



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental
Câmpus Apucarana e Londrina



FELIPE DO CASAL DE PAULA

**SÍLICA MESOPOROSA ESFÉRICA PARA APLICAÇÃO EM
PROCESSO DE SORÇÃO DE CORANTES CATIÔNICOS
EM MEIO ÁCIDO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

APUCARANA

2020



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental
Câmpus Apucarana e Londrina



FELIPE DO CASAL DE PAULA

**SÍLICA MESOPOROSA ESFÉRICA PARA APLICAÇÃO EM
PROCESSO DE SORÇÃO DE CORANTES CATIÔNICOS
EM MEIO ÁCIDO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Apucarana/Londrina, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Engenharia Ambiental. Área de concentração: Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Alesandro Bail

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Renata Mello Giona

APUCARANA

2020

TERMO DE LICENCIAMENTO

Esta Dissertação está licenciada sob uma Licença Creative Commons *atribuição uso não-comercial/compartilhamento sob a mesma licença 4.0 Brasil*. Para ver uma cópia desta licença, visite o endereço <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/> ou envie uma carta para Creative Commons, 171 Second Street, Suite 300, San Francisco, Califórnia 94105, USA.



Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Paula, Felipe do Casal de
Sílica mesoporosa esférica para aplicação em processo de sorção de corantes catiônicos em meio ácido / Felipe do Casal de Paula. – Apucarana, 2020.
1 arquivo de texto (102 f): PDF ; 1,75 MB.

Orientador: Alesandro Bail
Coorientador: Renata Mello Giona
Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Apucarana, 2020.
Inclui bibliografia: f. 92-102

1. Resíduos industriais – Aspectos ambientais. 2. Adsorção. 3. Indústria têxtil. 4. Engenharia Ambiental – Dissertações. I. Bail, Alesandro, orient. II. Giona, Renata de Mello, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. IV. Título.

628.4

Biblioteca da UTFPR - Câmpus Apucarana

Bibliotecária/Documentalista:
Sueli Alves da Silva – CRB-9/1040

TERMO DE APROVAÇÃO

SÍLICA MESOPOROSA ESFÉRICA PARA APLICAÇÃO EM PROCESSO DE SORÇÃO DE CORANTES CATIÔNICOS EM MEIO ÁCIDO

por

Felipe do Casal de Paula

Dissertação de mestrado apresentada no dia onze de agosto de 2020 como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL, área de concentração de Saneamento Ambiental pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Câmpus Apucarana/Londrina, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. O Candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho Aprovado.

Prof. Dr. Alesandro Bail
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

Prof. Dr. Fábio da Silva Lisboa
Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI)

Prof. Dr. Fabrício Maestá Bezerra
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

Profa. Dra. Leila Droprinchinski Martins
Coordenadora Adjunta do Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Ambiental

“O termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do Programa de Mestrado de Engenharia Ambiental - PPGA”.

AGRADECIMENTOS

A presente dissertação não poderia ter chegado até aqui sem o apoio de várias pessoas.

Agradeço primeiramente aos meus familiares, Pedro, Solange e Daniel, que me motivaram durante toda esta jornada que me trouxe até aqui, presente em todos os momentos, não sendo possível expressar em palavras o profundo agradecimento pelo apoio. Sem essa base, nada seria possível.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível superior – Brasil (CAPES), pelo incentivo ao desenvolvimento da pesquisa.

Aos Laboratórios Multiusuários de Apoio à Pesquisa do Câmpus de Apucarana (LAMAP), pelos equipamentos disponibilizados.

Ao meu orientador Prof. Alesandro Bail, por toda a paciência, empenho e praticidade com que sempre me orientou. Muito obrigado por ter me corrigido sem nunca me desmotivar, contribuindo para minha evolução, além da formação de uma grande amizade e admiração, extensivos à Profa. Renata Mello, coorientadora.

Aos colegas de laboratório e ao grupo de pesquisa do Núcleo de Inovação Industrial, por terem me ensinado e auxiliado durante o desenvolvimento das atividades práticas que fizeram toda a diferença na execução deste trabalho.

Finalmente, não devo deixar de mencionar, todos os amigos presentes em minha vida, seja do programa de pós-graduação, do curso de preparação Foxtrot, do 30º B I Mec, os amigos mais próximos que me acolheram e aos que mesmo com a distância estavam presentes, em momentos de trabalho, pesquisa ou descontração me motivaram de alguma forma a alcançar meus objetivos.

“Diante da vastidão do tempo e da imensidão do espaço é uma alegria para mim compartilhar uma época e um planeta com você.”

(Carl Sagan)

RESUMO

A demanda por novos materiais com aplicações ambientais visando mitigar o impacto causado pelo aumento da geração de resíduos industriais tem crescido e exigido aproximação da universidade ao setor produtivo. A indústria têxtil figura entre os principais poluidores do mundo e isso está diretamente associado à alta produção do setor, sendo que a poluição hídrica oriunda dos processos de tingimento é uma das principais preocupações. Os processos de adsorção para remoção de corantes de efluentes estão entre as tecnologias mais investigadas e utilizadas pelo setor produtivo, porém, dada a multiplicidade de fatores e diversidade de características dos efluentes têxteis, há demanda por novos materiais ou mesmo por adaptações de materiais utilizados para melhorar a eficácia dos tratamentos disponíveis. Nesse sentido, a sílica mesoporosa esférica (SMPE) foi preparada com adaptações em metodologia empregada para síntese de sílica MCM-41 visando a aplicação do método em escala industrial. Sua eficácia na remoção de corantes catiônicos em meio ácido foi avaliada utilizando o corante modelo azul de metileno e, para efeito de comparação, os corantes aniônicos vermelho congo e ácido preto 172. A SMPE foi caracterizada por meio de análise textural, difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia vibracional de infravermelho (FTIR) e pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}). As imagens de MEV mostraram a formação de partículas esféricas bem definidas com tamanho que variou de 0,5 a 2 µm. A análise textural mostrou distribuição estreita do tamanho de poros em dois conjuntos, 1,9 nm e outro entre 3 e 6 nm, indicando que o processo solvotérmico empregado foi bem-sucedido. O tratamento térmico da SMPE foi monitorado por FTIR e nenhuma banda vibracional foi observada entre 2800-2950 cm⁻¹, indicando a remoção do agente estruturante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). A SMPE apresentou área específica de 348 m² g⁻¹ e volume de poro de 0,847 cm³ g⁻¹. Os dados do pH_{PCZ} não foram precisos, porém o resultado sugeriu valor de, aproximadamente, 0,5, sendo um resultado do tratamento térmico aplicado a conversão de grupos silanois a siloxanos, estes hidrofóbicos e passíveis de protonação somente em condições extremamente ácidas. Os resultados de adsorção mostraram que a SMPE foi, cerca de quatro vezes mais eficaz na remoção do corante catiônico azul de metileno em relação aos corantes aniônicos. A cinética de adsorção do azul de metileno seguiu o modelo de pseudo-segunda ordem com uma velocidade de adsorção elevada nos primeiros 20 minutos de contato. A remoção do corante catiônico foi mais eficaz em pH mais baixo, contrariando a maioria dos estudos em que adsorção ocorre em superfícies cobertas com grupos hidroxila, cuja faixa de pH que favorece a adsorção é básica devido à formação de carga negativa oriunda dos grupos hidroxila desprotonados. A adsorção do azul de metileno na SMPE foi regido por forças físicas (fisissorção) e ajustada aos modelos de isoterma de Freundlich (multicamada) e Temkin (interação adsorvato-adsorvato). A SMPE mostrou potencial para ser aplicada como adsorvente alternativo/complementar em processos de remoção de corantes catiônicos em meio ácido e, além disso, capacidade total de regeneração por tratamento térmico.

Palavras-chave: Sílica mesoporosa esférica. Corantes catiônicos. Adsorção.

ABSTRACT

The demand for novel materials aiming at environmental applications to mitigate the impact caused by the increase in the generation of industrial waste has grown and suggested the approximation of university and productive sector. The textile industry is among the main polluters in the world and this is directly associated with the high production of the sector, and water pollution from dyeing processes is one of the main concerns. The adsorption processes for removing dyes from effluents are among the most investigated and used technologies by the productive sector, however, given the multiplicity of factors and the diversity of characteristics of the textile effluents, there is a demand for novel materials or even for adaptations of materials used for improve the effectiveness of available treatments. In this sense, spherical mesoporous silica (SMPS) was prepared with adaptations in the methodology used for the synthesis of silica MCM-41 in order to apply the method on an industrial scale. Its effectiveness in removing cationic dyes in acidic medium was evaluated using the dye model methylene blue and, for comparison, the anionic dyes Congo Red and Acid Black 172. SMPS was characterized by textural analysis, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), vibrational infrared spectroscopy (FTIR) and pH of zero charge point (pH_{PZC}). SEM images showed the formation of well-defined spherical particles with sizes ranging from 0.5 to 2.0 μm . The textural analysis showed a narrow distribution of the pore size in two sets, 1.9 nm and the other between 3 and 6 nm, indicating that the solvothermal process employed was successful. The heat treatment of SMPS was monitored by FTIR and no vibrational band was observed between 2800-2950 cm^{-1} , indicating the removal of the structuring agent of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB). SMPS presented a specific area of 348 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ and pore volume of 0.847 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$. Accuracy in obtaining the pH_{PZC} was not possible, but the result suggested a value of approximately 0.5, being a result of the applied thermal treatment and conversion of silanol to siloxane groups, more hydrophobic and susceptible to protonation only in extremely acidic conditions. The adsorption results showed that SMPS was about four times more effective in removing the methylene blue cationic dye than for anionic dyes. The adsorption kinetics of methylene blue followed the pseudo-second order model with a high adsorption rate in the first 20 minutes of contact. The removal of the cationic dye was more effective at a lower pH, contrary to most studies in which adsorption occurs on surfaces covered with hydroxyl groups, whose pH range that favors adsorption is basic due to the formation of negative charge from the deprotonated hydroxyl groups. The adsorption of methylene blue in SMPS was ruled by physical forces (physisorption) and fitted to the Freundlich isotherm (multilayer) and Temkin isotherm (adsorbate-adsorbate interaction) models. SMPS showed the potential to be applied as an alternative/complementary adsorbent in processes of removal of cationic dyes in acidic medium and, in addition, total regeneration capacity by thermal treatment.

