atuacao/projetos/qualidade-da-agua/boletim-das-aguas/artigos-cientificos/a-industria-textil-no-brasil-uma-revisao-dos-seus-impactos-ambientais-e-possiveis-tratamentos-para-os-seus-efluentes>>. Acesso em: 08 ago. 2017.

COSTENARO, R. et al. Uma análise das determinações de área superficial de nitrogênio sobre sílicas e modelagem da interação entre estes compostos. In: XVIII Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp. 2010. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

COUTINHO, F. M. B.; TEIXEIRA, V. G.; GOMES, A. S. Principais Métodos de Caracterização da Porosidade de Resinas à base de Divinilbenzeno. **Química Nova**, n. 6, v. 24, p. 808-818, 2001.

DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados de o-carboximetil quitosana hidrofobicamente modificados. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 764- 770, 2011.

DOMINGUINI, L. et al. Utilização de resíduos de materiais cerâmicos na adsorção de corante azul de metileno. **Cerâmica**, n. 60, p. 218-222, 2017.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazine de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudo de equilíbrio e termodinâmica. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1193-1199, 2011.

DOTTO, G. L. et al. Adsorption of Methylene Blue by Ultrasonic Modified Chitin. **Journal of Coloids and Interface Science**, v. 446, p. 133-140, 2015.

DURAL, M. U. et al. Methylene blue adsorption on activated carbono prepared from *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, p. 77-85, 2011.

EREN, Z; ACAR, F. N. Adsorption of Reactive Black 5 from an aqueous solution: equilibrium and kinetic studies. **Desalination**, v. 194, p. 1-10, 2006.

FERREIRA, G. M. **Estudo da adsorção de moléculas-modelo sobre a superfície de nanotubos de carbono**: uma abordagem termodinâmica. 2016. 173 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2016.

FOUST, A. S. et al. **Princípios das operações unitárias**. 2. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 1982.

GILES, C. H. et al. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal Chemical Society**, p. 3973-3993, 1960.

GIANNAKUDAKIS, D. A. et al. Multi-parametric adsorption effects of the reactive dye removal with commercial activated carbons. **Journal of Molecular Liquids**, v. 213, p. 318-389, 2016.

GOMIDE, R. **Operações Unitárias**: operações de transferência de massa. 1 ed. São Paulo: Dag Gráfica e Editora Ltda, 1988.

GOUAMID, M. et al. Adsorption Equilibrium, kinetics and thermodynamics of methylene blue from aqueous solutions using Date Palm Leaves. **Energy Procedia**, v. 36, p. 898-907, 2013.

GUARANTINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 1999.

HO, Y. S.; HUANG, C. T.; HUANG, H. W. Equilibrium isotherm for metal ions on tree fern. **Process Biochemistry**, v. 37, p. 1421-1430, 2002.

HO, Y. S.; NG, J. C. Y. MCKAY, G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. **Separation & Purification Review**, v. 29, n. 2, p. 189-232, 2000.

HO, Y. S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v. 59, n. 1, p. 171-177, 2004.

KANNAN, N.; SUNDARAM, M. M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons - a comparative study. **Dyes and Pigments**, v. 51, p. 25-40, 2001.

LALNUHLIMI, S.; KRISHNASWAMY, V. Decolorization of azo dyes (Direct Bleu 151 and Direct Red 31) by moderately amphiphilic bacterial consortium. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 26, p. 39-46, 2016.

LIMA, J. O. **Aplicação da blenda de sericina/alginato na produção de partículas para adsorção de íons metálicos**. 2015. 132 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015.

LIU, T. et al. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene. **Colloids and Surface B: Biointerfaces**, v. 90, n. 197-203, 2012.

LONGHINOTTI, E. **Adsorção dos corantes Azul de Metileno, Alaranjado G, Alaranjado IV e Alaranjado de Xilenol pelo biopolímero de quitina**. 1996. 71 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1996.

LORENÇON, E. **Estudos de nanotubos de carbono de titanatos e suas aplicações em reações de oxidação**. 2012. 79 f. Dissertação (Doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

MCKAY, G.; OTTERBURN, M. S.; SWEENEY, A. G. The removal of colour from effluent using various adsorbents – III Silica: Rate Process. **Water Research**, v. 14, n. 1, p. 15-20, 1980.

MONTE BLANCO, S. P. D. et al. Kinetic, equilibrium and thermodynamic phenomenological modeling of reactive dye adsorption into polymeric. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 466-475, 2017.

MOREIRA, D. R. **Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia**. 2010. 79 f. Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

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

ODY, D. A. **Remoção de corantes têxteis de efluentes por adsorção com carvão ativado**. 2014. 38 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

OHASHI, T. **Utilização de quitina e mordente na remoção do corante preto remazol B por adsorção**. 2012. 171 f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

OLIVEIRA, S. P.; SILVA, L. L.; VIANA, R. R. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. **Cerâmica**, v. 59, n. 350, p. 338-344, 2013.

PEIXOTO, F; MARINHO, G; RODRIGUES, K. Corantes Têxteis: uma revisão. **Holos**, Ano 29, v. 5, p. 98-106, 2013.

PERUZZO, L. C. **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo**. 93 f. 2003. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

POGGERE, P. A. et al. Azul de metileno: propriedades e tratamentos. In: ENDICT – Encontro de Divulgação Científica e Tecnológica, 3., 2011. **Anais...** Toledo, 2011.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption & adsorption processes**. A EWiley – Interscience Publication: 1938.

SANTOS, A. B.; CERVANTES, F. J.; LIER, J. B. Review paper on current Technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2369-2385, 2007.

SÁ LUÍS, P. M. S. **Remoção de cor em efluentes têxteis por adsorção em materiais inorgânicos de origem natural**. 2009. 245 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia do Porto, Porto, 2009.

SILVA, A. T. **Influência da Temperatura na adsorção do corante azul de metileno utilizando serragem de *Pinus elliotti* como um adsorvente alternativo: um modelo para o tratamento de efluentes têxteis**. 2005. 45 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

SONAI, G. G. **Ativação de biossorventes carbonosos para a remoção de corantes têxteis**. 2012. 151 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

SOUSA NETO, V. O. et al. Use of Coconut Bagasse as alternative adsorbent for separation of copper (II) ions from aqueous solutions: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies. **Bioresources**, v. 6, p. 3376-3395, 2011.

TABRIZI, N. S.; YAVARI, M. Methylene blue removal by carbon nanotube-based aerogels. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 94, p. 516-523, 2015.

TAN, K. B. et al. Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms. **Separation and Purification Technology**, v. 150, p. 229-242, 2015.

VALCARENGHI, G. et al. Adsorção de azul de metileno de solução aquosa com utilização de pó de serragem de MDF e madeirite e carvão ativado granular. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis, 2014.

VELOSO, L. A. **Dôssie Técnico: Corantes e Pigmentos**. Instituto de Tecnologia do Paraná. 2012. Disponível em: < <http://www.respostatecnica.org.br/dossie-tecnico/downloadsDT/NTcwoa> ==>. Acesso em: 09 ago. 2017.

WANG, S.; ZHU, Z. H. Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption. **Dyes and Pigments**, v. 75, p. 306-314, 2007.

XIONG, L. et al. Adsorption behavior of methylene blue onto nanotubes. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 2, p. 313-320, 2010.

YEUNG, K. L.; HO, K. Y.; MCKAY, G. Selective Adsorbents Ordered Mesoporous Silica. **Lagmuir**, v. 19, p. 3019-3024, 2003.