

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
Departamento de Engenharia Química

G
E
Q



**Trabalho de Conclusão de
Curso**

**Estudo da Aderência de TiO_2 em Monolitos de Latão
para Aplicação em Adsorção de Leito Fixo**

Ivana Cecília Ferreira Araújo

Luciano Costa Almeida

Recife/PE

Maio/2023

IVANA CECÍLIA FERREIRA ARAÚJO

**ESTUDO DA ADERÊNCIA DE TiO_2 EM MONOLITOS DE LATÃO PARA
APLICAÇÃO EM ADSORÇÃO DE LEITO FIXO**

Trabalho de Conclusão de Curso
desenvolvido pela aluna Ivana Cecília
Ferreira Araújo, como requisito para a
obtenção do grau de Bacharel em Engenharia
Química, sob a orientação do Prof. Dr.
Luciano Costa Almeida.

Recife
2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Araújo, Ivana Cecília Ferreira.

Estudo da aderência de TiO₂ em monolitos de latão para aplicação em
adsorção de leito fixo / Ivana Cecília Ferreira Araújo. - Recife, 2023.
60 p. : il., tab.

Orientador(a): Luciano Costa Almeida

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de
Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, , 2023.

Inclui referências, apêndices.

1. Aditivos. 2. Dióxido de titânio. 3. Latão. 4. Washcoating. I. Almeida,
Luciano Costa. (Orientação). II. Título.

660 CDD (22.ed.)

IVANA CECÍLIA FERREIRA ARAÚJO

**ESTUDO DA ADERÊNCIA DE TiO_2 EM MONOLITOS DE LATÃO PARA
APLICAÇÃO EM ADSORÇÃO DE LEITO FIXO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Curso de Graduação em Engenharia
Química da Universidade Federal de
Pernambuco, Centro de Tecnologia e
Geociências, como requisito parcial para a
obtenção do grau de Bacharel em Engenharia
Química.

Aprovado em: 16/05/2023.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luciano Costa Almeida (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Dra. Ana Paula Lima Pacheco (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

M.^a Evelle Duarte Carvalho Oliveira (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

À minha família, por toda força e suporte oferecidos.

AGRADECIMENTOS

Às minhas mães, Tarciana Ferreira Leite e Gilvânia Firmo da Silva, que sempre contribuíram para meu crescimento acadêmico.

À minha avó, Maria Oliveira Leite, que sempre auxiliou em minha criação e educação.

Aos meus amigos, em especial Danielle Lemos e Ana Carolina Lorena, pelo suporte e apoio em momentos de estresse.

Ao meu orientador Prof. Dr. Luciano Costa Almeida, por todo conhecimento compartilhado, paciência e atenção demonstrados durante a realização desse trabalho.

À toda a equipe do Laboratório de Microrreatores Aplicados à Indústria Química, em especial à Évelle Duarte, Emerson Silva e Nívea Araújo, por todo companheirismo e conhecimentos compartilhados.

A todos os funcionários e professores da Universidade Federal de Pernambuco, especialmente ao Departamento de Engenharia Química, que ofereceu os meios materiais para a minha formação.

"Aprendi que o caminho para o progresso não é rápido e nem fácil."
– Marie Curie

RESUMO

A adsorção é um fenômeno de superfície em que há o acúmulo do soluto fluido (adsorvato) na superfície sólida (adsorvente). É uma técnica muito utilizada na remoção de contaminantes presentes em efluentes, e para isso, é vantajoso que o adsorvente seja um sólido insolúvel, poroso e de grande área superficial. Neste sentido, as diversas possibilidades de formulações de adsorventes para este processo são potencializadas ao combiná-los com um suporte estruturado, que aumenta sua área superficial e diminui sua perda de carga. Diante do exposto, estudos acerca do preparo de suspensões contendo sólidos adsorventes, da construção dos suportes estruturados e do tratamento desses substratos é imprescindível. Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo estudar a aderência de dióxido de titânio (TiO_2) em substratos metálicos de latão e aplicá-los em adsorção de leito fixo. Inicialmente, preparou-se os substratos (construindo monolitos de latão calcinados por 8 horas a 500 °C) e as suspensões (dissolvendo 10% de TiO_2 em solventes 100% água e 90-10% água-etanol). Estes monolitos foram recobertos com estas suspensões pela técnica de *washcoating*. Posteriormente, estudou-se a aderência do TiO_2 nos substratos, utilizando como variáveis o tipo de suspensão (água ou água-etanol como solvente); quantidade de massa depositada (1 ou 3 $mg.cm^{-2}$) e equipamento utilizado para eliminação de excesso de massa (centrífuga ou soprador). Os resultados indicaram como melhores condições para atingir uma boa aderência (88% em média) os recobrimentos com massa nominal de 1 $mg.cm^{-2}$, pela suspensão com apenas água como solvente e eliminação de massa excedente feita com centrífuga. Para os recobrimentos com massa nominal de 3 $mg.cm^{-2}$, todos os resultados foram abaixo de 50% e apenas a melhor condição do estudo de 1 $mg.cm^{-2}$ conseguiu atingir a massa final desejada. Portanto, procurando-se obter melhor aderência entre sólido e superfície e maior número de massa, foi necessário utilizar uma suspensão de TiO_2/PVA otimizada pelo grupo de estudo para o processo adsorptivo em leito fixo, já que esta conseguiu alcançar massa de 3 $mg.cm^{-2}$ com aderência superior a 95%. Portanto, oito monolitos foram recobertos com massa nominal de 3 $mg.cm^{-2}$, obtendo cerca de 4,2 g no leito (0,53 g em média cada). A adsorção em coluna contínua teve duração de 1920 minutos e foi feita bombeando, em fluxo contínuo ascendente com vazão mínima da bomba (3 $mL.min^{-1}$), uma solução de RB5 (*Reactive Black 5*) com pH 4 e concentração inicial igual a 25 $mg.L^{-1}$. Por último, analisou-se parâmetros da curva de ruptura, tais quais: tempo de ruptura e exaustão (iguais à 100 e 1500 minutos, respectivamente); volume total de efluente (5760 mL); a capacidade de adsorção (17,28 $mg.g^{-1}$); e o percentual de remoção global (50,20%). O resultado para o tempo de exaustão foi satisfatório, pois indicou um elevado tempo em que a coluna estava removendo o corante.

Palavras-chave: Aditivos, dióxido de titânio, latão, *washcoating*.

ABSTRACT

Adsorption is a surface phenomenon in which there is the accumulation of the fluid solute (adsorbate) on the solid surface (adsorbent). It is a technique widely used in the removal of contaminants present in effluents, and for this, it is advantageous that the adsorbent is an insoluble solid, porous and with a large surface area. In this sense, the various possibilities of adsorbent formulations for this process are enhanced by combining them with a structured support, which increases its surface area and decreases its pressure drop. In this context, studies about the preparation of suspensions containing adsorbent solids, the construction of structured supports and the treatment of these substrates are essential. In this context, the present work aimed to study the adhesion of titanium dioxide (TiO_2) on brass metallic substrates and to apply them in fixed bed adsorption. Initially, the substrates (by constructing brass monoliths calcined for 8 hours at 500 °C) and suspensions (by dissolving 10% TiO_2 in 100% water and 90-10% water-ethanol solvents) were prepared. These monoliths were coated with these suspensions by the washcoating technique. Subsequently, the adhesion of TiO_2 on the substrates was studied, using as variables the type of suspension (water or water-ethanol as solvent); the amount of mass deposited (1 or 3 mg.cm^{-2}) and the equipment used to eliminate the excess mass (centrifuge or blower). The results indicated that the best conditions to achieve good adhesion (88% in average) were the coatings with nominal mass of 1 mg.cm^{-2} , by suspension with only water as solvent and elimination of excess mass made with centrifuge. For the coatings with nominal mass of 3 mg.cm^{-2} , all the results were below 50%, and only the best condition of the study of 1 mg.cm^{-2} was able to achieve the desired final mass. Therefore, seeking to obtain better adhesion between solid and surface and higher mass number, it was necessary to use a TiO_2/PVA suspension optimized by the study group for the fixed-bed adsorptive process, since it was able to reach mass of 3 mg.cm^{-2} with adhesion higher than 95%. Therefore, eight monoliths were coated with nominal mass of 3 mg.cm^{-2} , obtaining about 4.2 g in the bed (0.53 g on average each). The continuous column adsorption lasted 1920 minutes and was done by pumping, in continuous upward flow with minimum pump flow rate (3 mL.min^{-1}), a solution of RB5 (Reactive Black 5) with pH 4 and initial concentration equal to 25 mg.L^{-1} . Finally, parameters of the breakthrough curve were analyzed, such as: breakthrough and exhaustion time (equal to 100 and 1500 minutes, respectively); total effluent volume (5760 mL); adsorption capacity (17.28 mg.g^{-1}); and overall removal percentage (50.20%). The result for the exhaustion time was satisfactory because it indicated a high time that the column was removing the dye.

Keywords: Additives, titanium dioxide, brass, washcoating.

LISTA DE SÍMBOLOS

		Unidades
$\%_{aderência}$	Percentual de aderência	%
m_i	Massa inicial	g
m_f	Massa final	g
m_{TiO_2}	Massa total de TiO_2	mg
V_{ef}	Volume de efluente	mL
Q	Vazão volumétrica	$mL \cdot min^{-1}$
t_e	Tempo de exaustão	min
t_r	Tempo de ruptura	min
W_t	Massa total de RB5 na coluna	mg
C_0	Concentração inicial	$mg \cdot L^{-1}$
C	Concentração final	$mg \cdot L^{-1}$
q_t	Massa total de RB5 adsorvida	mg
q_e	Capacidade de adsorção da coluna	$mg \cdot g^{-1}$
m	Massa total de adsorvente	g
C_e	Concentração de corante na coluna não adsorvida	$mg \cdot L^{-1}$
$E_{\%}$	Rendimento da adsorção	%

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fórmula estrutural do corante Reactive Black 5	18
Figura 2 – Máquina utilizada para construção dos canais do monólito	27
Figura 3 – Monolito de latão	28
Figura 4 – Máquina de <i>washcoating</i>	30
Figura 5 – Esquema do teste de aderência com sistema fechado e fluxo em reciclo	31
Figura 6 – Esquema da coluna de leito fixo utilizada para a adsorção do corante RB5	32
Figura 7 – Ganho de massa <i>versus</i> recobrimento para revestimento de 1 mg.cm ⁻²	36
Figura 8 – Ganho de massa <i>versus</i> recobrimento para revestimento de 3 mg.cm ⁻²	37
Figura 9 – Resultados dos percentuais médios da aderência de TiO ₂ em monolitos de latão para diferentes massas e suspensões	38
Figura 10 – Ganho de massa versus recobrimento para monolitos recobertos com 3 mg.cm ⁻² pela suspensão contendo TiO ₂ e PVA	40
Figura 11 – Curva de ruptura da remoção do corante RB5 utilizando adsorção em leito fixo contínuo e adsorvente estruturado	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características do sólido TiO ₂ Millenium G5	28
Tabela 2 – Métodos de recobrimento estudados	29
Tabela 3 – Resultados para o ganho de massa e desvio padrão médio	35
Tabela 4 – Resultados dos parâmetros analisados no estudo adsortivo	42

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIT	Associação Brasileira da Indústria Têxtil
Al_2O_3	Trióxido de alumínio
CeO_2	Dióxido de cério
DEQ	Departamento de Engenharia Química
MgO	Óxido de magnésio
PVA	<i>Polyvinyl alcohol</i>
RB5	<i>Reactive Black 5</i>
TiO_2	Dióxido de titânio
Zn	Zinco
ZnO	Óxido de zinco
ZrO_2	Dióxido de zircônio
μRAIQ	Laboratório de Microrreatores Aplicados à Indústria Química

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	13
2.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1	A INDÚSTRIA TÊXTIL	16
2.1.1	Corantes	16
2.1.1.1	Corantes Têxteis	17
2.1.2	Tratamento de Efluentes Têxteis	17
2.2	FENÔMENO DE ADSORÇÃO	19
2.2.1	Adsorção em Leito Fixo	20
2.2.2	Adsorventes	21
2.2.2.1	Carvão Ativado	21
2.2.2.2	Zeólitas	21
2.2.2.3	Silica Gel	22
2.2.2.4	Alumina	22
2.2.2.5	Óxidos Metálicos	22
2.2.2.5.1	<i>Dióxido de Titânio</i>	23
2.2.3	Geometria dos Adsorventes	23
2.2.3.1	Sistemas Estruturados para Adsorção	24
2.2.3.1.1	<i>Monolitos</i>	24
2.3.	RECOBRIMENTO POR TÉCNICA <i>WASHCOATING</i>	25
2.3.1	Solventes e Aditivos	26
3.	METODOLOGIA	27
3.1	CONSTRUÇÃO DOS SISTEMAS ESTRUTURADOS (MONOLITOS DE LATÃO)	27
3.2	PREPARAÇÃO DAS SUSPENSÕES DE TIO_2	28
3.3	RECOBRIMENTO POR IMERSÃO	29
3.4	ESTUDO DA ADERÊNCIA DE SUSPENSÕES DE TIO_2 EM MONOLITOS DE LATÃO	30
3.5	ESTUDO ADSORTIVO EM LEITO FIXO	31
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1	RECOBRIMENTO POR <i>WASHCOATING</i>	34
4.1.1	Efeitos do Uso de Aditivo e Natureza da Eliminação do Excesso	34

4.1.2	Efeitos da Quantidade de Massa Depositada	36
4.2	ESTUDO DA ADERÊNCIA DE SUSPENSÕES DE TIO ₂ EM	37
	MONOLITOS DE LATÃO	
4.3	ESTUDO ADSORTIVO EM LEITO FIXO	40
5.	CONCLUSÃO	42
6.	REFERÊNCIAS	43
7.	APÊNDICES	54

1. INTRODUÇÃO

Em virtude da evolução demográfica das últimas décadas, os problemas ambientais, diretamente ligados ao avanço industrial, têm causado danos que podem ser irreversíveis à qualidade do solo, do ar e da água. No setor fabril, a indústria têxtil desempenha um papel fundamental para a economia global. No entanto, seu efluente é considerado um dos mais poluentes de todos, devido às várias composições em que podem ser encontrados, o que faz com que sua descontaminação seja muito complexa e economicamente desfavorável. Diante dessa problemática, a adsorção é um dos métodos alternativos mais utilizados na remoção de contaminantes presentes em efluentes (OLIVEIRA; COELHO; MELO, 2018).

A adsorção é um fenômeno que ocorre, em uma superfície sólida (adsorvente), mediante o acúmulo de um soluto em uma fase fluida (adsorvato). Esse processo possibilita a separação desses componentes, já que as substâncias adsorvidas se concentram sobre a superfície externa do sólido (RUTHVEN, 1984). Dentre os principais fatores que influenciam o processo de adsorção, a escolha do adsorvente é decisiva, já que a capacidade adsorvente e a quantidade de contaminantes que será adsorvida dependem dele. Geralmente, é necessário que o adsorvente seja um sólido insolúvel, poroso e com uma grande área superficial, visto que a adsorção é um fenômeno de superfície. Os adsorventes podem ser encontrados em forma de pó, pellets ou estruturas (NASCIMENTO et al., 2014)

Os sistemas estruturados, muito utilizados como catalisadores automotivos, são estruturas tridimensionais com poros ou canais que possuem grandes áreas superficiais e baixa perda de carga. Eles podem ser encontrados nas formas de catalisadores, reatores ou suportes estruturados. Os suportes estruturados, mais usualmente utilizados, podem ser classificados em estruturas do tipo espumas, monolitos, entre outras. Os monólitos, por sua vez, objetos de estudo deste trabalho, podem ser cerâmicos, poliméricos ou metálicos, e têm características principais a baixa perda de carga e boa transferência de massa e calor comparado a outros adsorventes como pellets (BEZERRA, 2015; REZAEI, WEBLEY, 2010).