Keywords: Spherical mesoporous silica. Cationic dyes. Adsorption.

LISTRA DE FIGURAS

Figura 1 - Curva ambiental de kuznets (CAK) para emissão de enxofre.....	22
Figura 2 - Participação de corantes no mercado global, por aplicação, 2019 (%)....	24
Figura 3 - Ranking de empregos do setor têxtil nas cidades paranaenses.	33
Figura 4 - Ranking de indústrias do setor têxtil nas cidades paranaenses.....	34
Figura 5 - Fórmula estrutural do azul de metileno tri-hidratado.	38
Figura 6 - Representação da interação adsorvente e adsorvato.	45
Figura 7 - Representação esquemática da estrutura da sílica.....	55
Figura 8 - Estruturas da família M41s a) MCM-41, b) MCM-48 e c) MCM-50.	56
Figura 9 - Representação esquemática da formação de peneiras moleculares microporosas (a) e mesoporosas (b).....	59
Figura 10 - Mecanismo de formação da MCM-41.	59
Figura 11 - Fluxograma da síntese da sílica mesoporosa esférica.....	62
Figura 12 - Imagens das etapas da síntese da SMPE.	63
Figura 13 - (a) Mufla, (b) Espectrofotometro UV-Vis, (c) Centrífuga, (d) Medidor de pH, (e) Balança analítica de precisão.....	65
Figura 14 - Equipamentos utilizados no projeto: (a) Analisador de fisissorção de N ₂ , (b) Microscópio Eletrônico de Varredura, (c) Difrátômetro de raios X, (d) Agitador orbital e (e) Estufa de secagem.....	66
Figura 15 - Sistema de adsorção “rápida” de azul de metileno em SMPE.	68
Figura 16 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da SMPE.....	70
Figura 17 - (a) Adsorção/dessorção de N ₂ da SMPE. (b) Tamanho e volume do poro da SMPE.	71
Figura 18 - Espectro de FTIR da SMPE.	72
Figura 19 - pH do ponto de carga zero (pH _{PCZ}) da SMPE.	74
Figura 20 - Espectros eletrônicos da curva de calibração do azul de metileno.	75
Figura 21 - Curva de calibração do azul de metileno em água.....	76
Figura 22 - Comparação da remoção de corantes aniônicos e catiônicos.	77
Figura 23 - Perfis cinéticos com modelos ajustados ao processo de adsorção de azul do metileno.....	78
Figura 24 - Modelo cinético pseudo-segunda ordem linear.....	79
Figura 25 - Modelo cinético pseudo-primeira ordem linear.....	79

Figura 26 - Influência do pH na adsorção de azul de metileno em SMPE.....	81
Figura 27 - Isoterma de Freundlich linear para adsorção de azul de metileno em SMPE com variação de pH.	82
Figura 28 - Isoterma de Temkin linear para adsorção de AM em SMPE com variação de pH.....	82
Figura 29 - Influência da temperatura na adsorção de AM na SMPE.....	86
Figura 30 - Teste de adsorção rápida de azul de metileno em SMPE.....	87
Figura 31 - Lavagem da SMPE com diferentes solventes.....	89
Figura 32 - Desempenho da SMPE na reciclagem. (a) fresca - antes da adsorção de AM, (b) seca após adsorção do AM e (c) reciclada (após tratamento térmico).....	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Corantes de interesse comercial na Europa século XIII.	31
Tabela 2 - Principais corantes e algumas informações.....	35
Tabela 3 - Empresas fabricantes de corantes e pigmentos no Brasil.	37
Tabela 4 - Propriedade do azul de metileno anidro e tri-hidratado.	39
Tabela 5 - Toxicidade do azul de metileno.	39
Tabela 6 - Tipos de tratamentos para efluentes com cor.....	41
Tabela 7 - Principais diferenças entre adsorção física e química.	46
Tabela 8 - Principais modelos de adsorção e suas equações.	49
Tabela 9 - Modelos cinéticos.	50
Tabela 10 - Adsorventes convencionais e não convencionais para remoção de poluentes de águas residuais.....	52
Tabela 11 - adsorventes alternativos investigados na remoção de corantes.....	53
Tabela 12 - Reagentes utilizados na síntese da SMPE e na adsorção de AM.	60
Tabela 13 - Parâmetros cinéticos da adsorção de AM em SMPE	80
Tabela 14 - Parâmetros extraídos dos modelos lineares e não lineares para isothermas de Freundlich e Temkin.....	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AATCC	<i>American Association of Textile Chemists and Colorists</i>
ABIQUIM	Associação Brasileira da Indústria Química
AM	Azul de Metileno
AP 172	Ácido preto 172
BET	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>
BJH	<i>Barret-Joyner-Halenda</i>
BSDC	<i>British Society of Dyers and Colorists</i>
CAK	Curva Ambiental de Kuznets
CI	<i>Colour Index</i>
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CTAB	Brometo de cetiltrimetilamônio
DNA	<i>Deoxyribonucleic acid</i>
DRX	Difratometria de Raios X
EEA	Espectrometria de absorção atômica
FIEP	Federação das Indústrias do Estado do Paraná
FTIR	Espectroscopia vibracional no infravermelho
g	Gramas
GFA	<i>Global Fashion Agenda</i>
GVR	<i>Grand View Research</i>
h	Horas
HMS	<i>Hexagonal mesoporous silica</i>
kg	Quilograma
MCM-41/48/50	<i>Mobil Composition of Matter-41/48/50</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mg	Miligramas
Mg Pt-Col	Miligramas de platina cobalto
min	Minutos
mL	Mililitro
NII	Núcleo de Inovação Industrial
nm	Nanômetros
°C	Graus Celsius

ONU	Organização das Nações Unidas
PPO	Pseudo-primeira <i>ordem</i>
pH _{PCZ}	pH do ponto de carga zero
PSO	Pseudo-segunda Ordem
RAIS	Relação Anual de Informações Sociais
RPM	Rotação por minuto
SBA-15	<i>Santa Barbara Amorphus-15</i>
uH	Unidade Hazen
UV	Ultravioleta
VC	Vermelho Congo
WCED	<i>Sustainable Development Knowledge Platform</i>

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	18
2.1. OBJETIVO GERAL	18
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3. REFERENCIAL TEÓRICO.....	19
3.1. POLUIÇÃO INDUSTRIAL.....	19
3.2. POLUIÇÃO CAUSADA PELA INDÚSTRIA TÊXTIL	23
3.2.1. Poluição de corpos hídricos e seus efeitos	26
3.3. CORANTES TÊXTEIS.....	29
3.3.1. Breve histórico.....	30
3.3.2. Tipos de corantes e suas propriedades.....	34
3.4. TECNOLOGIAS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS	40
3.5. ADSORÇÃO	43
3.5.1. Modelos teóricos de adsorção.....	46
3.5.2. Modelos Cinéticos	49
3.5.3. Sílica mesoporosa	54
3.5.4. Sílica mesoporosa aplicada em adsorção de efluentes têxteis	57
3.5.5. Síntese de materiais porosos	58
4. METODOLOGIA	60
4.1. MATERIAIS E REAGENTES.....	60
4.2. SÍNTESE DA SÍLICA MESOPOROSA	61
4.3. CARACTERIZAÇÃO DA SMPE	63
4.4. ESTABILIDADE QUÍMICA DA SMPE	66
4.5. AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DA SÍLICA COMO ADSORVENTE	67
4.6. AVALIAÇÃO DA SMPE NO SISTEMA “RÁPIDO”	68

4.7. RECICLAGEM.....	69
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA SMPE	70
5.2 DESEMPENHO DA SMPE	75
5.2.1 Curva de calibração do AM	75
5.2.2. Remoção de corantes	76
5.2.3. Aspectos cinéticos da adsorção	77
5.2.4. Influência do pH na adsorção.....	81
5.2.5. Influência da temperatura sobre a adsorção	85
5.2.6. Dispositivo de contato rápido	86
5.3 RECICLAGEM.....	88
6. CONCLUSÕES.....	91
7. REFERÊNCIAS.....	93

1. INTRODUÇÃO

Os processos de industrialização e modernização vêm mostrando grandes avanços, que impactam de diversas formas na vida do ser humano. Além de facilitar e otimizar diversas tarefas do cotidiano, no entanto, essas mudanças também geram problemas ambientais, como a poluição, que se define pela introdução de contaminantes no ambiente natural devido a diversas ações antropogênicas, causa danos aos ecossistemas e, de alguma forma, resulta também em efeitos deletérios aos próprios seres humanos (RUSSELL, 1974; MURALIKRISHNA e MANICKAM, 2017).

Enquanto a economia global continua em transformação, o desenvolvimento socioeconômico está em conflito com a conservação ambiental, poluindo os recursos hídricos e liberando gases tóxicos são exemplos que afetam a sustentabilidade, desenvolvimento econômico e saúde humana (WANG et al., 2020).

Dentre os setores industriais, a indústria têxtil figura entre os principais poluidores do mundo, o que é facilmente compreendido ao considerar-se a enorme produção anual do setor para o consumo rotineiro de artigos têxteis. Por ser um setor que exige grandes quantidades de água para os processos têxteis, a contaminação de recursos hídricos com corantes, metais pesados e outros compostos tóxicos tem sido uma preocupação de diversos setores da sociedade (SARJ, 2019).

Os corantes por sua vez, além de trazerem grandes problemas aos ecossistemas, também causam sérios problemas à saúde humana. Dependendo do tempo de exposição e da concentração, os organismos afetados podem desenvolver problemas crônicos ou agudos. Além disso, podem causar diversos tipos de câncer, anomalias cerebrais e problemas respiratórios (KHAN e MALIK, 2014).

Muitos métodos podem ser utilizados para o tratamento de efluentes têxteis, tais como, coagulação, floculação, fotocatalise, ozonólise, oxidação biológica, troca iônica, adsorção e métodos combinados. Entre os processos destacados para remoção de corantes de efluentes, os processos de adsorção têm recebido cada vez mais atenção por serem altamente eficazes e seletivos (SABUR, KHAN e SAFIULLAG, 2012).

Os materiais sólidos utilizados como adsorventes podem estender-se por uma larga faixa de formas químicas e diferentes estruturas de superfície. De forma geral, os adsorventes podem ser classificados como materiais naturais, naturais tratados, manufaturados, resíduos sólidos agrícolas e bioadsorventes. (CRINI et al., 2018).

Diante desse cenário, neste trabalho foi realizada a síntese de um material adsorvente alternativo baseado em sílica mesoporosa para remoção de corantes em água sob condições experimentais atípicas, como forma de contribuir para a mitigação do impacto ambiental causado pela poluição da indústria têxtil e proporcionar inovação tecnológica para este setor.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Propor um material adsorvente alternativo para remoção de corantes de água como forma de contribuir com a mitigação do impacto ambiental causado pela poluição do setor têxtil e proporcionar inovação tecnológica para o setor industrial.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar sílica mesoporosa;
- Simplificar a metodologia experimental utilizada;
- Avaliar a sílica mesoporosa na remoção de corantes têxteis em água;
- Estudar a cinética e o equilíbrio de adsorção com o corante modelo azul de metileno em água;
- Explorar o efeito do pH sobre o processo de adsorção de corantes catiônicos em meio ácido;
- Propor uma nova tecnologia para tratamento de efluentes por meio de depósito de uma patente de invenção;
- Contribuir para desenvolvimento do Núcleo de Inovação Industrial da UTFPR;
- Colaborar com as medidas de mitigação e prevenção da poluição do setor têxtil.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

A poluição causada pela indústria é certamente uma das principais preocupações da humanidade. Ao mesmo tempo, o processo de industrialização continua avançando e a dependência da sociedade moderna em relação aos bens de consumo é cada vez maior. Considerando que o desenvolvimento tecnológico, inclusive industrial, é algo que não pode ser abandonado, a necessidade de encontrar o equilíbrio no que diz respeito aos impactos das ações humanas no meio ambiente parece ser o único caminho possível e viável.

3.1. POLUIÇÃO INDUSTRIAL

Historicamente, o processo de industrialização e modernização tem mostrado resultados que impactam na organização social, no desenvolvimento econômico e nas formas de inovação tecnológica. Entretanto, um aspecto negativo e decorrente desse processo é a poluição. Esta pode ser definida como a introdução de contaminantes no ambiente natural devido a diversas ações antropogênicas, causando instabilidade, desequilíbrio e riscos a determinados ecossistemas (RUSSELL, 1974; MURALIKRISHNA e MANICKAM, 2017).

As ações em relação aos efeitos causados pela poluição industrial começaram a ser discutidas, de forma ampla e sistemática, a partir da Conferência de Estocolmo, em 1972, onde foram estabelecidas as principais diretrizes no sentido de racionalizar a relação entre desenvolvimento industrial e impacto ambiental (ONU, 1972), resultando no Relatório Brundtland, também conhecido por Nosso Futuro Comum (em inglês *Our Common Future*, 1986), que na década seguinte teve papel preponderante

no estabelecimento das bases para o conceito de Desenvolvimento Sustentável, largamente utilizado pela sociedade moderna (WCED, 1987).

A ideia central sobre os estudos ambientais dos anos 90 foi avaliar se o desenvolvimento econômico aumentaria a pressão sobre os recursos finitos do nosso planeta, ou o aumento da renda *per capita* e o desenvolvimento econômico promoveriam bases para as melhorias ambientais desejadas (ANDRÉE et al., 2019).

O crescimento econômico é um dos problemas mais controversos da história da economia global no sentido ecológico. O caminho do desenvolvimento ecológico começou na agricultura repondo o uso excessivo dos recursos naturais depois da revolução industrial. Durante o desenvolvimento industrial, o fluxo interminável de processos inovadores estimulou a exploração cada vez maior desses recursos. Em vários períodos da história do mundo, escassez e poluição dos recursos naturais passaram a ideia de que a economia, energia e serviços ecológicos são fornecidos pelos recursos naturais (GURLUK, 2009).

Enquanto a economia global continua em transformação, o desenvolvimento socioeconômico e a conservação ambiental entram em conflito. Atividades econômicas como produção e consumo, têm acelerado os efeitos sobre o meio ambiente de várias formas. Poluição de recursos hídricos e gases tóxicos são exemplos do efeito deletério da poluição sobre o desenvolvimento sustentável e saúde humana (WANG et al., 2020).

Essa questão inicial sugeriu a existência de uma curva em forma de “U” invertido, relação entre desenvolvimento econômico ou renda *per capita* e indicadores de degradação ambiental relacionados à poluição (ANDRÉE et al., 2019).

Essa relação tem sido modelada empiricamente por muitos pesquisadores baseados na hipótese da curva ambiental de Kuznets (CAK). Apesar da hipótese CAK

ter sido amplamente utilizada para compreender a importância econômica da poluição ambiental e analisar suas causas econômicas (WANG et al., 2020).

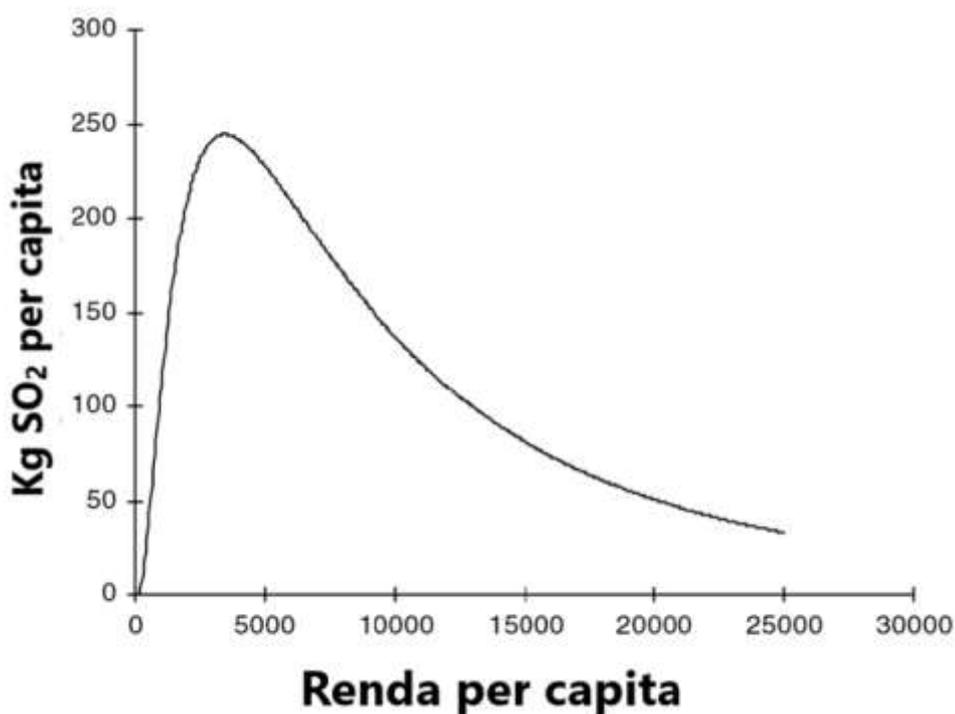
A análise da curva ambiental de Kuznets mostra uma lógica bastante atraente. No primeiro estágio do crescimento econômico (fase da industrialização) os recursos naturais são intensamente degradados e a poluição ambiental cresce rápido. Nesse período, políticos e famílias estão mais interessados na quantidade de material produzido, taxas de emprego e remuneração ao invés da conservação ambiental. Com o crescimento tecnológico e atualização dos conhecimentos, o rápido crescimento econômico resulta em maior uso dos recursos naturais, que por sua vez pressiona mais o meio ambiente. Nesse estágio, instituições governamentais fazem trabalhos mais eficientes e implantam políticas ambientais mais eficientes e conseqüentemente a qualidade ambiental começa a melhorar (GURLUK, 2009).