Apesar de todos os tipos de sistemas estruturados apresentarem essas características, há uma preferência pela escolha de monólitos como adsorventes ao invés de estruturas laminadas (devido ao seu difícil processo de fabricação) e espumas cerâmicas (argumenta-se que sua alta porosidade pode não ser adequada para apresentar a mesma atividade volumétrica que teria um leito compactado de pellets). Geralmente, pode-se definir dois tipos de suportes estruturados: os quais o substrato atua como adsorvente ou catalisador; e os quais o substrato é inerte, sendo

necessário a impregnação de uma certa quantidade de adsorventes ou catalisadores (REZAEI, WEBLEY, 2009; REZAEI, WEBLEY, 2010).

Uma das técnicas mais simples de se depositar um sólido (adsorvente ou catalisador) na matriz monolítica é a técnica de imersão, também conhecida como *washcoating* ou *dip-coating*. Essa técnica basicamente se resume a: imergir e emergir o substrato numa suspensão contendo o sólido desejado, seguido da remoção do excesso deste sólido, por último, evaporação do solvente (ALMEIDA et al., 2010).

O principal desafio ao se utilizar a técnica de *dip-coating* é obter a quantidade de massa adequada com uma camada homogênea e uma boa aderência na superfície do substrato. A boa aderência pode ser alcançada mediante modificações no substrato, através da rugosidade, compatibilidade do substrato-sólido, uso de primer, entre outros, e/ou na suspensão, mediante o tamanho de partículas, porcentagem e tipo de sólido, adição de solvente e aditivos, entre outros) (BELZUNCE et al., 2019).

A natureza química e o aspecto físico da superfície dos substratos influenciam parâmetros relevantes do processo de impregnação de sólidos (adsorventes ou catalisadores). Uma delas é a tensão superficial da suspensão. Baixas tensões superficiais das suspensões implicam numa melhor molhabilidade do substrato, e consequentemente um melhor recobrimento. Por outro lado, uma elevada tensão superficial pode levar à formação de capas mais espessas (KONG et al., 2017; ZHANG et al., 2023).

Além disso, essa característica leva a formação de capas com grandes crateras ou cascas de baixa adesão no recobrimento quando o solvente é eliminado por aquecimento de forma abrupta, por exemplo. Por outro lado, a tensão superficial depende das energias de superfície, tanto do sólido como do líquido, e, por conseguinte, da natureza da superfície e aditivos da suspensão. Usualmente, os álcoois são os mais utilizados como aditivos nas suspensões ().

Mediante o exposto, o presente trabalho tem como objetivo geral estudar a aderência de TiO_2 em monolitos metálicos de latão para aplicação em adsorção de leito fixo. Como objetivos específicos, têm-se:

- Construir sistemas estruturados (monólitos de latão);
- Preparar suspensões de TiO_2 -água com 10% de sólidos e de TiO_2 -água-etanol com 10% de sólidos e 10% de etanol;
- Recobrir monólitos de latão, com TiO_2 , pelo método *washcoating*, com massas nominais de $1mg.cm^{-2}$ e $3mg.cm^{-2}$;
- Observar a influência da metodologia na etapa de eliminação do excesso de sólido sobre os monólitos: centrífuga e soprador;

- Estudar a influência da massa depositada sobre o monólito na aderência;
- Aplicação dos monólitos recobertos com TiO_2 numa coluna de adsorção para remoção de corante.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste tópico são apresentados alguns aspectos da indústria têxtil, sua importância econômica e seu efluente, focando em corantes e na complexidade de sua degradação. Além disso, é discutido maneiras de tratar o efluente têxtil com processos adsorтивos utilizando um sistema estruturado em forma de monólito metálico recoberto por uma suspensão catalítica.

2.1 A INDÚSTRIA TÊXTIL

Sabe-se que o ramo têxtil é um setor de crescimento notável e que o Brasil é um dos maiores produtores do mundo. Em 2021, o faturamento da cadeia têxtil e de confecção foi de aproximadamente R\$ 190 bilhões, tendo um aumento de 20% em relação ao ano anterior, o que mostra a grande relevância do setor em território nacional (ABIT, 2022).

Segundo a Associação Brasileira de Indústria Têxtil e Confecção (ABIT), o setor têxtil no Brasil comprehende a segunda maior geração de empregos da indústria de transformação, sendo superado apenas pela indústria alimentícia. Ademais, o fluxo produtivo da cadeia têxtil pode ser divido em etapas a seco (fiação tecelagem e malharia), e na etapa de beneficiamento, efetuado nas lavanderias (CAVALCANTI, 2022).

Entretanto, existe um grande problema no processo industrial das indústrias têxteis, pois há um consumo exorbitante de água, principalmente na etapa de beneficiamento, na qual ela é usada de modo direto nos processos de lavagem, tingimento e amaciamento, e de modo indireto para realizar aquecimento ou resfriamento nos processos (PIZATO et al., 2017; QUEIROZ et al., 2019).

Além disso, ao final da produção têxtil, há a geração de efluentes com uma forte coloração devido ao uso de corantes no processo de tingimento. A resistência aos tratamentos convencionais (flocação, coagulação, filtração e decantação) desses compostos químicos, causam problemas ambientais ao serem descartados nos corpos hídricos. A exemplo, a redução da penetração de luz solar, o que consequentemente dificulta o processo de fotossíntese da flora e fauna aquática (INAGAKI et al., 2015; PIZATO et al., 2017).

2.1.1 Corantes

Corantes são substâncias químicas, obtidas a partir de fontes naturais ou sintéticas, de origem orgânica ou inorgânica, que fornecem cor a um determinado substrato após sua fixação. Possuem dois grupos característicos em sua estrutura: o grupo cromóforo (nitro, nitroso, azo, arilmetano e carbonila), responsável por conferir cor ao substrato, e o grupo funcional, ao qual se ligam às fibras do tecido. O grupo cromóforo promove a cor através da deslocalização de

elétrons por sistemas conjugados de ligações duplas e simples de suas moléculas insaturadas. Essas moléculas contêm geralmente conjuntos de anéis aromáticos ligados entre si por grupos cromóforos (ZANONI, YAMANAKA, 2016).

2.1.1.1 Corantes Têxteis

Como a demanda do processo produtivo têxtil é muito grande e diversa, há a necessidade da produção de corantes com características que promovam boa fixação da coloração dos tecidos, oferecendo grande resistência aos agentes que causam o esmaecimento e dificultando a posterior degradação desses corantes. Os corantes presentes em efluente têxtil são conhecidos por serem tóxicos, recalcitrantes, carcinogênicos e mutagênicos, além de inibirem a fotossíntese e modificar a DBO e oxigênio dissolvido dos corpos hídricos (SHAH, 2014; ZANONI, YAMANAKA, 2016).

A classificação dos corantes têxteis pode ser dada de duas maneiras: de acordo com sua estrutura química (os corantes azo, antraquinona, ftalocianina e triarilmetano) e pelo método que ele é aplicado à fibra. Esse último é dividido em reativos, diretos, azoicos, à tina, catiônicos, ácidos, pré-metalizados, dispersos e corantes à cuba. Dentre eles, os mais utilizados no ramo têxtil são os azoicos, presente em cerca de 70% dos corantes têxteis. Sendo assim, estudos acerca do tratamento desses efluentes tem tomado grande foco da comunidade científica (JAAFARZADEH et al., 2018; ZANONI, YAMAKA, 2016; ZHENG et al., 2021).

2.1.2 Tratamento de Efluentes Têxteis

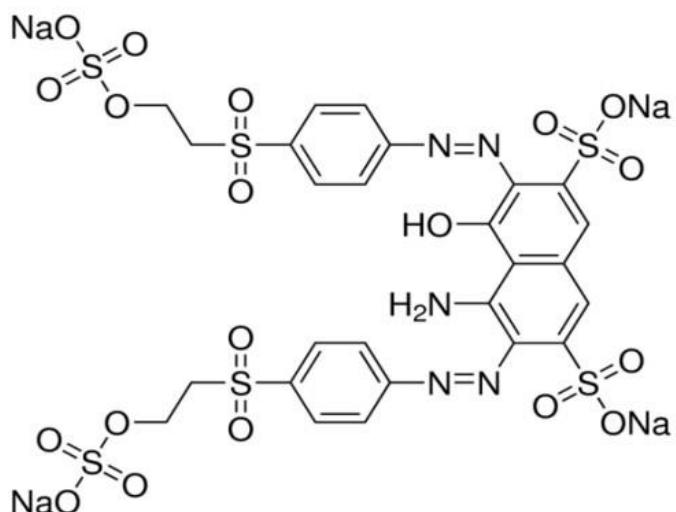
Geralmente, o setor industrial utiliza processos físicos como coagulação/flocação, decantação e filtração para tratar seus efluentes. No entanto, a remoção de corantes têxteis sintéticos, estes com grande estabilidade química, é ineficaz se feita por tratamentos de águas residuais convencionais, pois há apenas uma mudança de fase dos compostos com esses processos. Outro método bastante utilizado é o tratamento biológico, porém há uma grande dificuldade com essa técnica, devido à complexidade característica do efluente e uma falta de mão de obra e área industrial para a implementação destes (FORGACS et al., 2014).

Nunes (2019) relata em sua pesquisa que o efluente têxtil, apresenta pH extremamente alcalino e alta condutividade. Também aponta a presença de metais (ferro, níquel e cromo), alguns ânions (cloreto, nitrato e sulfato) e uma alta carga orgânica, que está atrelada aos muitos compostos adicionados no processo de fabricação dos tecidos. Dentre estes, estão corantes com grandes cadeias carbônicas, soda cáustica, surfactantes, sequestrantes, pigmentos, amido e

fixadores. Esses compostos são altamente complexos e prejudiciais aos corpos hídricos e, por isso, é necessário o tratamento desse efluente para poder ser descartado.

Entre esses corantes, está o corante Reactive Black 5, ou RB5, classificado como um azocorante por apresentar dois grupos azo (C-N=N-C) em sua estrutura como pode ser vista na Figura 1. Sua fórmula molecular é C₂₅H₂₁N₅Na₄O₁₉S₆ e ele é bastante usado na indústria têxtil, acarretando despejo frequente dele nos corpos hídricos sem um tratamento adequado (BUENO et al., 2016).

Figura 1 – Fórmula estrutural do corante Reactive Black 5.



Fonte: Bueno et al. (2016).

Diante dessa problemática, o investimento em tecnologia de remoção e degradação desses corantes é altamente estudado. Como exemplo, pode ser citada a pesquisa acerca da degradação do RB5 utilizando um fotorreator estruturado de malhas de latão feita por Silva (2021). Nela, há uma impregnação linear do catalisador e uma alta adsorção do corante. Além disso, foi testada a eficiência da fotocatálise na degradação do corante RB5 para casos em que há ausência de radiação solar, o que prova que esse método pode ser usado em períodos chuvosos ou noturno.

Vale mencionar também a remoção de corantes têxteis aniónicos através de adsorção feita por Oliveira (2016). Aqui, utilizaram-se adsorventes de nanomateriais de grafite, sintetizando-se óxido de grafeno a partir de óxido de grafeno reduzido, para remover Drimarem Azul Marinho, Vermelho Direto 80, Chrysophenine e Eosina Amarela.

2.2 FENÔMENO DE ADSORÇÃO

Compreende-se por adsorção a operação de transferência de massa que estuda a habilidade que determinados sólidos (adsorventes) têm de concentrar algumas substâncias existentes em fluidos (adsorvato) em sua superfície. Uma vez que os componentes adsorvidos se concentram sobre a superfície externa, quanto maior essa superfície externa por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção. Por isso, normalmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (RUTHVEN, 1984).

Os processos de separação por adsorção são baseados em três mecanismos diferentes: o mecanismo estérico, o mecanismo de equilíbrio e o mecanismo cinético. O mecanismo estérico é baseado no caso de os poros do adsorvente possuírem dimensões características, as quais irão permitir ou não a entrada de determinadas moléculas. O mecanismo de equilíbrio analisa as habilidades dos diferentes adsorventes de interagir com as diferentes espécies de adsorvatos, que são adsorvidos preferencialmente a outros compostos. Para o mecanismo cinético, tem-se como base as diferentes difusividades das diversas espécies nos poros adsorventes (NASCIMENTO et al., 2014).

Na adsorção, o recobrimento de uma superfície é quantificado através do grau de recobrimento, isto é, o quociente entre o número de sítios de adsorção ocupados pelo número de sítios de adsorção disponíveis. O grau de recobrimento ainda pode ser calculado a partir do volume de fluido adsorvido dividido pelo volume de adsorvato que corresponde ao recobrimento completo da amostra por uma camada molecular do fluido. Além disso, outras variáveis como pH do meio reacional, temperatura do sistema e afinidade entre adsorvato e adsorvente, estão diretamente ligadas ao processo de adsorção. A adsorção pode ocorrer de duas maneiras. São elas: a fisissorção e a quimissorção (ATKINS et al., 2006; NASCIMENTO et al., 2014).

A adsorção física, ou fisissorção, ocorre quando a interação entre as moléculas do adsorvato e adsorvente são maiores que as do adsorvato e o fluido no qual ele está presente. Além disso, há um equilíbrio entre as moléculas do fluido aderidas ao adsorvente e a fase fluida restante. É caracterizada pela ausência de ligações químicas e por interações mediante forças de Van der Waals ou condensação. Devido à pequena elevação de temperatura envolvida na fisissorção, nenhuma ligação é quebrada ou formada, isto é, a variação de entalpia é insuficiente para romper ligações químicas, fazendo com que não haja a modificação na estrutura molecular do adsorvato (FOUST et al., 1982; RUTHVEN, 1984; ATKINS et al., 2006).

O contato entre adsorvente e adsorvato pode ser em batelada, leito fixo contínuo, leito móvel contínuo, leito fluidizado contínuo ou leito pulsado. Dentre esses, os métodos mais funcionais são a adsorção em batelada e leito fixo contínuo, pois os métodos restantes necessitam de uma maior quantidade de adsorvente, o que os fazem ter um custo elevado (PATEL, 2022).

2.2.1 Adsorção em Leito Fixo

No sistema de adsorção em leito fixo, também conhecido como tratamento de coluna, o adsorvato percola continuamente através da coluna com adsorvente em uma determinada taxa de fluxo. O sentido do fluxo pode ser ascendente (tratamento a montante) ou descendente (tratamento a jusante) e várias variáveis podem ser estudadas para otimizar a coluna, tais quais: pH, altura do leito, taxa de fluxo, tamanho da partícula de adsorvente, entre outros (PATEL, 2022).

Dois parâmetros amplamente utilizados para discutir a eficiência da adsorção em leito fixo é o tempo de ruptura (“tempo de quebra”), isto é, o tempo no qual a razão entre concentração final e inicial cresce em função do tempo quase linearmente; e o tempo de exaustão, tempo no qual C/C_0 em função do tempo é constante (BHANGI, RAY, 2020; NASCIMENTO et al., 2014).

Experimentos em batelada são realizados em escala laboratorial para tratar pequenos volumes de efluente, porém, industrialmente, a operação em leito fixo é preferível, pois nesta técnica há maior remoção de contaminantes e maior eficiência de tratamento. Nela à medida que o efluente percola a coluna, a parte do adsorvente em contato com o fluido, ou zona de alimentação, irá saturar, fazendo com que o efluente com concentração menor que a de entrada encontre mais adsorvente no fim da coluna. Sendo assim, o equilíbrio não é atingindo, diferentemente da adsorção em batelada, e o desempenho da coluna é analisado pelo tempo que leva para esta saturar (PATEL, VASHI, 2015; ZHAO, 2017).