O desenvolvimento acelerado das atividades socioeconômicas leva à poluição ambiental. Além disso, a pressão ambiental causada pelo desenvolvimento socioeconômico em países em desenvolvimento é difícil de ser atenuada, e a situação é agravada pelo modo de desenvolvimento da economia de países desenvolvidos. Desse modo, resolver o conflito entre desenvolvimento socioeconômico e poluição ambiental é fundamental para realizar o desenvolvimento sustentável e o crescimento econômico ecologicamente correto. A solução para esse conflito irá ajudar a definir estratégias ambientalmente corretas e manter melhorias sustentáveis para o bem-estar humano (WANG et al., 2020).

Portanto, as análises da CAK indicam uma relação bem definida entre crescimento econômico e degradação ambiental, podendo ser estimado em cada país, um ponto de virada na curva com “U” invertido entre degradação ambiental e crescimento econômico (Figura 1). As conseqüências dos estudos da CAK mostraram

que o crescimento econômico pode ser compatível com o meio ambiente através da implementação de políticas ambientais eficientes (GURLUK, 2009).

Figura 1 - Curva ambiental de kuznets (CAK) para emissão de enxofre.



Fonte: Stern (2004).

No Brasil, devido à extensão territorial e à diversidade do parque industrial, somadas à falta de informação, é difícil definir o perfil da gestão ambiental industrial. Assim, como existem empresas que utilizam práticas de gestão inovadoras, do outro lado, existem empresas que sequer conseguem atender aos requisitos da legislação ambiental vigente. Existe uma relação entre os índices populacionais e de renda com o porte da empresa e, conseqüentemente, seu potencial poluidor. Assim, empresas menores estão localizadas em pequenos municípios com menor renda e representam uma fonte de poluição significativa nessas regiões. Enquanto isso, a mortalidade resultante de problemas de saúde por poluição industrial, é maior nos grandes centros

urbanos com maior renda onde se encontram as empresas de grande porte (SANTOS, 2005).

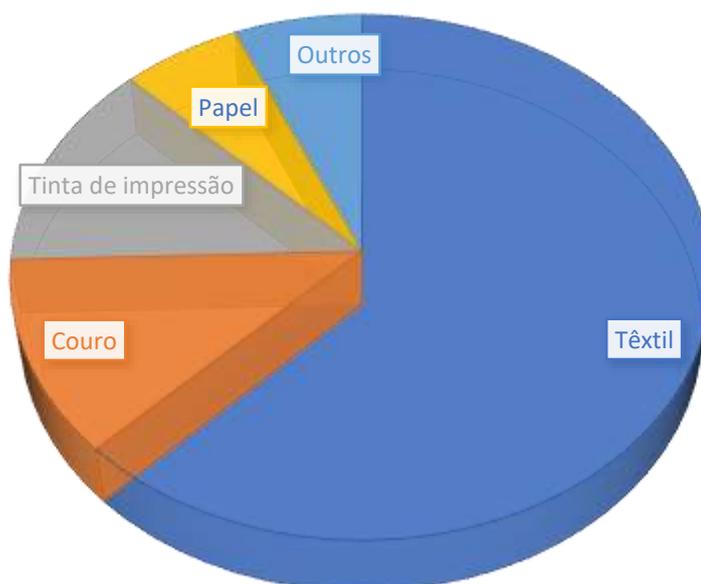
Entre as décadas de 60 e 80, a consciência ambiental no país era insignificante. Enquanto em outros países industrializados na década de 70, já se apresentava preocupação com a degradação ambiental na conferência de Estocolmo, reflexo derivado de décadas de pressão nos recursos ambientais e efeito das emissões de gases tóxicos. Enquanto isso, o Brasil tinha como foco, desenvolvimento industrial a qualquer custo como forma de resolução de problemas econômicos (SANTOS, 2005).

3.2. POLUIÇÃO CAUSADA PELA INDÚSTRIA TÊXTIL

A indústria têxtil figura entre os principais poluidores do mundo e esse aspecto é facilmente compreendido ao considerar-se a enorme produção anual do setor, pois o consumo rotineiro de artigos têxteis justifica sua alta e contínua produção. Logo, há uma estreita relação entre desenvolvimento industrial, mercado de consumo e poluição.

De acordo com a *Grand View Research* - GVR (2020), o mercado de corantes, por exemplo, abrange uma série de setores, pois encontra aplicação em têxteis, tintas para impressão, couro, papel, entre outros (Figura 2).

Figura 2 - Participação de corantes no mercado global, por aplicação, 2019 (%).



Fonte: Adaptado de www.grandviewresearch.com

O relatório de 2017 realizado pela Agenda Global da Moda (em inglês, *Global Fashion Agenda - GFA*), estimou que devido ao consumo de têxteis, o impacto ambiental dos Estados Unidos seria de 4 a 6% do total mundial. Porém, considerando a expansão do setor, ainda em 2017, o relatório do Pulso da Indústria Têxtil, associado ao GFA e ao Grupo de Consultoria Boston, apontou que, em 2015, a indústria têxtil global foi responsável pelo consumo de 79 bilhões de metros cúbicos de água, emitiu 1715 milhões de toneladas de dióxido de carbono na atmosfera e gerou 92 milhões de toneladas de resíduo sólido. Estimou-se também que em 2030, de acordo com o cenário no momento do estudo e o tipo de negócios, esses números poderiam aumentar em até, pelo menos, 50% (SARJ, 2019).

A poluição causada pela indústria têxtil é ampla, afetando os compartimentos água, solo e ar. Com o desenvolvimento tecnológico dos últimos anos, o setor têxtil bem como tantos outros setores têm sido responsáveis por um importante aumento dos problemas ambientais. O principal impacto ambiental da indústria têxtil é devido

às descargas de grandes quantidades de produtos químicos no meio ambiente. Além disso, as elevadas quantidades de produtos químicos e água utilizados, o consumo energético, a poluição do ar, a formação de resíduo sólido e a geração de odor são importantes problemas no âmbito da indústria têxtil (HAYAT, HUSSAIN e LOHANO, 2019).

A composição dos efluentes consistem em altas concentrações de metais pesados, poluentes orgânicos e corantes tóxicos. Em contato com o solo, agredem a fauna, flora e principalmente toda a microbiota com papel de reciclagem de matéria orgânica, podem percolar via solo e chegar aos lençóis freáticos, causando perigosos danos aos seres humanos e outros organismos que se contaminam utilizando diariamente estes recursos naturais. As águas contaminadas utilizadas para irrigação, afetam a qualidade do solo e a saúde da plantação do sistema agrícola (BHARTI, KUMAR e SINGH, 2013).

Segundo Choudhury (2014) a queima de combustíveis fósseis contribui para e emissão de dióxido de carbono que contribui para a intensificação do efeito estufa. A manufatura têxtil é responsável pelas seguintes emissões:

- Óxidos nitrosos e óxidos sulfúricos (de caldeiras aquecidas a combustíveis fósseis) que acidifica o ambiente natural (água potável, rios, florestas e solos) e leva à deterioração do metal e estruturas de construção, também contribui para formação da poluição atmosférica em áreas urbanas;
- Solventes que são emitidos pelos fornos de secagem usados nas operações de revestimento com solventes;
- Solventes liberados das atividades de limpeza;
- Emissão de hidrocarbonetos voláteis que incluem hidrocarbonetos não metânicos e oxigenados;

3.2.1. Poluição de corpos hídricos e seus efeitos

O desenvolvimento sustentável é o desenvolvimento econômico socialmente responsável que protege a base dos recursos e o ambiente para o benefício das gerações futuras. Entretanto, para alcançar o desenvolvimento sustentável, muitas mudanças no setor industrial são necessárias. Mais especificamente, para promover indústrias significativamente mais sustentáveis, é fundamental lutar para redução da poluição industrial (RAMOS, 2013).