Na adsorção de leito fixo, esgotamento do adsorvente e fluxo de alimentação incontrolável das partículas podem ser citadas como as maiores desvantagens deste processo. Normalmente, a viabilidade deste método está intimamente relacionada com a escolha do adsorvente, haja que suas propriedades, são fatores determinantes para uma boa eficiência de remoção (DE FARIA et al., 2021; PATEL, 2022; ZHENG et al., 2016).

2.2.2 Adsorventes

De forma geral, um adsorvente é um sólido que consegue manter em sua superfície moléculas através da ação de forças físicas, no caso da fisissorção, ou forças químicas, no caso da quimissorção (FOUST et al., 1982; NASCIMENTO et al., 2014).

Existem vários tipos de adsorventes, orgânicos ou inorgânicos, e de diferentes estruturas geométricas de superfície utilizados na indústria química. Dentre eles, os mais utilizados, que serão discutidos posteriormente, são os carvões ativos, as zeólicas, sílica gel, alumina e óxidos metálicos (DABROWSKI, 2001).

2.2.2.1 Carvão Ativado

Muitas pesquisas são encontradas utilizando-se carvão ativado como adsorvente na remoção de diferentes contaminantes (TAO et al., 2015; GUPTA et al., 2022; HUSIEN et al., 2022; YADAV et al., 2022; RANINGA et al., 2023; AHMADI et al., 2023; LINGKAI et al., 2023). Ele pode ser obtido a partir de materiais com alto teor de carbono como carvão, madeira, celulose, além de proteínas e gorduras, obtidos em duas etapas fundamentais: carbonização e ativação (NEOLAKA et. al, 2023).

Suas propriedades mais atrativas são: grande área superficial, alta porosidade (com diferentes tamanhos de poros), e uma grande demanda de grupos funcionais oxigenados, como carbonilas, carboxilas, fenóis, entre outras funções orgânicas que melhoram a reatividade superficial do carvão ativo, tornando-o um adsorvente com ótima capacidade adsorptiva (NEOLAKA et. al, 2023).

2.2.2.2 Zeólicas

Zeólicas são uma classe de minerais industriais naturalmente formados (alumino silicatos estruturais) ou sintetizados (peneiras moleculares), cuja principal característica é sua estrutura formada por canais, ou gaiolas, que podem acomodar pequenas moléculas (micro poros) e lhe confere diferentes tipos de seletividade (ALJERF, 2018; GENARO, 2019, GRECCO, 2013).

Na literatura, há vários estudos envolvendo o uso de adsorventes híbridos com zeólicas sintéticas em sua estrutura (ZHANG et al, 2023) e zeólicas naturais tratadas físico-quimicamente (YU et al., 2013). Entretanto, devido à sua superfície microporosa, as zeólicas demonstram limitações para difundir moléculas volumosas, o que traz um interesse maior pelo uso de peneiras moleculares, pois apresentam maior estabilidade térmica e são bons catalisadores (GENARO, 2019; GRECCO, 2013).

2.2.2.3 Silica gel

Os géis de sílica, muito utilizados em aplicações cromatográficas (LOY, 2003) e adsorção de umidade em dessecadores (HOU et al., 2023), são formas amorfas de ácido silícico coloidal parcialmente desidratados, com alto caráter hidrofílico. Consistem em estruturas porosas irregulares (com poros em micro e nano escala) que podem ser encontradas na natureza, geralmente como areia ou quartzo de areia, ou obtidas de outros materiais, além de terem propriedades não tóxicas e não corrosivas (FONSECA et al., 2022; HAIDER et al., 2022).

Muitos estudos, apontam a extração de sílica de arroz como algo promissor (AZAT et al., 2019; HAIDER et al., 2022), porém outro método bastante utilizado para obter-se sílica gel é através da técnica sol-gel (BENVENUTI et al., 2019; SALAMA, ABOU-ZEID, 2021).

2.2.4.4 Alumina

A alumina, ou óxido de alumínio (Al_2O_3), tem propriedades interessantes, como estabilidade mecânica, possibilidade de ser obtida facilmente e baixo custo, que a faz ser um dos materiais cerâmicos inorgânicos mais importantes e extensivamente explorados. Essencialmente, a bauxita é a principal matéria-prima da alumina. No entanto, há um notável crescimento na área de minérios alternativos para sua formação, como alunita, silimanita, andaluzita, cianita, caulim, mica e cinzas volantes. Dentre eles, o caulim é o mais estudado como substituto para bauxita, devido a seu alto teor de alumínio (20 a 40%) (FAWZY et al., 2022).

2.2.2.5 Óxidos Metálicos

Como adsorventes aplicados na remoção de contaminantes de efluentes, os óxidos metálicos abrangem óxido de ferro (Fe_3O_4), óxido de zinco (ZnO), óxido de zircônio (ZrO_2), óxido de magnésio (MgO), óxido de alumina (Al_2O_3) e dióxido de titânio (TiO_2). Contudo, estudos mostram uma incapacidade de remoção de contaminantes orgânicos utilizando óxidos metálicos puros, devido à sua afinidade relativamente baixa com essas moléculas. Nesse sentido, utilizar esses adsorventes modificados ou combinados com outros materiais é uma proposta interessante (AWAD et al. 2020).

Os óxidos TiO_2 , CeO_2 e Al_2O_3 se destacam em aplicações de adsorção e fotocatálise. Dentre eles, o TiO_2 é amplamente aplicado na remoção e degradação de efluentes por ser um material que apresenta grande estabilidade química, alta fotoestabilidade, atividade fotocatalítica e não tóxica, e pode ser obtido facilmente (AWAD et al. 2020; DALPONTE et al., 2016; NAVARRETE, 2019). Ademais, a utilização de TiO_2 para integrar adsorção e

fotocatálise oferece uma alternativa para resolver o problema de regeneração dos adsorventes tradicionais (ZHENG et al., 2016).

2.2.2.5.1 Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio (TiO_2) é um óxido metálico presente em grandes quantidades na crosta terrestre. Atualmente, o TiO_2 está sendo usado para fabricar diversos produtos, desde cosméticos (maquiagem e protetores solares) a dispositivos eletrônicos, como células fotovoltaicas (NAVARRETE, 2019).

O TiO_2 é encontrado na natureza em três formas cristalinas: anatase (tetragonal, densidade de 3,89 g.cm⁻³), rutilo (tetragonal, densidade de 4,25 g.cm⁻³) e broquita (ortorrômbica, densidade de 4,12 g.cm⁻³). Sob aquecimento, a anatase e a broquita se transformam em rutilo, fazendo com que o rutilo seja a forma cristalina mais estável dos três. Apesar da semelhança entre anatase e broquita, este último é pouco aplicado industrialmente, pois não apresenta atividade fotocatalítica significativa, quando usado com luz visível, além de ter uma obtenção de difícil acesso (REBOUCAS et al., 2021).

Estudos relatam três maneiras de se utilizar TiO_2 como catalisador ou adsorvente: suportado nas paredes do reator, em suspensão e imobilizado em uma variedade de substratos inertes. Há um número de pesquisas acerca do uso desse sólido em suspensão abundante, pois este diminui a transferência de massa entre funções orgânicas e radicais hidroxila, tornando sua área superficial maior e mais eficiente. Em contrapartida, o pequeno tamanho do sólido (entre micrômetros e nanômetros) dificulta a recuperação e reuso desse adsorvente, além de trazer a necessidade de retirá-lo do efluente posteriormente, encarecendo o processo de tratamento de águas residuais. Uma solução engenhosa para esse problema, é o uso do revestimento do sólido em um substrato inerte (BORGES et al., 2016; DALPONTE et al., 2016).

2.2.3 Geometria dos Adsorventes

Um dos fatores que mais afetam o desempenho da adsorção é a morfologia do adsorvente, pois ela dita a distribuição dos sítios ativos de adsorção no suporte, além da transferência de massa de soluto para o adsorvente (AMALINA et al., 2022; LIU et al., 2021). Essa geometria pode ser encontrada na forma de pós, pellets ou suportes estruturados.

Comparados a sólidos imobilizados, o uso de adsorventes com geometria na forma de pó e pellets estão sujeitos a vários fenômenos negativos, como maior perda de carga; limitação da transferência de massa e calor; má umectação; e fluxo preferencial. Ademais, dada a complexidade da separação destes adsorventes do meio reacional, muitas vezes por micro ou

nanofiltração, tornando o processo mais oneroso. Neste mesmo sentido, geralmente, em aplicações de operações unitárias de fluxo contínuo, há uma preferência pelo uso sistemas estruturados (DANFÁ, 2022; SANTOS et al. 2021).

2.2.3.1 Sistemas Estruturados para Adsorção

Os sistemas estruturados são estruturas tridimensionais, rígidas, com grandes poros ou canais que possuem uma notável relação entre superfície e volume, permitindo transferências de massa eficientes e pequenas perdas de carga. Esses poros podem ser cobertos com adsorventes, catalisadores, entre outros (KHOUYA, 2019). Os mais utilizados são as espumas metálicas (LI et al., 2022); ou espumas cerâmicas (REN et al. 2023); e os monólitos metálicos (BARBERO et al. 2008); monólitos cerâmicos (SANTOS et al., 2021); ou poliméricos (SOZBIR et al., 2023).

2.2.3.1.1 Monolitos

O monólito é um material tridimensional, poroso, conectado internamente com células abertas, construída em uma única peça. Devido a essas características estruturais únicas, ele é considerado um adsorvente ideal para remoção de metais pesados de águas residuais industriais, além de poderem ser reutilizados. Algumas dessas características são a estrutura porosa de fluxo interno (favorável para uma adsorção altamente eficiente); a integridade estrutural (permite a operação do monólito de maneira simples e sem qualquer poluição secundária); e a excelente estabilidade dimensional e resistência mecânica (XIN, 2022).

Na adsorção, é observada uma eficiência menor nas características de transferência de massa dos monólitos em relação a um leito empacotado convencional. No entanto, esse viés pode ser consertado com o uso de monólitos com diâmetros e espessura dos canais menores (REZAEI, WEBLEY, 2009).

A escolha do tipo de substrato é geralmente direcionada observando suas propriedades térmicas, químicas, mecânicas e fotocatalíticas (MURGOLO et al, 2017; RIBEIRO et al, 2020). Neste trabalho, a escolha do latão (liga metálica de cobre e zinco) foi motivada pelo custo, facilidade de moldagem em diversas geometrias, sua flexibilidade e por apresentar alto ponto de fusão, podendo ser calcinado a altas temperaturas. Após o processo de calcinação é observada a formação óxido de zinco e/ou cobre em sua superfície, que podem também atuar na fotodegradação (CHOU et al. 2017; CHANG et al. 2016).

O latão é uma liga bimetálica composta por cobre e zinco, geralmente nas proporções de 70 e 30%, respectivamente. Ele apresenta propriedades, como maleabilidade; ductibilidade;

resistência mecânica e a corrosão; e condutibilidade, que torna interessante sua utilização em diversas áreas (SILVA, 2022).

Como suporte estruturado, a alta maleabilidade do latão faz com que ele seja uma liga que apresente grandes vantagens para estudos adsortivos e catalíticos. Seu alto ponto de fusão ($> 900^{\circ}\text{C}$) e o percentual de zinco presente em sua estrutura (cerca de 30%) são cruciais para seu uso como substrato, pois permite que ele seja calcinado a altas temperaturas (YUAN et al., 2013). Portanto, a calcinação do latão a 500°C promove a rugosidade de sua superfície, já que sua temperatura de fusão é $419,5^{\circ}\text{C}$, e oxidação do Zn presente em sua estrutura (YUAN et al., 2013). Esse ZnO está presente na forma de nano fios, que se aderem ao sólido da suspensão, melhorando a impregnação do sólido à estrutura (CHOU et al., 2017).

2.3 RECOBRIMENTO POR TÉCNICA WASHCOATING

Na literatura, o recobrimento por imersão (*washcoating*) é relatado como a maneira mais fácil e rápida de obter catalisadores ou adsorventes estruturais. Esse tipo de técnica se resume a um material estruturado ou substrato, a camada de catalisador e a interface entre eles. A preparação desses catalisadores requer técnicas especiais (SILVA, 2022).

Nesse processo, o substrato é verticalmente imerso na suspensão e depois retirado, fazendo-se necessário uma velocidade constante. Após a imersão e emersão, haverá a deposição do sólido no substrato. Em seguida, é necessário fazer uma drenagem, utilizando uma centrífuga, por exemplo, e por último, uma evaporação (VALÉRIO, 2016).

Como é esperado uma grande quantidade de sítios ativos retidos na superfície do substrato, é desejável a maior relação massa/área que possa ser obtida, de forma homogênea, no *washcoating*. Também é importante que esse recobrimento seja otimizado para haver alta aderência entre sólido e substrato, uma vez que aplicações utilizando o sólido impregnado e fluxo contínuo (adsorção de leito fixo, por exemplo) pode promover a perda de massa, afetando o desenvolvimento da reação, além de inibir o reuso do substrato (BARBERO et al., 2008; IBANEZ et al., 2021).

Existem também algumas variáveis que interferem no processo de recobrimento por imersão de estruturas metálicas, a quais podem ser citadas: a estabilidade da suspensão, o procedimento do revestimento e as variáveis de resultado (viscosidade da suspensão, aditivos utilizados, tamanho e forma dos canais da estrutura, eliminação do excesso de massa e secagem) (ECHAVE et al., 2014; ALMEIDA, 2010).

Sendo assim, os aditivos em geral possuem a característica de maximizar a estabilidade da suspensão, seja evitando a sedimentação das partículas ou aglomeração. A exemplos dos

polímeros sintéticos ou naturais (PVA, quitosana, carboximetilcelulose), surfactantes (Tween 20 e o Triton X-100), eletrólitos (sulfato de sódio), entre outros (LIU et al., 2001; ATHANASIOU et al., 2014; NOBREGA, AMORIM, 2015; HAK et al., 2018; VUKSIC et al., 2019).

2.3.1 Solventes e Aditivos

Em uma suspensão, os aditivos controlam sua dispersão coloidal e estabilidade. As variáveis que determinam a estabilidade da suspensão são a magnitude de várias forças intermoleculares, como browniana, Van der Waals, eletrostática, estérica e hidrodinâmica (CHU et al., 2007). Como aditivo, o álcool polivinílico (PVA), molécula hidrofílica e não tóxica, traz para a suspensão dispersão coloidal com alta fluidez (LIANG et al., 2017).

Os solventes contribuem com muitas propriedades essenciais para os sistemas de recobrimento, podendo melhorar as características da superfície recoberta. Na literatura, o solvente mais empregado na preparação de suspensões é a água. Entretanto, as pontes de hidrogênio em um sistema tendo água como único solvente, podem causar a floculação dos pós finos, aglomerando-os mais facilmente em comparação com um sistema não aquoso (FENG, DOGAN, 2000).

O álcool etílico (fórmula C_2H_6O ; peso molecular 46 g.mol^{-1}), também conhecido como etanol, é um dos compostos orgânicos mais conhecidos. Devido ao pequeno tamanho de sua cadeia alquila e à formação de ligações de hidrogênio em sua estrutura, o etanol é uma molécula polar e extremamente solúvel em água. Além disso, é muito utilizado com solvente ou co-solvente em suspensões (ATKINS, 2011; DANFÁ et al., 2022).

Neste sentido, o etanol traz para a suspensão uma maior dispersão das partículas, que tendem a se aglomerar, aumentando sua viscosidade. Isso pode gerar um efeito positivo na aderência (DANFÁ et al., 2022); ou negativo (ECHAVE et al., 2014). Para melhor otimização do processo de recobrimento, além das características da suspensão, deve-se escolher boas matrizes para a impregnação. Neste trabalho, o material utilizado para construção dos substratos, foi o latão.

3. METODOLOGIA

Nesta seção será apresentada a metodologia para preparo de suspensões contendo TiO₂ e a construção, lavagem e recobrimento dos monolitos de latão. Além disso, mostrará como foi realizado o teste de aderência da camada de TiO₂ na superfície dos monolitos e, posteriormente, um estudo de caso com adsorção para remoção de corante. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Micro Reatores Aplicados à Indústria Química (μRAIQ), localizado no Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

3.1 CONSTRUÇÃO DOS SISTEMAS ESTRUTURADOS (MONOLITOS DE LATÃO)

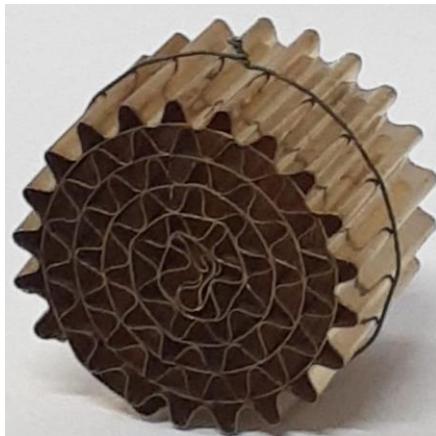
Os monólitos foram construídos com uma altura de 1,5 cm e um diâmetro de aproximadamente 2,5 cm. Após cortar as lâminas de latão, elas foram lavadas com água destilada e detergente neutro Extran 10% e secadas rapidamente com um jato de ar. Os canais da lâmina ondulada foram feitos com o auxílio de uma máquina de construção própria, mostrada na Figura 2. Em seguida, uma lâmina lisa e outra ondulada foram enroladas (a lâmina ondulada na parte exterior) e amarradas com um fio de kanthal, como mostrado na Figura 3.

Figura 2 – Máquina utilizada para construção dos canais do monólito.



Fonte: Silva (2021).

Figura 3 – Monolito de latão.



Fonte: A Autora (2023).

Tendo sido construídos, os monólitos foram imersos em álcool etílico PA e submetidos a um banho ultrassônico por 10 minutos, a fim de se retirar a carga orgânica do latão como discutido por Chou et al. (2017). Após 10 minutos no ultrassom, os monólitos foram secos com um jato de ar e inseridos em um bêquer contendo ácido clorídrico (1 molar) por 20 segundos, a fim de eliminar-se possíveis óxidos da superfície do latão, sendo lavados com água destilada após esse tempo. Por último, os monólitos foram imersos mais uma vez em álcool etílico PA, para retirada dos resquícios de água presentes no latão, secados com ar comprimido e colocados para calcinar em um forno mufla por 8 horas a uma temperatura de 500 °C em uma rampa de aquecimento de 10 °C por minuto.

3.2 PREPARAÇÃO DAS SUSPENSÕES DE TiO_2

Para o recobrimento dos monólitos, foi preparada uma suspensão contendo 10% em massa de TiO_2 Millenium G5. As características texturais deste sólido estão presentes na Tabela 1. Foi analisado o uso de aditivo orgânico e, para isso, preparou-se 200 g de cada suspensão, uma contendo água e outra água-ethanol como solvente.

Tabela 1 – Características do sólido TiO_2 Millenium G5.

BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	238
Volume de poros ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,34
Tamanho de poros (\AA)	49
Tamanho de partículas	$D_{90} = 2,6 \mu\text{m}$; $D_{4,3} = 1,6 \mu\text{m}$

Fonte: Almeida (2010).

Onde, D_{90} – 90% das partículas são menores que este valor; e $D_{4,3}$ – volume médio.

Para preparação da suspensão sem adição de etanol, prosseguiu-se da seguinte maneira: pesou-se, com uma balança analítica, 20 g de TiO_2 e 180 g de água destilada. Essa massa de água destilada precisou ter o pH corrigido para aproximadamente 4, isso foi feito com o auxílio de um pHmetro de bancada e ácido nítrico 0,5 molar. O TiO_2 foi adicionado lentamente à água destilada acidificada, utilizando-se de um agitador magnético para melhor homogeneizar a suspensão. A dissolução do sólido foi intercalada com banhos ultrassônicos de 15 minutos para deixar as partículas bem dispersas. Ao término da mistura, corrigiu-se o pH para 4, novamente com ácido nítrico, e deixou-se a suspensão durante 24 horas no agitador magnético com uma velocidade de aproximadamente 400 RPM.

A suspensão contendo álcool etílico como aditivo auxiliar constituiu-se de 10% em massa de TiO_2 e 10% em volume de etanol. Para seu preparo, pesou-se 20 g de TiO_2 , que foram dissolvidos em 162 g de água (90%) da mesma maneira que a anterior citada. Após completa dissolução do sólido, adicionou-se gota a gota 18 g de álcool etílico PA (10%). Por fim, corrigiu-se seu pH para 4 e deixou-a em agitador magnético por 24 horas a uma velocidade de aproximadamente 400 RPM.

3.3 RECOBRIMENTO POR IMERSÃO

Os monólitos de latão foram recobertos usando a técnica de *washcoating* de recobrimentos sucessivos, a partir da imersão e emersão do monólito a uma velocidade constante de $3 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$. Com o objetivo de retirar-se o excesso de massa de sólido do monólito, foram analisadas duas formas diferentes, uma utilizando uma centrífuga e outra utilizando um soprador. Para obter-se uma reproduzibilidade dos resultados, o estudo foi feito em triplicata. Os monólitos foram recobertos de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2 – Métodos de recobrimentos estudados.

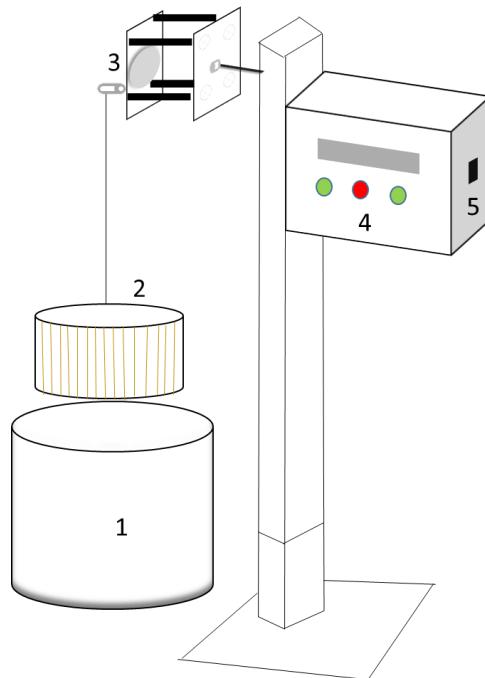
Quantidade de massa depositada	Tipo de recobrimento			
	TiO_2 com etanol	TiO_2 com etanol	TiO_2 sem etanol	TiO_2 sem etanol
1 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$	M1; M2; M3	M4; M5; M6	M7; M8; M9	M10; M11; M12
3 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$	M13; M14; M15	M16; M17; M18	M19; M20; M21	M22; M23; M24

Fonte: A Autora (2023).

Inicialmente, pesaram-se os monólitos (com os fios de kanthal) para poder-se calcular o ganho de massa ao final do procedimento. Em seguida, programou-se a máquina de

washcoating de construção artesanal (vide Figura 4) nas posições inicial e final pertinentes, além de configurar a velocidade para 3 cm.min⁻¹.

Figura 4 – Máquina de *washcoating*. 1- Suspensão de TiO₂; 2- Monólito de latão; 3- Motor; 4- Controlador; 5- Botão liga/desliga.



Fonte: A Autora (2023).

Tendo recoberto os monólitos, eles foram submetidos a centrífuga com velocidade de 4000 RPM ou soprador a temperatura de 70°C para eliminação do excesso de massa de sólido. Em seguida, os monólitos foram colocados para secar em uma estufa por 15 minutos a temperatura de 150 °C e, após isso, pesados e submetidos ao mesmo procedimento até que a massa desejada fosse atingida.

Ao atingir-se a massa requerida de 178,5 ou 535,5 mg (cerca de 1 ou 3 mg por cm²), os monólitos foram deixados no forno mufla por 90 minutos com uma temperatura de 150 °C. Por último, eles foram pesados, calculando-se o ganho de massa final.

3.4 ESTUDO DA ADERÊNCIA DE SUSPENSÕES DE TIO₂ EM MONÓLITOS DE LATÃO

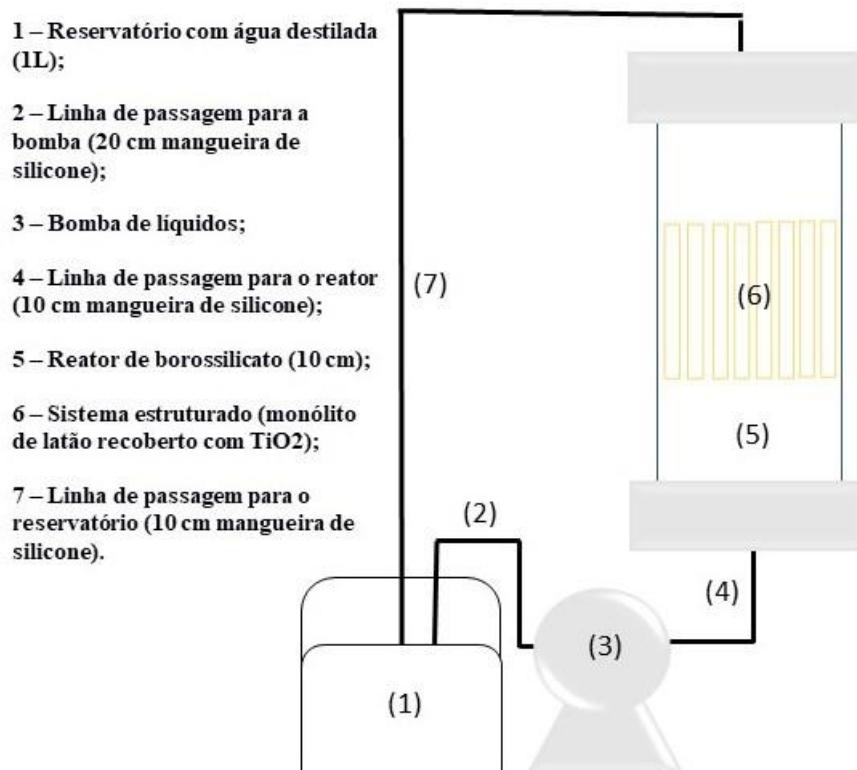
Os testes de aderência foram realizados em um reator de borossilicato 10 e 2,5 cm de altura e diâmetro, respectivamente, durante 24 horas. O reator estava conectado a uma

bomba de líquidos (vide Figura 5), com passagem de água destilada em reciclo, utilizando-se vazão máxima (20 L.h^{-1}). Ao final das 24 horas, o monólito foi retirado e colocado em estufa para secar por 90 minutos a uma temperatura de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Após resfriado em temperatura ambiente, ele foi pesado e calculou-se a porcentagem de adesão através da Equação 1.

$$\%_{aderência} = 100\% * \left[1 - \frac{(m_i - m_f)}{m_{TiO_2}} \right] \quad (1)$$

Onde m_i é a massa do monólito recoberto com TiO_2 antes do teste de aderência, m_f é a massa do monólito após o teste e m_{TiO_2} é a massa total de TiO_2 depositada sobre o monólito.

Figura 5 – Esquema do teste de aderência com sistema fechado e fluxo em reciclo.



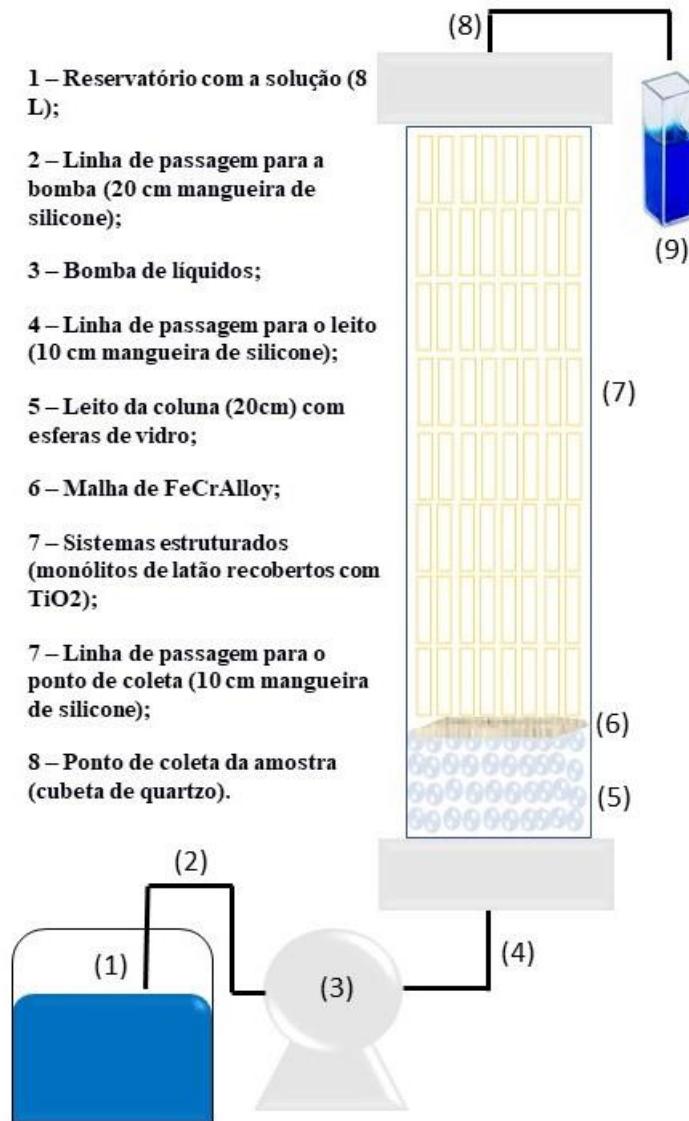
Fonte: A Autora (2023).

3.5 ESTUDO ADSORTIVO EM LEITO FIXO

Os estudos adsorptivos em leito fixo foram realizados em uma coluna de borossilicato com diâmetro interno de 2,5 cm e altura de 20 cm, acoplada a uma bomba peristáltica. Nela, colocou-se 8 monólitos (cada um com aproximadamente 0,53 g de TiO_2 , totalizando 4,2 g de adsorvente), e os espaços vazios foram recheados com esferas de vidro. O diagrama

esquemático da coluna de leito fixo utilizada para a adsorção do corante RB5 pode ser vista na Figura 6.

Figura 6 – Esquema da coluna de leito fixo utilizada para a adsorção do corante RB5.



Fonte: A Autora (2023).

Conforme apresentado na Figura 6, a solução de corante (8 L) foi bombeada em fluxo ascendente, com vazão mínima da bomba peristáltica ($3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) (BHANGI, RAY, 2020), e a coleta das amostras foi feita no topo da coluna em todos os ensaios (DE FARÍAS et al., 2021). Todos os experimentos foram conduzidos em temperatura ambiente (25°C), utilizando pH 4 (SANTOS et al., 2020) e concentração inicial igual a $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

A coleta das amostras ocorreu em tempos pré-estabelecidos até completar-se 32 horas (1920 min) de processo. Na primeira e segunda hora, colheu-se amostras de 5 em 5 e 10 em 10 minutos, respectivamente. Posteriormente, tomaram-se amostras de 30 em 30 minutos até

completar-se 12 horas de estudo. Por último, em tempos aleatórios, retirou-se mais seis amostras.

Ao término do processo, parâmetros de adsorção em leito fixo foram analisados, tais quais volume total de efluente; massa total de RB5 alimentada no leito e adsorvida; capacidade de adsorção da coluna; concentração de corante não adsorvido deixado na coluna; e rendimento da remoção. Os cálculos foram feitos baseados nas equações no trabalho de Bhangi e Ray (2020).