Em 2011, o Greenpeace fez acusações contra muitas marcas globais da indústria da moda, como *Nike, Adidas, Puma, Lacoste, GAP e H&M*, as quais estão ligadas a atividades industriais que produzem poluentes altamente danosos ao meio ambiente. O relatório chamado de “lavanderia suja” (do inglês, “*Dirty Laundry*”), publicado pelo *Greenpeace*, mostrou uma longa lista de atividade de companhias no campo da moda. As principais denúncias mostraram que essas empresas foram responsáveis pela descarga de substâncias químicas em rios, impactando no sistema imunológico e funcionamento hormonal dos humanos. De fato, isso mostra que a indústria têxtil usa grandes volumes de água no processo de tingimento e conseqüentemente geram grandes quantidades de resíduos (PARASCHIV, TUDOR e PETRARIU, 2015).

Um dos principais problemas encontrados no tratamento de efluentes têxteis é a remoção dos corantes da água, pois estes, além de causarem impacto estético, podem ser tóxicos aos organismos aquáticos e trazer riscos à saúde humana (TREVIZANI et al., 2019).

A indústria têxtil é uma das maiores consumidoras de água do mundo. São inúmeras as operações unitárias que utilizam água tratada em abundância, a citar, limpeza, branqueamento, tingimento, acabamento, entre muitas outras. O aspecto da poluição surge pronunciadamente no efluente, o qual é frequentemente contaminado por produtos químicos oriundos das etapas de tingimento e acabamento (NETO, et al., 2019). Caso não sejam tratados antes de serem descartados nos corpos receptores, esses efluentes podem causar decréscimo da concentração de oxigênio dissolvido, bem como decréscimo na quantidade de luz que passa pela água. Ambas as situações podem ser prejudiciais à vida aquática e aos ecossistemas em geral. De fato, os corantes têxteis utilizados nos processos de tingimento são o segundo maior poluente aquático do mundo (CHOUDHURY, 2014).

Esses poluentes podem permanecer por aproximadamente 50 anos em ambientes aquáticos, levando ao desequilíbrio ambiental generalizado (WANYONYI, 2014). Os órgãos de fiscalização ambiental, cada vez mais, têm dado atenção ao descarte de efluentes gerados na indústria têxtil em recursos hídricos, refletindo no desenvolvimento científico, que pode ser notado pelo aumento de publicações neste campo de pesquisa (VENTURA-CAMARGO e MARIN-MORALES, 2013).

A Resolução nº 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), afirma que os corantes de origem antrópica, que não sejam removíveis por processos de coagulação, sedimentação e filtração convencionais, devem estar virtualmente ausentes em corpos d'água das classes 1, 2 e 3, ou seja, aquelas classes de água destinadas ao consumo humano. A cor verdadeira desses corpos deve de ser de no máximo 75 uH ou mg Pt-Co/L (unidade de Hazen ou miligramas de platina cobalto por litro). Para padrão de potabilidade de água, a Portaria de Consolidação nº 5 do

ministério da saúde de 03 de outubro de 2017, estabelece um valor de cor aparente de 15 uH.

Em termos de fiscalização, o CONAMA afirma que deve ser realizada por órgão ambiental competente, ou na sua ausência, por instituições nacionais ou internacionais renomadas. Para água destinada ao consumo humano, não pode haver nenhum efeito tóxico crônico, devem ser realizados ensaios eco toxicológicos ou outro método conhecido cientificamente.

O efeito toxicológico dos corantes em corpos hídricos é fortemente dependente do tipo de microrganismo presente, pois os metabólitos gerados após sua biodegradação podem ser mais tóxicos que o composto original. Nesse sentido, o tipo de corante encontrado nos corpos d'água também é relevante, podendo causar diferentes graus de toxicidade e necessidade de processos específicos para seu tratamento (POKHARIA e AHLUWALIA, 2015).

A origem desses corantes é frequentemente da manufatura de tecidos de indústrias têxteis, impressões em tecidos, couro e plástico. A maioria dos corantes causa uma variedade de doenças devido aos seus anéis aromáticos, conseqüentemente o tratamento de resíduos contendo corantes tem recebido considerável atenção (YU et al., 2018).

Os corantes descartados pela indústria têxtil causam problemas ao meio ambiente. Águas residuais possuem aproximadamente 10-15% de corantes que podem colorir sua superfície, afetando assim, a fauna e flora aquática trazendo várias preocupações ambientais (POKHARIA, 2016). Com a modificação da cor natural do corpo hídrico, a turbidez aparente diminui a penetração da radiação solar que reflete na atividade fotossintetizante dos organismos autótrofos. Além da modificação da cor,

a produção de espuma também pode reduzir a transferência de oxigênio que limita a capacidade de autodepuração da corrente. (WANYONYI, 2014).

Os efeitos diversos desses compostos químicos que podem causar problemas que vão de alergias até danos genéticos. Alguns estudos apontam que os corantes das roupas em contato direto com a pele humana podem migrar da fibra para a pele durante a transpiração, e muitos causam alergias, urticárias e/ou dermatites (RACCAGNI e RIGHNI, 1996). Uma vez que o corante seja tóxico ou carcinogênico podem causar danos as células e ao DNA, ou doenças como câncer, como é o caso de corantes com grupo azo (-N=N-) que interagem com os grupos amina (TANG et al., 2017).

Para a saúde humana, dependendo do tempo de exposição e a concentração do corante, organismos afetados podem desenvolver problemas crônicos ou agudos, por serem carcinogênicos por natureza, podem causar câncer intestinal, anomalias cerebrais em fetos e problemas respiratórios quando inalados (MALIK, 2014).

3.3. CORANTES TÊXTEIS

Antes de apresentar os principais tipos de corantes utilizados atualmente pela indústria têxtil, será mostrado um breve histórico da evolução do uso de corantes pela humanidade, o que justifica a atual preocupação com os níveis de consumo atingidos devido aos diversos processos industriais onde encontra aplicação, e o possível descarte inadequado, responsável por uma série de danos ambientais.

3.3.1. Breve histórico

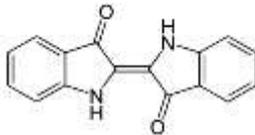
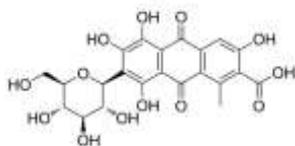
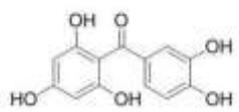
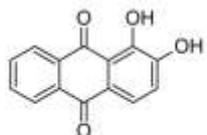
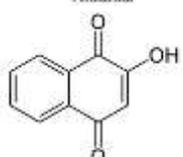
Os corantes compõem uma importante classe de compostos largamente utilizada em diversos segmentos industriais, com ênfase no setor têxtil. São compostos orgânicos que ao serem aplicados a um substrato fibroso conferem-lhe cor. Dois componentes intramoleculares são característicos dessa classe, a citar, os grupos cromóforos, responsáveis pela cor, e os grupos auxocromos, que além de suplementarem os grupos cromóforos, são responsáveis pela alta solubilidade dos corantes em água e pela sua aderência à fibra (substrato) (JAIN et al., 2003; VÁZQUEZ-ORTEGA, LAGUNES e TRIGOS, 2020). Uma breve, porém, importante distinção deve ser feita entre corantes e pigmentos. Apesar dos efeitos de suas aplicações serem semelhantes, os corantes são compostos solúveis em água ou óleo, e geralmente utilizados para o tingimento de fibras, enquanto os pigmentos são insolúveis, permanecendo na forma particulada (GURSES, DOGAR e YALÇIN, 2006).

Apesar da nítida relação com os processos industriais, foi nos corantes naturais, preparados artesanalmente por meio da extração de compostos provenientes de raízes, folhas, insetos e cascas de plantas, que as diversas tecnologias modernas tiveram origem. Estima-se que a primeira aplicação de corantes naturais em fibras têxteis ocorreu na Mesopotâmia, em 4000 a.C. (MUTHU e GARDETTI, 2020). Outras atividades humanas antigas podem ser associadas à utilização de corantes naturais, tais como, registros de escrita cuneiforme dos egípcios, arte rupestre, como é o caso dos sítios arqueológicos de *Mohanjodaro* e *Harappa*, região onde atualmente situa-se o Paquistão, e ainda, tecidos utilizados nas cerimônias de mumificação (YUSUF, SHABBIR e MOHAMMAD, 2017) e do Parque Nacional da Serra da Capivara, tombadas pela UNESCO como patrimônio histórico

da humanidade, as quais são datadas em até 11.000 anos (PESSIS, 2003). Esses são exemplos de atividades que refletem a afinidade da civilização humana pela manipulação de corantes desde tempos remotos.

Já na Europa do século XIII, na região de Gênova e Veneza, muitos corantes naturais eram utilizados para diversos fins. A Tabela 1, apresenta alguns corantes de interesse comercial, suas cores e origem.

Tabela 1 - Corantes de interesse comercial na Europa século XIII.

Nome	Cor	Origem	Estrutura
Índigo	Azulada	Anileira (<i>Indigofera tinctoria</i>)	 <p>Índigo Indigo</p>
Ácido Carmínico	Avermelhada	Cochonilha (<i>Dactylopius coccus</i>)	 <p>Ácido carmínico</p>
Maclurina	Amarelada	Tatajuba (<i>Maclura tinctoria</i>)	 <p>Maclurina</p>
Alizarina/rúbia	Avermelhada	Garança (<i>Rubia tinctoria</i>)	 <p>Alizarina</p>
Lawsona	Alaranjada/castanho	Hena (<i>Lawsonia inermis</i>)	 <p>Lawsona</p>

Fonte: Isenmann (2014).