Sendo assim, o volume total de efluente (mL) pôde ser calculado através da Equação 2

$$V_{ef} = Q \times t_{tot} \quad (2)$$

O cálculo da massa total de corante alimentada no leito pôde ser obtido através da Equação 3.

$$W_t = \frac{V_{ef}}{1000} C_0 \quad (3)$$

A massa total de RB5 adsorvida (q_t), em mg, foi obtida integrando a área sob a curva de ruptura, como exposto na Equação 4.

$$q_t = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{tot}} (C_0 - C_t) dt \quad (4)$$

A capacidade de adsorção da coluna ao final da reação foi determinada a partir da Equação 5.

$$q_e = \frac{q_t}{m} \quad (5)$$

A concentração de corante deixado na coluna que não foi adsorvida pelo leito é calculada pela Equação 6.

$$C_e = \left(\frac{W_t - q_t}{V_{ef}} \right) 100 \quad (6)$$

Por fim, através da Equação 7, pôde-se determinar o percentual de remoção total do RB5.

$$E\% = \frac{q_t}{W_t} \times 100 \quad (7)$$

Onde Q é a vazão volumétrica ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$); t_{tot} é o tempo total de fluxo (min); C_0 e C_t ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) são as concentrações de entrada e saída do leito, respectivamente; e m (g) é a quantidade de TiO_2 depositada no substrato.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item são apresentados os resultados obtidos de ganho de massa a cada recobrimento por imersão. Ainda é mostrada e discutida a influência que o tipo de suspensão, quantidade e eliminação do excedente de massa tem sobre a aderência destas pastas no sistema estruturado. Por último, para efeitos de um estudo de caso, oito monolitos recobertos com TiO₂ foram utilizados como leito adsortivo para a remoção do corante RB5.

4.1 RECOBRIMENTO POR WASHCOATING

Foi estudada a influência do recobrimento conforme a natureza da suspensão utilizada, analisando a quantidade de massa depositada por *coating*. Os resultados para média de massa depositada por recobrimento da triplicata estudada estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Resultados para o ganho de massa e desvio padrão médio.

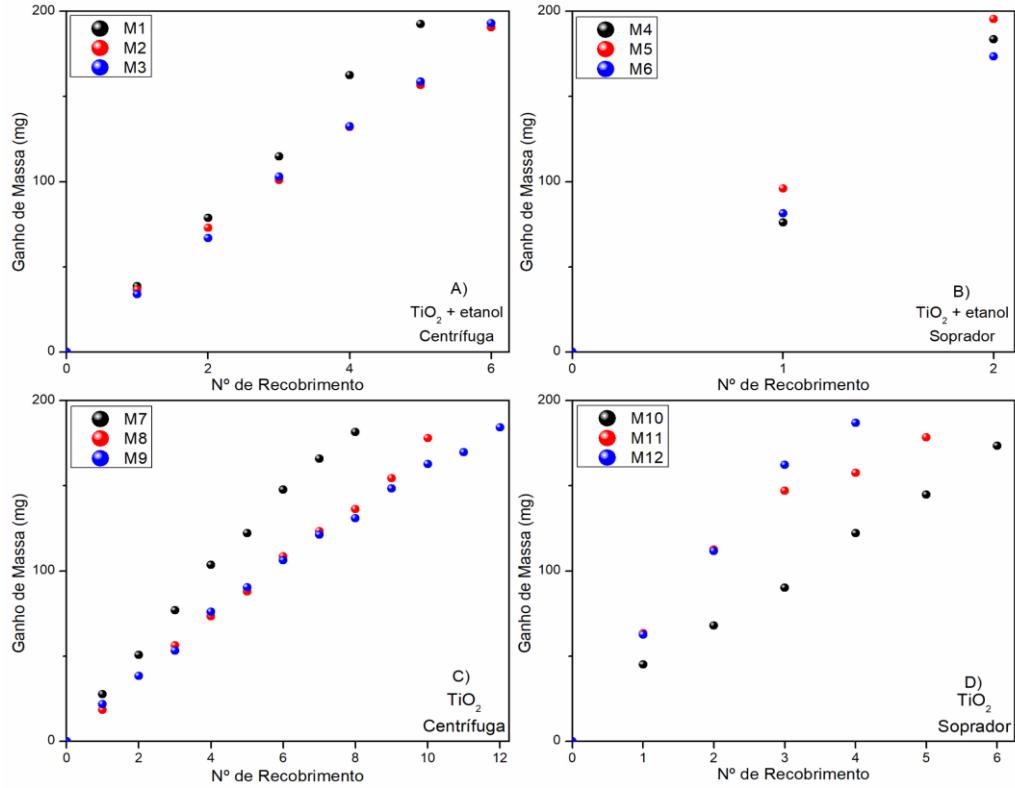
Monólitos	Média de ganho de massa por <i>coating</i> (mg)
M1, M2 e M3	33,91
M4, M5 e M6	92,08
M7, M8 e M9	17,32
M10, M11 e M12	34,34
M13, M14 e M15	26,47
M16, M17 e M18	20,22
M19, M20 e M21	35,90
M22, M23 e M24	28,21

Fonte: A Autora (2023).

4.1.1 Efeitos do Uso de Aditivo e Natureza da Eliminação do Excesso

Foi realizado um estudo utilizando duas diferentes suspensões de sólidos de TiO₂. Na Figura 7 estão apresentados o decorrer do recobrimento para 1mg.cm⁻² de suspensão de TiO₂ utilizando água (Figura 7A) e água adicionado de 10% de álcool etílico (Figura 7B) como solventes.

Figura 7 – Ganho de massa *versus* recobrimento para revestimento de 1 mg.cm⁻². A): Monólitos 1, 2 e 3; B): Monólitos 4, 5 e 6; C): Monólitos 7, 8 e 9; D): Monólitos 10, 11 e 12.



Fonte: A Autora (2023).

Pode-se observar que os monólitos recobertos com TiO_2 pela suspensão contendo álcool, independentemente do método de eliminação do excesso, necessitam de uma quantidade menor de recobrimentos para alcançar a massa desejada, ganhando em média 33,91 e 92,08 mg por recobrimento, com o uso da centrífuga e soprador, respectivamente. Tal fato pode estar relacionado com a adição de etanol na suspensão, uma vez que esse aditivo traz um aumento da viscosidade devido à formação de pontes de hidrogênio entre sólido-água-álcool, e consequentemente da massa-específica depositada (ECHAVE et al., 2014).

A caracterização espectroscópica das estruturas moleculares da água e do álcool explicam esse comportamento. A água líquida consiste em uma rede tridimensional com quatro ligações de hidrogênio. Entretanto, moléculas de etanol (álcool alifático), que diferem em relação à água em sua rede estrutural, formam apenas duas pontes de hidrogênio. No caso de um solvente que contém uma mistura água/álcool, as moléculas de álcool têm uma preferência por se ligar sua hidroxila ao hidrogênio da água, o que "reforça" sua estrutura (LEBRETTE et al., 2004).

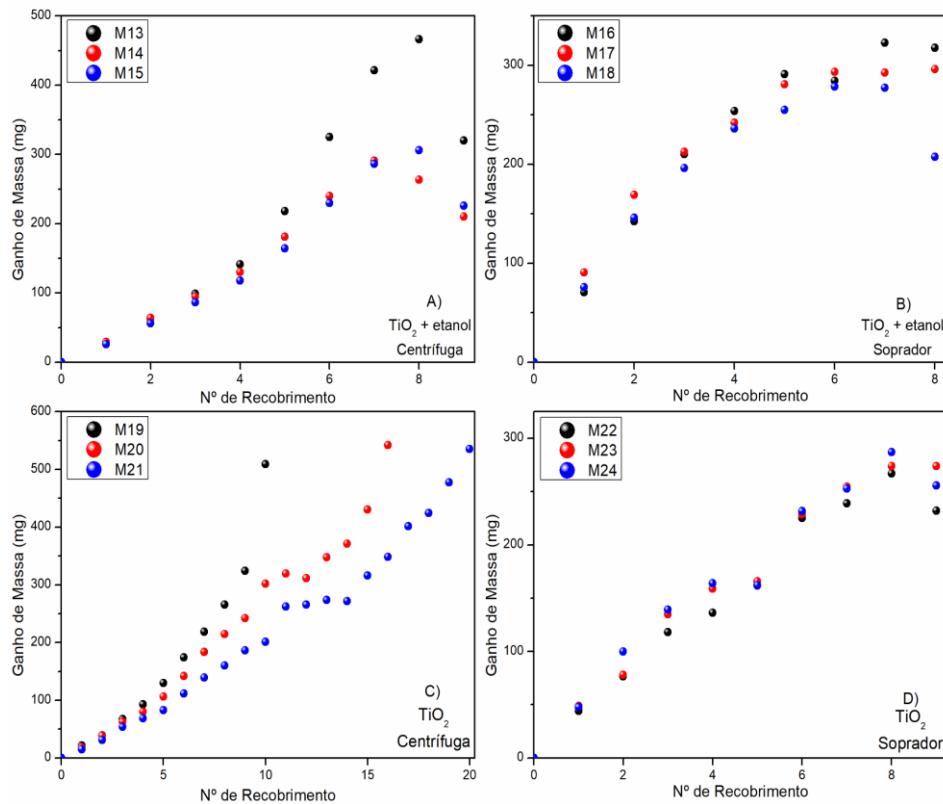
Em contrapartida, se compararmos o uso da centrífuga e soprador na remoção de TiO_2 , nota-se que o soprador requer menor número de recobrimentos. Isto pode estar relacionado com

remoção do excesso de suspensão com a secagem simultânea do solvente (ALMEIDA et al., 2010). Nota-se também que o controle dos ganhos de massa nesse método é prejudicado, como pode ser observado a dispersão dos pontos nas Figuras 7B e 7D.

4.1.2. Efeitos da Quantidade de Massa Depositada

A fim de investigar melhor o comportamento das suspensões utilizadas no recobrimento, tendo em vista que a espessura da camada interfere negativa e significativamente na aderência do sólido sobre o substrato (BARBERO et al., 2008; BELZUNCE et al., 2019), foi proposto triplicar a espessura da camada de TiO_2 , fazendo recobrimentos com deposição de 3 mg.cm^{-2} , analisando as mesmas variáveis que o estudo anterior. Os resultados alcançados para esse estudo estão na Figura 8.

Figura 8 – Ganho de massa versus recobrimento para revestimento de 3 mg.cm^{-2} . A): Monólitos 13, 14 e 15; B): Monólitos 16, 17 e 18; C): Monólitos 19, 20 e 21; D): Monólitos 22, 23 e 24.



Fonte: A Autora (2023).

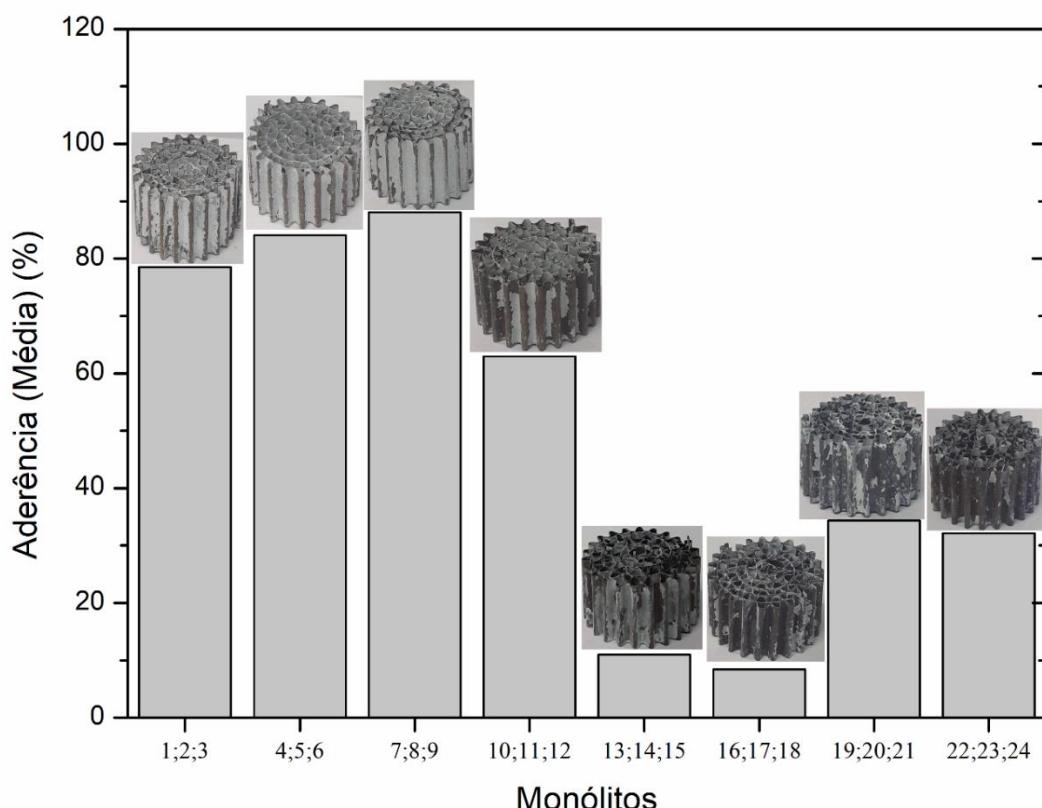
Um comportamento similar à condição de 1 mg.cm^{-2} foi observado, em que menos recobrimentos foram necessários para a suspensão com etanol. Em todas as quatro condições experimentais, o ganho de massa é gradativo e praticamente linear. No entanto, a média de

ganho por recobrimento para os estudos feitos com 3 mg.cm^{-2} não corroborou com os resultados anteriores de 1 mg.cm^{-2} (vide Tabela 5). Isso se explica pelo fato de que apenas os substratos recobertos por suspensão sem etanol e uso de centrífuga (Figura 2C) atingiram a massa desejada. Os demais, alcançaram um platô de ganho, no qual depois, partes das camadas descascavam, expondo a superfície do substrato e dificultando a adesão da suspensão nos recobrimentos subsequentes, diminuindo a quantidade de massa depositada.

4.2 ESTUDO DA ADERÊNCIA DE SUSPENSÕES DE TiO_2 EM MONOLITOS DE LATÃO

A Figura 9 apresenta os resultados da aderência média para os 4 tipos de condições mostrados na Tabela 3. Os monolitos apresentados dentro da Figura 9 foram fotografos após os testes de aderência. Desta forma, é possível observar que a cor mais clara no monolito é referente à massa de TiO_2 remanescente, enquanto a mais escura é a superfície do substrato latão.

Figura 9 – Resultados dos percentuais médios da aderência de TiO_2 em monolitos de latão para diferentes massas e suspensões.



Fonte: A Autora (2023).

Para massa nominal de 1mg.cm^{-2} , uma boa aderência foi alcançada utilizando as condições da suspensão de TiO_2 sem uso de aditivo e utilizando centrífuga (cerca de 88%). Este fato pode estar relacionado com a menor viscosidade da suspensão e um recobrimento homogêneo entre cada deposição, haja visto que o recobrimento com esse tipo de suspensão tem como características o depósito de finas camadas e por conseguinte menor heterogeneidade e formação de crateras.

Ao comparar o uso da centrífuga e do soprador para eliminação de excesso, foi observado que com soprador apenas o recobrimento de 1 mg de TiO_2 pela suspensão com adição de álcool obteve bons resultados, o que é consequência de seu menor número de recobrimentos (Figura 7B), uma vez que o fluxo do soprador faz com que pedaços de massa se desprenda com o aumento do número de camadas de revestimentos e dificulta sua aderência na próxima imersão.