Os primeiros relatos sobre a utilização de tintas são muito antigos, utilizadas por sociedades pré-históricas em pinturas rupestres, pinturas datadas em mais de 30 mil anos. Com o estabelecimento de centros urbanos houve o desenvolvimento de

pigmentos sintéticos, comuns entre chineses e egípcios para decoração e conservação. Uma das principais inovações foi a criação da tinta a óleo no período renascentista, com a utilização de óleos vegetais para dispersão de pigmentos que também foi utilizado em vernizes, melhorando a qualidade e a conservação das pinturas (MELLO e SUAREZ, 2012).

Os corantes passaram a ser utilizados em escala industrial somente no século XIX, na Europa, devido à descoberta da mauveína (malva ou anilina púrpura) por William Henry Perkin, em 1856, enquanto ele tentava encontrar uma rota para síntese da quinina, uma droga utilizada na cura da Malária, doença infecciosa que castiga zonas tropicais em todos os continentes. Apesar da mauveína ter permanecido como um produto comercial por poucos anos ela contribuiu para o forte desenvolvimento dessa nova indústria, a qual figurou dominante até quase o final do século XX. (ABEL, 2012; BENKHAYA, MRABET e HARFI, 2020).

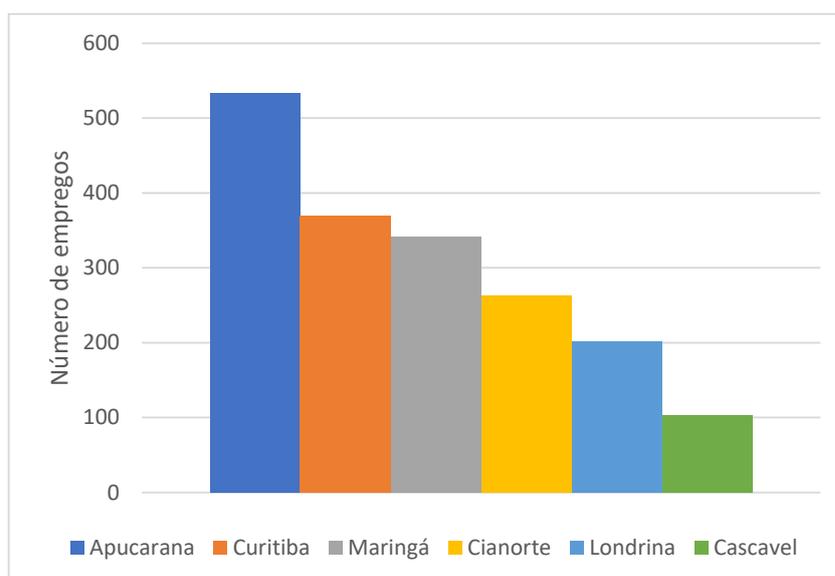
Porém, foi na Alemanha onde houve a consolidação da indústria têxtil. Com a emancipação alemã das indústrias francesas e inglesas, bem como a disputa por matérias-primas, as universidades alemãs estreitaram o vínculo com a indústria nacional, o que levou ao desenvolvimento acelerado da indústria têxtil e o sucesso industrial naquele país. Na segunda metade do século XX nasceram empresas alemãs que são referência mundial nesse setor. Provavelmente, os nomes mais representativos são BASF, Bayer e Hoechst (LE COUTEUR e BURRESON, 2006).

No Brasil, os corantes estão diretamente ligados à sua própria história, uma vez que o pau-brasil, o primeiro item explorado pelos portugueses com base no seu valor mercantil, servia de fonte de matéria-prima para um corante avermelhado chamado de brasilina. O pau-brasil também foi fonte natural do corante índigo. (GUARATINI e ZANONI, 2000).

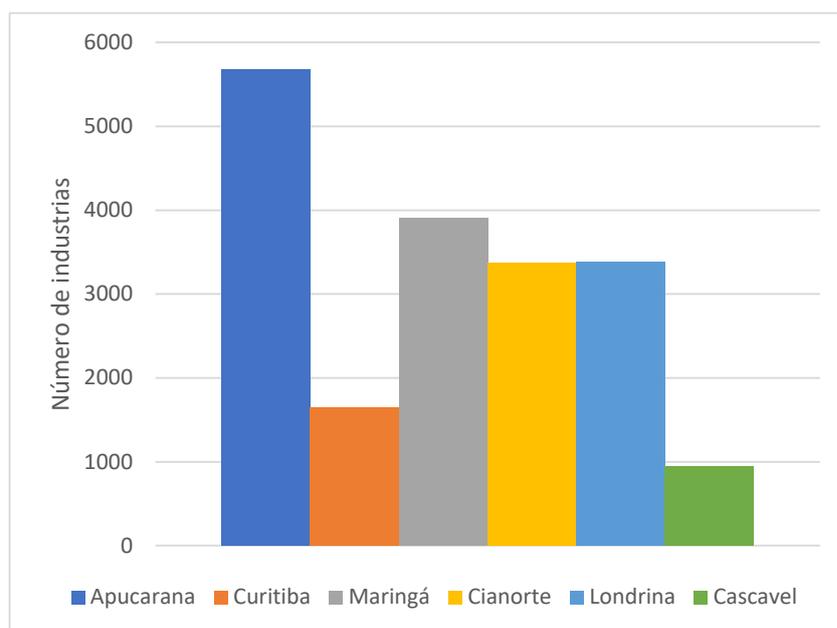
Atualmente, a região de Blumenau (Santa Catarina) representa um importante polo têxtil brasileiro, iniciado em 1880 com a fundação da Companhia Hering. A participação dos imigrantes alemães foi notável, tanto pela disponibilidade de mão de obra quanto pela tecnologia trazida da Europa. Além disso, esse processo contou com os benefícios de um ambiente favorável que incluiu câmbio desfavorável aos produtos importados, crédito industrial subsidiado e tarifas protecionistas (LIMA e SANSON, 2008).

Segundo a Relação Anual de Informações Sociais (RAIS), do Ministério da Economia e a Federação das Indústrias do Estado do Paraná (FIEP), o Paraná é o quarto estado na confecção de vestuários, ficando atrás somente de São Paulo, Santa Catarina e Minas Gerais. No Paraná, a região de Maringá e Cianorte detém 13,2% dos empregos formais, são 7.282 trabalhadores. No *ranking* do setor por cidades, Apucarana lidera com 533 empresas e 5.677 empregados, seguindo por Curitiba com 369 empresas e 1.652 empregados e Maringá com 341 empresas e 3.907 empregados, como pode ser observado nas Figuras 3 e 4.

Figura 3 – Ranking de empregos do setor têxtil nas cidades paranaenses.



Fonte: RAIS (2017).

Figura 4 - Ranking de indústrias do setor têxtil nas cidades paranaenses.

Fonte: RAIS (2017).

3.3.2. Tipos de corantes e suas propriedades

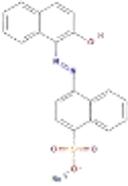
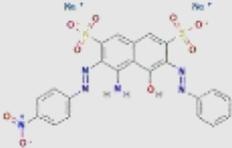
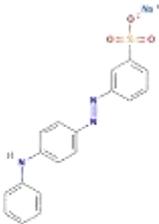
A classificação dos tipos de corantes pode ser definida a partir do tipo de sua estrutura química ou de acordo com o modo como ele se liga à fibra.

No sentido de estudar formas de remoção dos corantes de efluentes aquosos, é mais interessante conhecê-los do ponto de vista de sua estrutura química, uma vez que os processos de tratamento de efluente, em última instância, requerem o reconhecimento de grupos químicos nas moléculas dos corantes e sua reatividade.

Assim, os corantes podem ser classificados em três grandes categorias: aniônicos (ácidos, corantes diretos e reativos), catiônicos (corantes básicos) e não-iônicos (corantes dispersos e corantes de cuba) (EREN e ACAR, 2006).

A Tabela 2 apresenta uma lista de alguns dos principais corantes reportados na literatura e sua classificação.

Tabela 2 - Principais corantes e algumas informações.

Nome	Classificação	Massa molar (g/mol)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Estrutura molecular	Autor
Vermelho ácido 88	Aniônico	404,4	505		BANKOLE, ADEKUNLE e GOVINDWAR, 2018
Preto ácido 1 (Naftol azul-preto)	Aniônico	616,5	618		RAHMANI et al., 2016
Amarelo ácido 36	Aniônico	375,4	435		GOEL e CHAUDHARY, 2018
Azul de metileno	Catiônico	319,9	663		SELVARAJ et al., 2014

Fonte: Autoria própria (2020).

Dentre os principais tipos de corantes, os classificados como corantes azo, aqueles que contêm um ou mais grupos cromóforos do tipo azo ($-N=N-$) em sua estrutura química, correspondem a, aproximadamente, 60-70% do total de corantes produzidos. De acordo com o número de grupos cromóforos na molécula, os corantes azo podem ainda ser classificados como monoazo, diazo e triazo, sendo que sua classificação pode ser feita também pela forma de aplicação e interação com a fibra. (MENG et al., 2014).