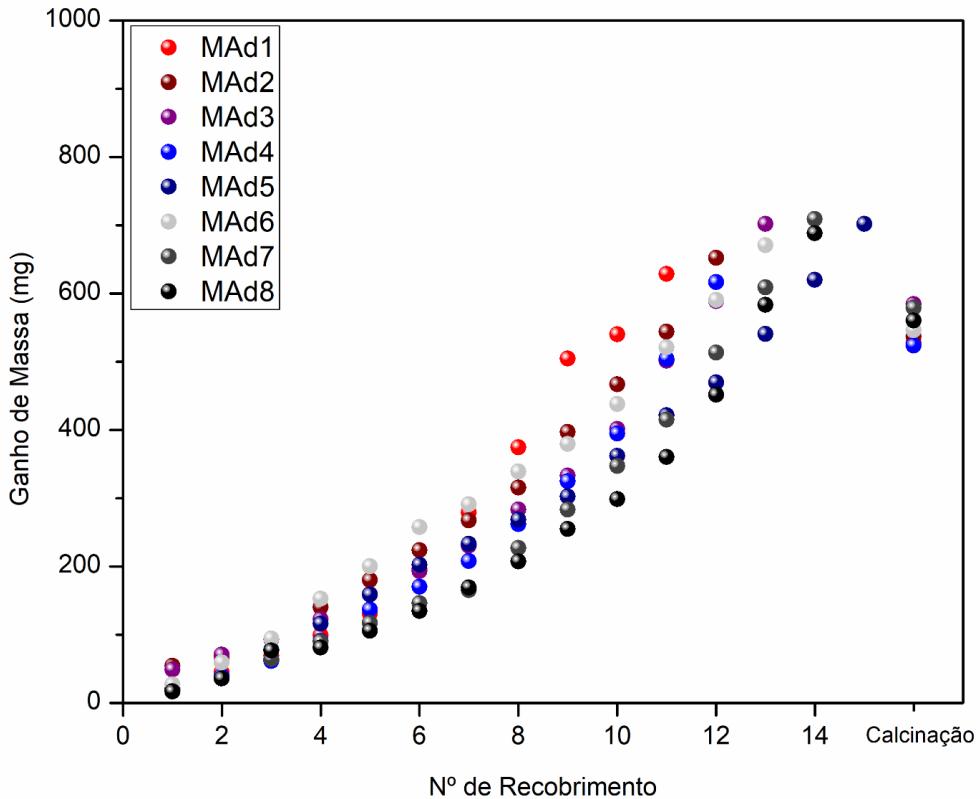
Todos os substratos revestidos com 3 mg de TiO_2 tiveram aderência menor que 50%. Isso ocorre, porque quanto maior a massa presente, maior será a espessura da camada, resultando em um recobrimento menos homogêneo, com mais defeitos que provocam a instabilidade nas camadas e eventual desmoronamento do recobrimento (BARBERO et al., 2008; BELZUNCE et al., 2019). Essa instabilidade torna o recobrimento indesejável para aplicações futuras, como na remoção de contaminantes, na qual são necessárias grandes quantidades de massa depositada (PATEL, 2019). Além disso, foi observado que a maioria da massa remanescente após o teste de aderência é composta por pedaços que se desprendem facilmente.

O fato da baixa aderência para a maioria dos recobrimentos pode ser atribuído ao grande tamanho da partícula de TiO_2 utilizado, na ordem de $3\text{ }\mu\text{m}$. Diversos autores mostram que o quanto maior o tamanho da partícula, menor é sua adesão ao substrato, e que esta seja a variável mais importante sobre as características de um recobrimento (AGRAFIOTIS e TSETSEKOU, 2000; SILVA et al., 2022; ZAMARO et al., 2005).

Além disso, apesar do substrato ter sido submetido a uma calcinação para gerar rugosidade em sua superfície, através da formação de óxidos de zinco e cobre, outro fator que pode ter contribuído para baixa aderência é a compatibilidade entre o sólido depositado (TiO_2) e substrato latão (ZnO e CuO) (AVILA et al., 2005). Este fato corrobora com a pesquisa realizada por ROCHA et al. (2019), eles evidenciaram que natureza do substrato tem um papel crucial sobre a aderência. No estudo, eles apontaram que o uso de suspensão com aditivo contendo 30% de Al_2O_3 depositada sobre substrato metálico de mesma natureza alcançou uma aderência de 90% devido à baixa compatibilidade destes óxidos.

Pensando-se em uma eventual aplicação para colunas de adsorção com monolitos, no qual requer uma quantidade substancial de absorvente e boa aderência, foi utilizando uma suspensão previamente otimizada pelo grupo de pesquisa (SILVA et al., 2022), contendo álcool polivinílico (PVA). Desta forma, foi possível recobrir os monolitos com massa nominal de 3 mg.cm^{-2} . Os resultados dos monolitos utilizados para a coluna de adsorção estão apresentados na Figura 10.

Figura 10 – Ganho de massa versus recobrimento para monolitos recobertos com 3 mg.cm^{-2} pela suspensão contendo TiO_2 e PVA.



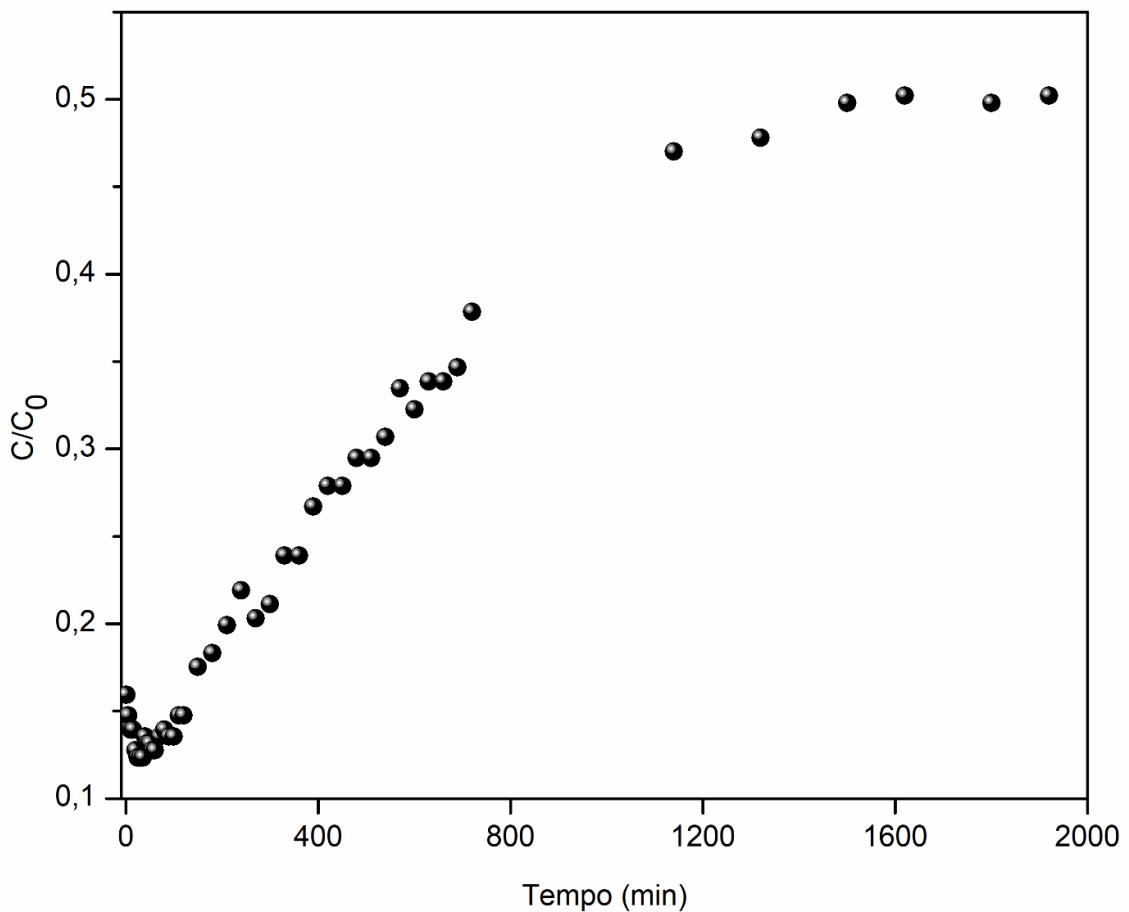
Fonte: A Autora (2023).

Ao comparar o gráfico do ganho de massa de 3 mg.cm^{-2} (Figura 10) em função do número de recobrimentos utilizando a suspensão de TiO_2 contendo PVA com a suspensão de TiO_2 (Figura 8C), observa-se a necessidade de mais recobrimentos para atingir a massa desejada. Como já comentado anteriormente, este fato está relacionado com uma suspensão de menor viscosidade, que leva a formação de camadas de TiO_2 mais homogêneas e melhor aderidas sobre o substrato (ECHAVERE et al., 2014).

4.3 ESTUDO ADSORTIVO EM LEITO FIXO

Na adsorção em leito fixo, a curva de ruptura é fundamental para entender o funcionamento do leito e a resposta dinâmica do processo (CARDONA et al., 2023). A Figura 11 exibe a cinética de adsorção, também conhecida como curva de ruptura, de uma coluna com adsorvente estruturado, ou seja, um gráfico da razão entre concentração de saída e entrada em função do tempo do processo (1920 minutos).

Figura 11 – Curva de ruptura da remoção do corante RB5 utilizando adsorção em leito fixo contínuo e adsorvente estruturado.



A Autora (2023).

A Figura 11 mostra que não houve saturação máxima ($C/C_0 = 1$) da coluna, o que pode ser atribuído à presença de taxas de adsorção lentas ao longo do leito, devido à grande quantidade de massa de adsorvente, fato que requer um tempo maior para a coluna atingir saturação máxima.

A ruptura ($t_r = 100\text{min}$) ocorreu com $C/C_0 = 0,13$ e a exaustão do leito ($t_e = 1500\text{ min}$) com $C/C_0 = 0,5$. Os tempos de ruptura e exaustão foram extremamente elevados o que denota

um resultado satisfatório, pois maiores tempos de ruptura implicam em uma maior duração do adsorvato sendo removido com capacidade máxima da coluna; e maiores tempos de exaustão implicam em maior duração do leito em funcionamento (MARSH, RODRÍGUEZ, 2006).

A Tabela 4 expõe os resultados obtidos para os parâmetros calculados através das Equações 2-7, mostrando capacidade adsorptiva de $17,28 \text{ mg.g}^{-1}$ (equivalente a 50,20% de remoção).

Tabela 4 – Resultados dos parâmetros analisados no estudo adsorptivo para remoção do RB5.

V_{ef} (mL)	W_t (mg)	q_t (mg)	q_e (mg.g $^{-1}$)	C_e (mg.L $^{-1}$)	$E\%$ (%)
5769,00	144,58	72,58	17,28	1,25	50,20

Fonte: A Autora (2023).

De modo geral, os resultados apontados foram satisfatórios. Castro et al. (2021), usando uma coluna com características similares, de 1,5 cm de diâmetro por 20 cm de altura com bioassorvente, obtiveram capacidade máxima adsorptiva em torno de 16 mg.g^{-1} .

5. CONCLUSÃO

O presente trabalho propôs um estudo da aderência de suspensões de TiO₂ em monólitos de latão para posterior aplicação como adsorvente em um leito fixo contínuo. Foi observado que a aderência está diretamente relacionada com a quantidade de massa final de TiO₂ depositada sobre o substrato. No mesmo sentido, para o tipo de eliminação do excesso, a centrífuga se mostrou mais eficiente sobre o parâmetro aderência, devido ao maior controle dos filmes depositados. Por outro lado, a adição de álcool etílico à suspensão não melhorou a aderência do TiO₂ sobre o substrato latão.

No intuito de uma aplicabilidade para os monolitos de TiO₂ em uma coluna adsorptiva de leito fixo, uma suspensão contendo TiO₂ e PVA foi utilizada para recobrir monolitos com área superficial de 178,5 cm² de forma homogênea e com boa aderência, com massa nominal de 3 mg.cm⁻², perfazendo um total de 4,2g de TiO₂ para 8 monolitos. Os resultados para o estudo adsorptivo em leito fixo contínuo foram analisados pela curva de ruptura que apresentou tempo de ruptura igual a 100 minutos e tempo de exaustão igual a 1500 minutos (equivalente a C/C₀ = 0,5), o que denota a não saturação máxima do leito. Além disso, a coluna apresentou capacidade adsorptiva de 17,28 mg.g⁻¹, o que equivale a um percentual de remoção de 50,20%.

REFERÊNCIAS

ABIT. Indústria têxtil e de confecção faturou R\$ 194 bilhões em 2021. Abit: 2022. Disponível em: <<https://www.abit.org.br/noticias/industria-textil-e-de-confeccao-faturou-r-194-bilhoes-em-2021>>. Acesso em: 08 de agosto de 2022.

AGRAFIOTIS, C.; TSETSEKOU, A. The effect of powder characteristics on washcoat quality. Part II: Zirconia, titania washcoats - multilayered structures. Journal of the European Ceramic Society, V. 20, P. 825-834, 2000.

AHMADI, R.; ARJMAND, O.; TEHRANI, N. H. M. H.; GHORBANI, A.; RASHIDI, A.; MEHDI D. ESRAFILI, M. D.; HAMYALI, H. Anthracite based activated carbon impregnated with HMTA as an effectiveness adsorbent could significantly uptake gasoline vapors. Ecotoxicology and Environmental Safety, Volume 254, 114698, ISSN 0147-6513, 2023.

ALJERF, L. High-efficiency extraction of bromocresol purple dye and heavy metals as chromium from industrial effluent by adsorption onto a modified surface of zeolite: Kinetics and equilibrium study. Journal of Environmental Management, Volume 225, Pages 120-132, ISSN 0301-4797, 2018.

ALMEIDA, L. C.; ECHAVE, F.J.; SANZ, O.; CENTENO, M.A.; ODRIEZOLA, J. A.; MONTES, M. Washcoating of metallic monoliths and microchannelreactors. Studies in Surface Science and Catalysis, v. 175, p. 15-25, 2010.

AMALINA, F.; RAZAK, A. S. A.; KRISHNAN, S.; ZULARISAM, A. W.; NASRULLAH, M. The effects of chemical modification on adsorbent performance on water and wastewater treatment - A review. Bioresource Technology Reports, V. 20, 101259, ISSN 2589-014X, 2022.

ATHANASIOU, A.; MITSIONIS, A.; VAIMAKIS, T.; POMONIS, P.; PETRAKIS, D.; LOUKATZIKOU, L.; TODOROVA, N.; TRAPALIS, C.; LADAS, S. A novel route for the production of TiO₂ photocatalysts with low energy gap, via Triton-X and oleic acid surfactants. Applied Surface Science, v. 319, n., p. 143-150, 2014.

ATKINS, P.; JONES, L.; Princípios de Química, questionando a vida moderna e o meio ambiente. 5^a Ed, Bookman Companhia Ed., p.762-763, 2011.

ATKINS, P.; PAULA, J. Physical chemistry. Oxford [etc.]: Oxford University Press, v.2, 8 ed., p.176-195, 2006.

AVILA, P.; MONTES, M.; MIRÓ, E. E. **Monolithic reactors for environmental applications: A review on preparation technologies.** Chemical Engineering Journal, V. 109, Issues 1–3, P. 11-36, 2005.

AWAD, A. M.; JALAB, R.; BENAMOR, A.; NASSER, M. S.; BA-ABBAD, M. M.; EL-NASS, M.; MOHAMMAD, A. W. **Adsorption of organic pollutants by nanomaterial-based adsorbents: An overview.** Journal of Molecular Liquids, Volume 301, 112335, ISSN 0167-7322, 2020.

AZAT, S.; KOROBENYK, A.V.; MOUSTAKAS, K.; INGLEZAKIS, V.J. **Sustainable production of pure silica from rice husk waste in Kazakhstan.** Journal of Cleaner Production, Volume 217, Pages 352-359, ISSN 0959-6526, 2019.

BARBERO, B. P.; ALMEIDA, L. C.; SANZ, O.; MORALES, M. R.; CADUS, L. E.; MONTES, M. **Washcoating of metallic monoliths with a MnCu catalyst for catalytic combustion of volatile organic compounds.** Chemical Engineering Journal. V. 139, Issue 2, p. 430-435, 2008.

BENVENUTI, J.; FISCH, A.; DOS SANTOS, J. H. Z.; GUTTERRES, M. **Silica-based adsorbent material with grape bagasse encapsulated by the sol-gel method for the adsorption of Basic Blue 41 dye.** Journal of Environmental Chemical Engineering, Volume 7, Issue 5, 103342, ISSN 2213-3437, 2019.

BELZUNCE, P. S.; CADÚS, L. E.; DURÁN, F. G. **Obtaining stable suspensions for washcoating in microchannels: Study of the variables involved and their effects on the catalyst.** Chemical Engineering and Processing - Process Intensification, Volume 146, 107666, ISSN 0255-2701, 2019.

BEZERRA, Victor Vital Leão. **Síntese de Fischer-Tropsch sobre catalisadores convencionais e estruturado para obtenção de combustíveis líquidos.** Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

BHANGI, B. K.; RAY, S. K. **Nano silver chloride and alginate incorporated composite copolymer adsorbent for adsorption of a synthetic dye from water in a fixed bed column and its photocatalytic reduction.** International Journal of Biological Macromolecules, V. 144, P. 801-812, ISSN 0141-8130, 2020.

BORGES, S. S.; XAVIER, L. P. S.; SILVA, A. C.; AQUINO, S. F. **Imobilização de dióxido de titânio em diferentes materiais suporte para o emprego em fotocatálise heterogênea.** Quimica Nova, v. 39, n. 7, p. 836-844, 2016.

BUENO, F.; KUPSKI, L.; BRAUN, L.; MANENTI, D. R.; BORBA, F. H. **Aplicação do Processo Foto-Fenton na Degradação do Corante Reactive Black 5.** In: Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, 7, 2016, Campina Grande, PB. Resumo expandido. PB: IBEAS. p 1-10, 2016.

CARDONA, Y.; KORILI, S. A.; GIL, A. **Use of response surface methodology to optimize triclosan adsorption on alumina pillared clays in a fixed-bed column for applications in solid-phase extraction.** Applied Clay Science, Volume 235, 106879, ISSN 0169-1317, 2023.

CASTRO, M. C.; ALVES, E. S.; SAQUETI, B. H. F.; MONTANHER, S. F. **Uso do azul de metileno para investigar a capacidade adsorptiva da biomassa.** Investigação, Sociedade e Desenvolvimento, [S. l.], v. 10, n. 14, pág. e215101422034, 2021.

CAVALCANTI, A.M.; SANTOS, G.F. **A indústria têxtil no Brasil: uma análise da importância da competitividade frente ao contexto mundial.** Exacta.20(3), 706-726, 2022.

CHANG, Y. C.; LIN, P. S.; LIU, F. K.; GUO, J. Y.; CHEN, C. M. **One-step and single source synthesis of Cu-doped ZnO nanowires on flexible brass foil for highly efficient field emission and photocatalytic applications.** Journal of Alloys and Compounds, v. 688, p. 242-251, 2016.

CHOU, C.M.; CHANG, Y.C.; LIN, P.S.; LIU, F.K. **Growth of Cu-doped ZnO nanowires or ZnO-CuO nanowires on the same brass foil with high performance photocatalytic activity and stability.** V. 201, P. 18-25, ISSN 0254-0584, 2017.

CHU, W.; YANG, J.; LIU, T.; TIU, C.; GUO, J. **The effects of pH, molecular weight and degree of hydrolysis of poly(vinyl alcohol) on slot die coating of PVA suspensions of TiO₂ and SiO₂.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 302, Issues 1–3, Pages 1-10, ISSN 0927-7757, 2007.

DABROWSKI, A. **Adsorption — from theory to practice.** Advances in Colloid and Interface Science, Vol 93, Issues 1–3, Pages 135-224, 2001.

DALPONTE, I.; MATHIAS, A. L.; JORGE, R. M. M.; WEINSCHUTZ, R. **Degradação fotocatalítica de tartrazina com TiO₂ imobilizado em esferas de alginato.** Química Nova, v. 39, n. 10, p. 1165-1169, 2016.

DANFÁ S.; OLIVEIRA C.; SANTOS R.; MARTINS R. C.; QUINA M. M. J.; GOMES J. **Development of TiO₂-Based Photocatalyst Supported on Ceramic Materials for Oxidation of Organic Pollutants in Liquid Phase.** Applied Sciences, 12(15):7941, 2022.

DE FARIAS, M. B.; SPAOLONZI, M. P.; SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. **Fixed-bed adsorption of bisphenol A onto organoclay: Characterisation, mathematical modelling and theoretical calculation of DFT-based chemical descriptors.** Journal of Environmental Chemical Engineering, V. 9, Issue 5, 106103, ISSN 2213-3437, 2021.

ECHAVE F.J.; SANZ O.; MONTES, M. **Washcoating of microchannel reactors with PdZnO catalyst for methanol steam reforming.** Applied Catalysis A: General, V. 474, P. 159-167, 2014.

FAWZY, M. M.; SALEM, H. M.; ORABI, A. H.; IBRAHIM, S. S. **Preparation of gamma alumina nanoparticles from kaolinitic sandstone and their application as a selective adsorbent for REEs from liquid waste.** Hydrometallurgy, Volume 213, 105940, ISSN 0304-386X, 2022.

FENG, J.; DONGAN, F. **Effects of Solvent Mixtures on Dispersion of Lanthanum-Modified Lead Zirconate Titanate Tape Casting Slurries.** Journal of the American Ceramic Society, V. 83, Issue 7, p. 1681-1686, 2004.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. **Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review.** Environment International, Volume 30, Issue 7, Pages 953-971, ISSN 0160-4120, 2004.

FONSECA, R. L. M.; SAMPAIO, D.; MAYRINK, T. F.; ALCAMAND, H. A.; PALHARES, H. G.; NUNES, E. H. M.; HOUWARD, M. **Influence of the alcoholic solvent and gelation temperature on the structural and water vapor adsorption properties of silica adsorbents synthesized by sol-gel method without catalyst.** Microporous and Mesoporous Materials, Volume 342, 112114, ISSN 1387-1811, 2022.

FOUST, S. A.; WENZEL, A; CLUMP, W. C.; MAUS, L.; ANDERSEM, B. L. **Princípios das Operações Unitárias.** 2^a Edição, LTC - Livros Técnicos e Científicos, Editora AS, RJ, 1982.

GENNARO, B. **Surface modification of zeolites for environmental applications.** Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials, 57–85, 2019.

GRECCO, S. T. F.; RANGEL, M. C.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. **Zeólitas hierarquicamente estruturadas.** Quim. Nova, Volume 36, nº 1, Páginas 131-142, 2013.

GUPTA, S. A.; VISHESH, Y.; SARVSHRESTHA, N.; BHARDWAJ, A. S.; KUMAR, P. A.; TOPARE, N. S.; RAUT-JADHAV, S.; BOKIL, S. A.; KHAN, A. **Adsorption isotherm studies of Methylene blue using activated carbon of waste fruit peel as an adsorbent.** Materials Today: Proceedings, Volume 57, Part 4, Pages 1500-1508, ISSN 2214-7853, 2022.

HAIDER, J. B.; HAQUE, Md. I.; HOQUE, M.; HOSSEN, Md. M.; MOTTAKIN, M.; KHALEQUE, Md. A.; JOHIR, M. A. H.; ZHOU, J. L.; AHMED, M. B.; ZARGAR, M. **Efficient extraction of silica from openly burned rice husk ash as adsorbent for dye removal.** Journal of Cleaner Production, Volume 380, Part 2, 135121, ISSN 0959-6526, 2022.

HAK, C. R. C.; FATANAH D. N. E.; ABDULLAH, Y.; SULAIMAN, Y. M. **O efeito dos surfactantes na estabilidade e qualidade da suspensão aquosa de TiO₂.** Jornal Internacional de Ciência Atual, Eng.ineering & Technolog, ISSN: 2581-4311, 2018.

HOU, S.; HUANG, Z.H.; ZHU, T.; TANG, Y.; SUN, Y.; LI, X.; SHEN, F. **Adsorption removal of styrene on C-Cl grafted silica gel adsorbents, Chemosphere.** Volume 315, 137679, ISSN 0045-6535, 2023.

HUSIEN, S.; EL-TAWEEL, R. M.; SALIM, A. I.; FAHIM, I. S.; SAID, L. A.; RADWAN, A. G. **Review of activated carbon adsorbent material for textile dyes removal: Preparation, and modelling.** Current Research in Green and Sustainable Chemistry, Volume 5, 100325, ISSN 2666-0865, 2022.

IBANEZ, M.; SANZ, O.; EGANA, A.; REYERO, I.; BIMBELA, F.; GANDÍA, L. M.; MONTES, M. **Performance comparison between washcoated and packed-bed monolithic reactors for the low-temperature Fischer-Tropsch synthesis.** Chemical Engineering Journal, V. 425, 130424, ISSN 1385-8947, 2021.

INAGAKI, C. S.; REIS, A. E. DA S.; OLIVEIRA, N. M.; PASCHOAL, V. H.; MAZALI, Í. O.; ALFAYA, A. A. S. **USE OF SiO₂/TiO₂NANOSTRUCTURED COMPOSITES IN TEXTILE DYES AND THEIR PHOTODEGRADATION IN RESPONSE TO NATURAL SUNLIGHT,** Química Nova, 2015.

JAAFARZADEH, N.; TAKDASTAN, A.; JORFI, S.; GHANBARI, F.; AHMADI, M.; BARZEGAR, G. **The performance study on ultrasonic/Fe₃O₄/H₂O₂ for degradation**

of azo dye and real textile wastewater treatment. Journal of Molecular Liquids, Volume 256, Pages 462-470, ISSN 0167-7322, 2018.

KHOUYA, A.A.; MARTINEZ, M.L.M.; BERTANI, P.; ROMERO, T.; FAVIER, D.; ROLAND, T.; GUIDAL, V.; BELLIERE-BACA, V.; EDOUARD, D.; JIERRY, L.; RITLENG, V. **Coating of polydopamine on polyurethane open cell foams to design soft structured supports for molecular catalysts.** Chemical Communications, v. 55, n. 79, p. 11960–11963, 2019.

KONG, L.; SUN, J.; BAO, Y.; MENG, Y. **Effect of TiO₂ nanoparticles on wettability and tribological performance of aqueous suspension.** Wear, V. 376–377, Part A, P. 786-791, ISSN 0043-1648, 2017.

LEBRETTE, S.; PAGNOUX, C.; ABÉLARD, P. **Stability of aqueous TiO₂ suspensions: influence of ethanol.** Journal of Colloid and Interface Science, Volume 280, Issue 2, Pages 400-408, ISSN 0021-9797, 2004.

LI, M.; ZHAO, Y.; LONG, R.; LIU, Z.; LIU, W. **Metal foam packed adsorbent bed boosting the performance of the adsorption-based desalination and cooling system.** Energy Conversion and Management, Volume 254, 115250, ISSN 0196-8904, 2022.

LIANG, C.; WANG, B.; CHEN, J.; HUANG, Y.; FANG, T.; WANG, Y.; LIAO, B. **The effect of acrylamides copolymers on the stability and rheological properties of yellow iron oxide dispersion.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 513, Pages 136-145, ISSN 0927-7757, 2017.

LINGKAI, Z.; MAN, X.; YUYUAN, Y.; PING, L. **Thiol -functionalized activated carbon fibers as efficient adsorbents for Pb²⁺.** Materials Chemistry and Physics, Volume 302, 127552, ISSN 0254-0584, 2023.

LIU, X.; WANG, Y.; SMITH, R. L.; FU, J.; QI, X. **High-capacity structured MgO-Co adsorbent for removal of phosphorus from aqueous solutions.** Chemical Engineering Journal, V. 426, 131381, ISSN 1385-8947, 2021.

LIU, Y.; GAO, L.; GUO, J. **Comparative study on the stabilizing effect of 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid and citric acid for alumina suspensions.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, V. 193, Issues 1–3, P. 187-195, 2001.

LOY, D. A. **Sol-Gel Processing.** Editor(s): Robert A. Meyers, Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition), Academic Press, 2003, Pages 257-276, ISBN 9780122274107, 2003.

MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. **CHAPTER 4 - Characterization of Activated Carbon.** Activated Carbon, Elsevier Science Ltd, Pages 143-242, ISBN 9780080444635, 2006.

MURGOLO, S.; YARGEAU, V.; GERBASI, R.; VISENTIN, F.; EL HABRA, N.; RICCO, G.; LACCHETTI, I.; CARERE, M.; MURRI, M.L.; MASCOLO, G. **A new supported TiO₂ film deposited on stainless steel for the photocatalytic degradation of contaminants of emerging concern.** Chemical Engineering Journal, v.318, p. 103-111, 2017.

NASCIMENTO, R. F. do; LIMA A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Imprensa Universitária, 256 p. Fortaleza, 2014.

NAVARRETE, Angulo, S; Peñafiel Carpio, F. **Estudio de las características del fotocatalizador dióxido de titanio en hormigones, según la norma UNI 11259.** Trabajo de titulación previo a la obtención del Título de Ingeniero Civil. Carrera de Ingeniería Civil. Quito: UCE. 192 p, 2019.

NEOLAKA, Y. A. B.; RIWU, A. A. P.; AIGBE, U. O.; UKHUREBOR, K. E.; ONYANCHA, R. B.; DARMOKOESOEMO, H.; JUSUMA, H. S.. **Potential of activated carbon from various sources as a low-cost adsorbent to remove heavy metals and synthetic dyes.** Results Chem., vol. 5, Article 100711, 2023.

NÓBREGA, K. C.; AMORIM, L. V. **Influência da massa molar de CMC no comportamento reológico e de filtração de suspensões argilosas.** Cerâmica 61 (360), 2015.

NUNES, G. R. **Geração e Tratamento de Efluentes da Indústria Têxtil.** Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 69 p., 2019.

OLIVEIRA, F. M.; COELHO, L. M.; MELO, E. I. **Avaliação de processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante azul de metileno.** Revista Matéria, v. 23, n. 4, 2018.

OLIVEIRA, E. H. C. **Utilização de nanomateriais de grafite para adsorção de corantes têxteis aniônicos.** Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 139 p., 2016.

PATEL, H. **Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review.** *Appl Water Sci* 9, n. 45, 2019.

PATEL, H. **Comparison of batch and fixed bed column adsorption: a critical review.** *Int. J. Environ. Sci. Technol.* n. 19, 10409–10426, 2022.

PATEL, H.; VASHI, R. T. **Chapter 5 - Fixed-Bed Column Studies of Dyeing Mill Wastewater Treatment Using Naturally Prepared Adsorbents.** Characterization and Treatment of Textile Wastewater, Elsevier, P. 127-145, ISBN 9780128023266, 2015.

PIZATO, E.; LOPES, A. C.; ROCHA, R. D. C.; BARBOSA, A. DE M.; CUNHA, M. A. A. **DA. Caracterização de efluente têxtil e avaliação da capacidade de remoção de cor utilizando o fungo Lasiodiplodia theobromae MMPI.** *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, 22(5), 2017.

QUEIROZ, M. T. A.; QUEIROZ, C. A.; ALVIM, L. B.; SABARÁ, M. G.; LEÃO, M. M. D.; AMORIM, C. C. **Reestruturação no fluxo de tratamento de efluentes têxteis e sua relação com a qualidade da água no Rio Doce, MG, Brasil.** *Gestão & Produção*, 26(1), e1149, 2019.