A capacidade intrínseca dos corantes em conferir cor às fibras têxteis é, em geral, dependente do número de grupos azo presentes na estrutura. Quanto mais

grupos azo, maior a capacidade de tingimento (OTUTU e OSABOHIEN, 2013). Em solução aquosa, bem como em outros solventes, os corantes seguem a lei de Beer-Lambert ($A=c\epsilon l$), ou seja, a concentração do corante (c , mol.L⁻¹) é diretamente proporcional a sua absorvância (A , adimensional). Considera-se ainda a absortividade molar (ϵ , L.mol⁻¹ cm⁻¹), constante para um mesmo solvente, e o caminho óptico (l , cm), o caminho percorrido pela radiação eletromagnética até atingir a molécula. Isso sugere que um corante possui elevada capacidade de interagir com a radiação eletromagnética, apresentando coeficiente de absortividade molar da ordem de 10⁴ e 10⁵ M⁻¹ cm⁻¹(HAN et al., 2016), e reiterando o fato de serem importantes causadores de poluição em cursos hídricos, pois pequenas quantidades dissolvidas podem conferir intensa cor ao meio.

Muitas vezes, os corantes são resultado de misturas de vários outros compostos que, por sua vez, não possuem composição química da mistura definida, sendo assim, são compostos complexos e costumam dificultar sua identificação. Assim, os nomes comerciais são mais utilizados do que os nomes químicos. A *American Association of Textile Chemists and Colorists* (AATCC) e a *British Society of Dyers and Colorists* (BSDC) publicam permanentemente o chamado o *Colour Index* (CI), uma lista com os nomes e os números dos corantes como forma de padronização (ABIQUIM, 2013).

Das 200 mil toneladas de corantes produzidas anualmente, a indústria têxtil consome cerca de 60 mil toneladas a cada ano. De acordo com o CI, em todo o mundo são sintetizados e disponibilizados mais de 10 mil tipos de corantes (PAIVA, 2015).

Durante o processo de tingimento dos tecidos, são utilizados corantes, sais, agentes dispersantes, metais pesados e emulsificantes. Para que o processo ocorra de forma efetiva, grandes quantidades de água são necessárias (ZANONI e

CARNEIRO, 2001). Estima-se que a cada quilograma de tecido, são utilizados em média 75 litros água são utilizados no processo de tinturaria e lavagem (LEITE et al., 2015).

Considerando todo o volume utilizado no processamento, bem como a composição do efluente descartado, dentre todos os setores industriais, a indústria têxtil é uma das maiores responsáveis pela poluição ambiental no mundo (GUMUS e AKBAL, 2010). A Tabela 3, de acordo com a Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM), algumas empresas produtoras de corantes no país.

Tabela 3 - Empresas fabricantes de corantes e pigmentos no Brasil.

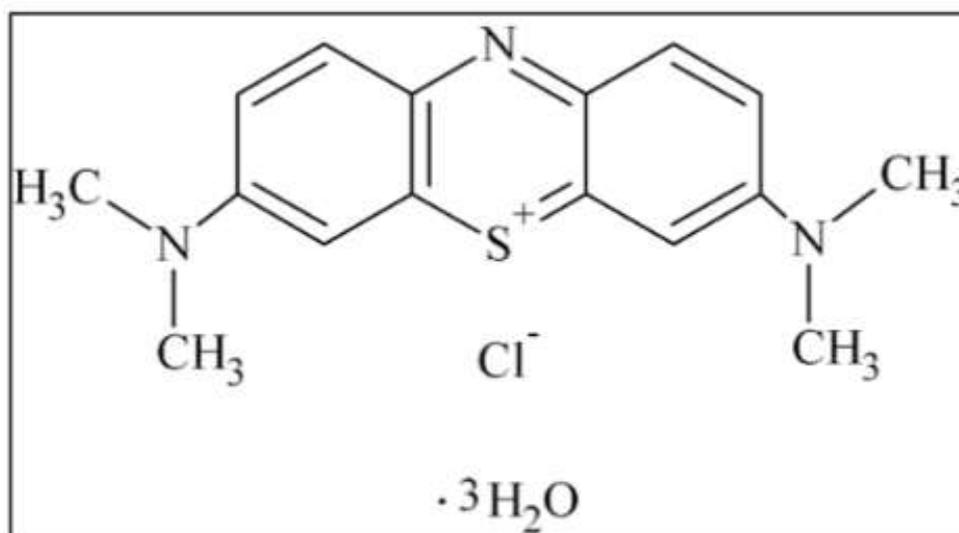
EMPRESA	PRODUTO
A Chimical	Corantes ácidos, básicos e diretos
Ban Química	Corantes à tina
BASF	Pigmentos orgânicos, básicos e agentes de branqueamento óptico
Brancotex	Pigmentos orgânicos
Cabot	Negro de fumo
Clariant	Agentes de branqueamento óticos, corantes ácidos, básicos, à cuba, diretos, dispersos, ao enxofre, corantes mordentes, pré-metalizados, reativos e pigmentos orgânicos
Columbia Chemicals	Negro fumo
Dry Color	Pigmentos orgânicos
DyStar	Corantes azoicos e agentes de branqueamento ótico
Lanxess	Pigmentos inorgânicos
Dupont	Dióxido de titânio
Millennium/Cristal	Dióxido de titânio

Fonte: ABIQUIM (2019).

Dentre os corantes catiônicos, o azul de metileno (AM) é largamente utilizado como molécula modelo para diversos estudos. De acordo com sua estrutura química, pode ser classificado como uma fenotiazina, com grupo cromóforo e um anel contendo um átomo de nitrogênio que interage com dois grupos metila, resultando em elevada resistência a processos de biodegradação (CHOWDHURY et al., 2009).

A Figura 5 mostra sua fórmula estrutural tri-hidratada que possui a toxicidade menos do que sua fórmula anidra. As características distintas de ambas as fórmulas podem ser observadas na Tabela 4 (CEMIN, 2019).

Figura 5 - Fórmula estrutural do azul de metileno tri-hidratado.



Fonte: Sabnis (2010).

Quimicamente conhecido como cloreto de 3,7-bis-dimetilaminofenotiazin-5-a, o AM é um dos corantes mais utilizados pela indústria têxtil, muito comum no tingimento de seda e algodão, pode atuar indicando a presença de detergentes aniônicos em água por meio de mecanismos redox e na análise quantitativa de sulfetos. Além da utilização em tingimentos têxteis, o AM é utilizado no campo da medicina fotodinâmica

para o reconhecimento de tecidos anormais (WAINWRIGHT, 2011; ISENMANN, 2014).

Tabela 4 - Propriedade do azul de metileno anidro e tri-hidratado.

Propriedade	AM anidro	AM tri-hidratado
Fórmula moléculas	$C_{16}H_{18}Cl_3S$	$C_{16}H_{18}Cl_3S \cdot 3H_2O$
Massa molar	319,85 g mol ⁻¹	373,90 g mol ⁻¹
Máxima absorção na região visível	661 nm	663 nm
Solubilidade	Água, etanol, etano-1,2-diol e met-2oxietanol	Água, etanol e em triclorometano
pK _a	2,6; 11,2	2,6; 11,2
Temperatura de fusão	100-110 °C	100-110 °C

Fonte: Adaptado de Sabnis (2010).

A Tabela 5 abaixo mostra dados sobre a toxicidade do azul de metileno de acordo com diferentes doses em organismos diferentes.

Tabela 5 - Toxicidade do azul de metileno.

Estudos em animais	Dose tóxica (mg Kg⁻¹)	Manifestação tóxica
Ratos	5 – 50	Morte celular programada de neurônios
Camundongos	3500	
Ovelhas	40	
Cães	10 - 20	

Estudos em humanos	Dose tóxica (mg Kg⁻¹)	Manifestação tóxica
	2 – 4	Anemia hemolítica, descamação da pele em crianças
	7	Náusea, vômitos, dores abdominais e no peito, febre, hemólise
	7,5	Febre elevada
	20	Hipertensão
	80	Cianose

Fonte: Miclescu e Wikluand (2010).

3.4. TECNOLOGIAS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

Muitos métodos podem ser utilizados para o tratamento de efluentes têxteis, tais como, coagulação, floculação, fotocátalise, ozonólise, oxidação biológica, troca iônica, adsorção e métodos combinados. Os métodos de coagulação e floculação são considerados eficazes para a remoção de materiais particulados, e até mesmo para a remoção de corantes, porém, o pH do sistema afeta a carga da superfície dos coagulantes e, conseqüentemente a estabilização da suspensão, demandando um controle rigoroso do pH e, muitas vezes, inviabilizando tecnicamente o método (SABUR, KHAN e SAFIULLAG, 2012).