RANINGA, M.; MUDGAL, A.; PATEL, V. K.; PATEL, J.; SINHA, M. K. **Modification of activated carbon-based adsorbent for removal of industrial dyes and heavy metals: A review.** *Materials Today: Proceedings*, Volume 77, Part 1, Pages 286-294, ISSN 2214-7853, 2023.

REBOUÇAS, L. D.; ARAÚJO, B. A.; SOUZA, J. E. S. de.; SARMENTO, K. K. F.; LIMA, C. A. P. de.; MEDEIROS, K. M. de. **Incorporação de dióxido de titânio como aditivo em membranas de poliamidas.** *Pesquisa, Sociedade e Desenvolvimento, [S. l.], v. 10, n. 8, 2021.*

REN, B.; LIU, J.; KANG, S.; QIU, X.; LIU, C.; CHEN, H.; XIE, Z.; JIANG, P.; ZENG, F.; LI, B.; CHEN, J. **Hierarchical porous ceramic adsorbents with nanofibrous-granular composite structure for efficient dye removal.** *Ceramics International*, V. 49, Issue 11, Part B, Pages 19487-19494, ISSN 0272-8842, 2023.

REZAEI, F.; WEBLEY, P. **Optimum structured adsorbents for gas separation processes.** Chemical Engineering Science, Volume 64, Issue 24, Pages 5182-5191, 2009.

REZAEI, F.; WEBLEY, P. **Structured adsorbents in gas separation processes. Separation and Purification Technology.** Volume 70, Issue 3, Pages 243-256, ISSN 1383-5866, 2010.

RIBEIRO, L. N.; FONSECA, A. C. S.; SILVA, E. F. M.; OLIVEIRA, E. D. C.; RIBEIRO, A. T. S.; MARANHÃO, L. C. A.; PACHECO, J. G. A.; MACHADO, G.; ALMEIDA, L. C. **Residue-based TiO₂/PET photocatalytic films for the degradation of textile dyes: A step in the development of green monolith reactors.** Chemical Engineer Process, v. 147, p.107792, 2020

ROCHA, O. R. S.; OLIVEIRA, J. E.; ALMEIDA, L. C.; SILVA, T. D.; SILVA. J. P.; NASCIMENTO JÚNIOR, W. J.; DANTAS, R. F. **Remoção de tributil fosfato de soluções aquosas por fotocatálise heterogênea de TiO₂ suportada sobre uma nova placa de metal com estudo cinético.** Engenharia Ambiental, Braz. J. Chem. Eng. 36 (2), abril-junho de 2019.

RUTHVEN, D.M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**, John Wiley & Sons, New York, 432 p., 1984.

SALAMA, A.; ABOU-ZEID, R. E.; **Ionic chitosan/silica nanocomposite as efficient adsorbent for organic dyes.** International Journal of Biological Macromolecules, Volume 188, Pages 404-410, ISSN 0141-8130, 2021.

SANTOS, D. F. M.; SOARES, O. S. G. P.; SILVA, A. M. T.; FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. F.R. **Degradation and mineralization of oxalic acid using catalytic wet oxidation over carbon coated ceramic monoliths.** Journal of Environmental Chemical Engineering, V. 9, Issue 4, 105369, ISSN 2213-3437, 2021.

SANTOS, R.; SILVA, É. F. M.; DANTAS, E. J. M.; OLIVEIRA, E. D. C.; SIMÕES, T. B.; ARAÚJO, I. R. S.; RIBEIRO, A. T. S.; OLIVEIRA, L. P. S.; GARCIA, R. R. P.; ALMEIDA, L. C. **Potential Reuse of PET Waste Bottles as a Green Substrate/Adsorbent for Reactive Black 5 Dye Removal.** Water, Air, & Soil Pollution 231, Article number: 533 2020.

SHAH, M. **Effective Treatment Systems for Azo Dye Degradation: A Joint Venture between Physico-Chemical & Microbiological Process.** International Journal of Environmental Bioremediation & Biodegradation, v. 2, n. 5, p. 231–242, 2014.

SILVA, É. F. M. **Aplicação de um fotorreator estruturado de malhas de latão para degradação do corante têxtil Reactive Black 5.** Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2021.

SILVA, E. F. M.; XIMENES, E. R. B.; DE SALES, L. B. V.; DANTAS, E. J. M.; OLIVEIRA, E. D. C.; SIMÕES, T. B.; RIBEIRO, A. T. S.; SANZ, O.; MACHADO, G.; ALMEIDA, L. C. **Photocatalytic degradation of RB5 textile dye using immobilized TiO₂ in brass structured systems.** *Catalysis Today*, V. 383, P. 173-182, ISSN 0920-5861, 2022.

SOZBIR, M.; SIMSEK, E. B.; MERT, H. H.; KEKEVI, B.; MERT, M. S.; MERT, E. H. **Renewable terpene-based highly porous polymer monoliths for the effective removal of persistent pharmaceuticals of tetracycline and ibuprofen.** *Microporous and Mesoporous Materials*, V. 354, 112509, ISSN 1387-1811, 2023.

TAO, Hu-Chun; ZHANG, He-Ran; LI, Jin-Bo; DING, Wen Yi. **Biomass based activated carbon obtained from sludge and sugarcane bagasse for removing lead ion from wastewater.** *Bioresource Technology*, vol 192, pg 611-617, september 2015.

VALÉRIO, Luis Renato. **Síntese e caracterização estrutural de filmes finos de ZnO dopados com Co preparados por Dip-Coating.** Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Alfenas. Alfenas-MG, 2016.

VUKSIC, M.; ZMAK, I. CURKOVIC, L.; CORIC, D. **Effect of Additives on Stability of Alumina—Waste Alumina Suspension for Slip Casting: Optimization Using Box-Behnken Design.** *Materials* (Basel), 12(11): 1738, 2019.

XIN, Yuanrong; MA, Shiliang; CHEN, Guronghua; HUANG, Lanlan; XIE, Zerong. **Highly efficient removal of cadmium (II) ions using cellulose-based monolith with a hierarchically porous structure fabricated through phase separation method.** *Journal of Water Process Engineering*. V. 48, 2022.

YADAV, Shailesh K.; DHAKATE, S.R.; SINGH, Bhanu Pratap. **Carbon nanotube incorporated eucalyptus derived activated carbon-based novel adsorbent for efficient removal of methylene blue and eosin yellow dyes.** *Bioresource Technology*, V. 344, Part B, 126231, january 2022.

YU, Y.; MURTHY, B. N.; SHAPTER, J. G.; CONSTANTOPoulos, K. T.; VOELCKER, N. H.; ELLIS, A. V. **Benzene carboxylic acid derivatized graphene oxide nanosheets on**

natural zeolites as effective adsorbents for cationic dye removal. Journal of Hazardous Materials, Volume 260, Pages 330-338, ISSN 0304-3894, 2013.

YUAN, L.; WANG, C.; CAI, R.; WANG, Y.; ZHOU, G. Spontaneous ZnO nanowire formation during oxidation of Cu-Zn alloy. Journal of Applied Physics 114, 023512 2013.

ZAMARO, J. M.; ULLA, M. A.; MIRÓ, E. E. Zeolite washcoating onto cordierite honeycomb reactors for environmental applications. Chemical Engineering Journal, V. 106, Issue 1, P. 25-33, ISSN 1385-8947, 2005.

ZANONI, M.V.B.; YAMANAKA, H. Corantes: Caracterização química toxicológica, métodos de detecção e tratamento. 1 ed. São Paulo: Cultura acadêmica, 2016.

ZHAO, Z. 7 - Application of discrete element approach in fractured rock masses. Porous Rock Fracture Mechanics, Woodhead Publishing, P. 145-176, ISBN 9780081007815, 2017.

ZHANG, H.; QING, S.; HUANG, X.; ZHANG, X.; ZHANG, A. Investigation on interfacial properties of conventional and functional modified TiO₂/water nanofluids. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 658, 130647, ISSN 0927-7757, 2023.

ZHANG, Z.; LIU, Y.; HU, Y.; GU, S.; WANG, J.; SHEN, Y.; LI, P. Facile fabrication of efficient Cu(I)-Y zeolite adsorbent towards the adsorption desulfurization. Microporous and Mesoporous Materials, Volume 350, 112450, ISSN 1387-1811, 2023.

ZHENG, P., BAI, B., GUAN, W.; SUO., Y. Fixed-bed column studies for the removal of anionic dye from aqueous solution using TiO₂@glucose carbon composites and bed regeneration study. J Mater Sci: Mater Electron 27, 867–877, 2016.

ZHENG, J.; Du, L.; Gao, P.; Chen, K.; Ma, L.; Liu, Y.; You, S. Mino-modified biomass for highly efficient removal of anionic dyes from aqueous solutions. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, Volume 119, Pages 136-145, ISSN 1876-1070, 2021.

APÊNDICES

Apêndice 1 – Ganho de massa por recobrimento para a triplicata revestida com 1 mg.cm^{-2} de TiO_2 com etanol com excesso retirado por centrífuga.

Recobrimento	M1		M2		M3	
	Ganho	Ganho por	Ganho	Ganho por	Ganho	Ganho por
	total	<i>coating</i>	total	<i>coating</i>	total	<i>coating</i>
	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)
1	38,50	38,50	36,60	36,60	33,80	33,80
2	78,70	40,20	72,80	36,20	66,80	33,00
3	114,80	36,10	100,80	28,00	103,00	36,20
4	162,60	47,80	132,10	31,30	132,60	29,60
5	192,60	30,00	156,70	24,60	158,70	26,10
6			190,50	33,80	193,10	34,40
Após calcinação	189,30	-3,30	188,60	-1,90	191,80	-1,30

Apêndice 2 – Ganho de massa por recobrimento para a triplicata revestida com 1 mg.cm^{-2} de TiO_2 com etanol com excesso retirado por soprador.

Recobrimento	M4		M5		M6	
	Ganho	Ganho por	Ganho	Ganho por	Ganho	Ganho por
	total	<i>coating</i>	total	<i>coating</i>	total	<i>coating</i>
	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)
1	76,00	76,00	96,00	96,00	81,30	81,30
2	183,50	107,50	195,50	99,50	173,50	92,20
Após calcinação	182,30	-1,20	194,60	-0,90	172,20	-1,30

Apêndice 3 – Ganho de massa por recobrimento para a triplicata revestida com 1 mg.cm^{-2} de TiO_2 sem etanol com excesso retirado por centrífuga.

M7	M8	M9

Recobrimento	Ganho total (mg)	Ganho por <i>coating</i> (mg)	Ganho total (mg)	Ganho por <i>coating</i> (mg)	Ganho total (mg)	Ganho por <i>coating</i> (mg)
1	27,70	27,70	18,50	18,50	21,90	21,90
2	50,60	22,90	38,30	19,80	38,40	16,50
3	76,90	26,30	56,20	17,90	53,20	14,80
4	103,50	26,60	73,40	17,20	76,10	22,90
5	122,20	18,70	87,80	14,40	90,40	14,30
6	147,70	25,50	108,60	20,80	106,20	15,80
7	165,90	18,20	123,40	14,80	121,20	15,00
8	181,60	15,70	136,40	13,00	131,00	9,80
9			154,50	18,10	148,30	17,30
10			178,00	23,50	162,80	14,50
11					169,60	6,80
12					184,30	14,70
Após calcinação	179,90	-1,70	178,60	0,00	184,30	0,00

Apêndice 4 – Ganho de massa por recobrimento para a triplicata revestida com 1 mg.cm⁻² de TiO₂ sem etanol com excesso retirado por soprador.

Recobrimento	M10		M11		M12	
	Ganho total (mg)	Ganho por <i>coating</i> (mg)	Ganho total (mg)	Ganho por <i>coating</i> (mg)	Ganho total (mg)	Ganho por <i>coating</i> (mg)
1	45,00	45,00	63,50	36,60	62,60	62,60
2	68,00	23,00	112,50	36,20	111,70	49,10
3	90,10	22,10	147,00	28,00	162,20	50,50
4	122,10	32,00	157,50	31,30	186,90	24,70
5	144,80	22,70	178,50	24,60		
6	173,50	28,70				
Após calcinação	177,10	3,60	177,10	-1,90	183,00	-3,90

Fonte: Autor (2023).

Apêndice 5 – Ganho de massa por recobrimento para a triplicata revestida com 3 mg.cm⁻² de TiO₂ com etanol com excesso retirado por centrífuga.

Recobrimento	M13		M14		M15	
	Ganho	Ganho por	Ganho	Ganho por	Ganho	Ganho por
	total	<i>coating</i>	total	<i>coating</i>	total	<i>coating</i>
	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)
1	27,10	27,10	18,50	29,00	26,00	26,00
2	62,70	35,60	38,30	64,00	55,90	29,90
3	98,70	36,00	56,20	94,70	86,30	30,40
4	141,40	42,70	73,40	130,20	118,00	31,70
5	218,20	76,80	87,80	180,90	164,40	46,40
6	324,80	106,60	108,60	240,00	229,70	65,30
7	421,40	96,60	123,40	290,80	286,30	56,60
8	466,30	44,90	136,40	263,70	305,90	19,60
9	320,00	-146,30	154,50	210,30	225,90	-80,00

Apêndice 6 – Ganho de massa por recobrimento para a triplicata revestida com 1 mg.cm⁻² de TiO₂ com etanol com excesso retirado por soprador.

Recobrimento	M16		M17		M18	
	Ganho	Ganho por	Ganho	Ganho por	Ganho	Ganho por
	total	<i>coating</i>	total	<i>coating</i>	total	<i>coating</i>
	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)
1	70,6	70,6	90,80	90,80	75,90	75,90
2	142,4	71,8	169,20	78,40	145,80	69,90
3	210,1	67,7	212,60	43,40	196,20	50,40
4	253,9	43,8	242,00	29,40	236,20	40,00
5	291	37,1	280,90	38,90	255,10	18,90
6	284,6	-6,4	293,50	12,60	278,50	23,40
7	322,8	38,2	292,60	-0,90	277,50	-1,00
8	317,7	-5,1	296,20	3,60	207,50	-70,00

1	44,30	44,30	48,90	48,90	47,70	47,70
2	76,50	32,20	78,00	29,10	100,00	52,30
3	118,00	41,50	134,70	56,70	139,20	39,20
4	136,30	18,30	158,70	24,00	164,00	24,80
5	161,70	25,40	165,80	7,10	162,20	-1,80
6	225,00	63,30	228,90	63,10	231,60	69,40
7	238,90	13,90	254,70	25,80	252,90	21,30
8	267,10	28,20	274,10	19,40	286,90	34,00
9	232,10	-35,00	273,90	-0,20	255,60	-31,30

Apêndice 9 – Resultados para estudo adsortivo em leito fixo.

Tempo (min)	Concentração (ppm)	C_f/C_i
1	4,0	0,16
5	3,7	0,15
10	3,5	0,14
15	3,5	0,14
20	3,2	0,13
25	3,1	0,12
30	3,1	0,12
35	3,1	0,12
40	3,4	0,14
45	3,3	0,13
50	3,3	0,13
55	3,2	0,13
60	3,2	0,13
70	3,4	0,14
80	3,5	0,14
90	3,4	0,14
100	3,4	0,14
110	3,7	0,15
120	3,7	0,15
150	4,4	0,18
180	4,6	0,18

210	5	0,20
240	5,5	0,22
270	5,1	0,20
300	5,3	0,21
330	6	0,24
360	6	0,24
390	6,7	0,27
420	7	0,28
450	7	0,28
480	7,4	0,29
510	7,4	0,29
540	7,7	0,31
570	8,4	0,33
600	8,1	0,32
630	8,5	0,34
660	8,5	0,34
690	8,7	0,35
720	9,5	0,38
1140	11,8	0,47
1320	12,0	0,48
1500	12,5	0,50
1620	12,6	0,50
1800	12,5	0,50
1920	12,6	0,50