O tratamento biológico utilizando o processo do lodo ativado pode efetivamente diminuir a demanda química de oxigênio do efluente, no entanto não é suficiente para a remoção de cor (SOLMAZ et al., 2006). A oxidação química com ozônio, ou uma versão combinada de ozônio, radiação ultravioleta (UV) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂), formam um método poderoso para a remoção de corantes, porém,

os custos de instalação e manutenção podem ser impeditivos para sua implementação (CORREA, FRANCO e GONZALEZ, 2019).

Os efluentes de algumas indústrias também podem ser tratados por foto-oxidação utilizando algumas substâncias fotoativas, tal como o óxido de titânio, porém os sistemas de tratamento requerem uma fonte de radiação UV ou devem ser instalados em áreas com intensa incidência de luz solar, sendo essa uma limitação sazonal, dependendo da localização geográfica da planta industrial (KANAKARAJU e GLASS, 2013).

A Tabela 6 compara alguns processos de tratamento de efluentes têxteis pelas rotas química, física e biológica, e mostra algumas vantagens e desvantagens de cada um deles (YAGUB et al., 2014).

Tabela 6 - Tipos de tratamentos para efluentes com cor.

Tratamentos Biológicos		
Método	Vantagens	Desvantagens
Descolorização por fungos ligninolíticos	Degradação de corantes por enzimas	Custo de produção elevado
Sistema de biorremediação aeróbico	Descoloração de corantes azo e outros hidrossolúveis	Produção de metano e sulfeto de hidrogênio
Adsorção por biomassa microbiana viva ou morta	Corantes realizam ligações com espécies microbianas	Não efetivo com todos os corantes
Outras culturas microbianas (bactérias mistas)	Descolorização em 24-30 h	Sob condições aeróbicas corantes azo não são metabolizados

Tratamento químico		
Método	Vantagens	Desvantagens
Processos oxidativos	Simplicidade de aplicação	Necessidade de ativação do peróxido de hidrogênio
Reações de Fenton	Disponibilidade de reagentes	Geração de lodo
Ozonólise	Aplicação na forma gasosa, não altera volume do efluente	Tempo de meia-vida curto (20 min)
Degradação fotoquímica	Baixa quantidade de odores, não há produção de lodo	Formação de subprodutos
Degradação eletroquímica	Sem consumo de reagentes químicos e sem acúmulo de lodo	Degradação diminui com o aumento da vazão do efluente
Hipoclorito de sódio	Inicia e acelera a clivagem das ligações azo	Formam aminas aromáticas
Tratamentos Físicos		
Método	Vantagens	Desvantagens
Filtração por membranas	Remove todos as classes de corantes	Alta produção de lodo
Troca iônica	Reciclagem do adsorvente	Não efetivo em todos os corantes
Coagulação/floculação	Baixo custo	Alta produção de lodo
Irradiação	Oxidação efetiva em escala laboratorial	Requer grande quantidade de oxigênio dissolvido
Coagulação eletrocinética	Economicamente viável	Alta produção de lodo
Adsorção em carvão ativado	Bom nível de remoção de vários corantes	Alto custo

Fonte: Adaptado de Yagub et al. (2014).

É muito comum a aplicação de métodos combinados no sentido de buscar maior eficácia e menor custo. Assim, esses processos possuem mais flexibilidade para serem modificados e adaptados para maximizar sua viabilidade em termos de

aplicação industrial. Dentre esses métodos físico-químicos, a adsorção (fisissorção ou quimissorção) surge como um dos mais estudados.

3.5. ADSORÇÃO

O processo de adsorção requer, antes de tudo, que o material adsorvente possua capacidade de reter grandes quantidades do contaminante. Entre os processos supracitados para remoção de corantes de efluentes, os processos de adsorção têm recebido cada vez mais atenção por serem altamente eficazes, seletivos (RASHED, 2013; CRINI et al., 2018) e por não ser um método destrutivo (TIWARI, 2017). Dependendo do tipo de adsorvente utilizado, os custos podem ser elevados, porém, adsorventes alternativos podem ser explorados, tais como, os bioadsorventes (SRINIVASAN e VIRARAGHAVAN, 2010), os adsorventes recuperados de resíduos industriais (JAIN et al., 2003; SILVA et al., 2018), ou ainda adsorventes de mais alta tecnologia podem ser destinados a outros fins após sua saturação com corantes (CERNIGLIARO et al., 1999; GUBALA et al., 2020).

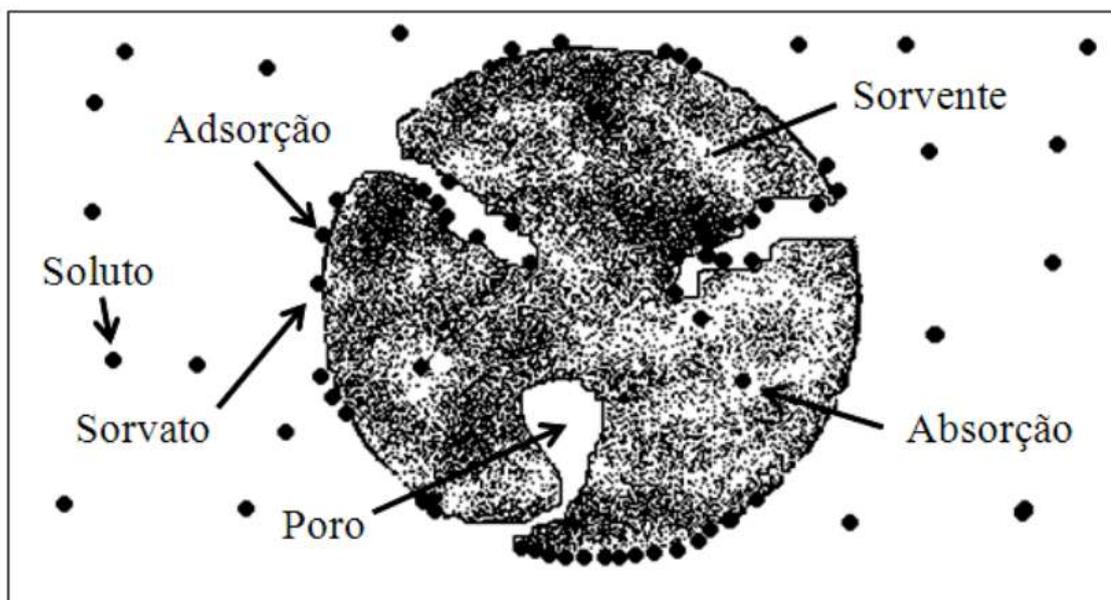
Adsorção é um fenômeno de superfície que é caracterizado pela concentração de um composto químico (adsorvato) de sua fase líquida ou vapor sobre a superfície de um sólido (adsorvente). A ligação ocorre quando a energia de ligação é maior entre adsorvato-adsorvente do que adsorvato-adsorvato. A adsorção é potencializada de acordo com tamanho da área específica do material. A ligação pode ser física ou química, também chamadas de fisissorção e quimissorção, respectivamente (CHIO, 2002).

Entre as técnicas citadas, as tecnologias que fazem uso da adsorção têm chamado a atenção por apresentarem conveniência na remoção de metais tóxicos de

água/efluente, devido à facilidade, baixo custo, flexibilidade no design e condições de operação, deixando a fase fluida com baixa concentração de contaminantes (CULITA et al., 2013). Essa técnica também permite a regeneração e reuso do adsorvente em múltiplos ciclos de sorção. Diversos tipos de adsorventes são conhecidos, tais como, carvão ativado, zeólitas, lignocelulose, argilominerais e muitos outros, e têm sido desenvolvidos para a adsorção de contaminantes de água. Recentemente, foi desenvolvido um adsorvente baseado em partículas magnéticas, as quais facilitam muito as etapas de tratamento devido à possibilidade de atração magnética do material adsorvente (CULITA et al., 2016).

De maneira geral, considerando processos de adsorção e absorção, o sorvato é a substância a ser sorvida e o material que o recebe chamado de sorvente, como ilustra a Figura 6 (FOUST et al., 1982). Em um sistema sólido-líquido pode ocorrer a adsorção, que é o processo de separação de moléculas da fase líquida (soluto) pela transferência destas moléculas para a superfície de um sólido (adsorvente), dessa forma, pode-se compreender a adsorção como o acúmulo de uma substância em uma interface. Os processos de adsorção são muito importantes para a resolução de diversos problemas na área da engenharia química e no setor industrial, de maneira geral (PAIVA, 2020).

Figura 6 - Representação da interação adsorvente e adsorvato.



Fonte: Montanher (2007).

A adsorção pode ser através de interações físicas também chamada de fisissorção ou químicas conhecidas como quimissorção (Tabela 7). Interações como forças de Van der Waals, eletrostáticas, polarização dipolo-dipolo e dipolo-induzido são exemplos de interações do tipo fisissorção. São ligações fracas e de longo alcance e permitem a formação de várias camadas de interação, não específica, rápida e reversível. As moléculas não são modificadas e não perdem suas identidades. Por outro lado, na adsorção química a interação adsorvato-adsorvente é via ligação química, com compartilhamento de elétrons. Diferente da fisissorção, são ligações mais fortes e específicas, organizadas em monocamadas, atuam em ampla faixa de temperatura e podem ser irreversíveis (HUBER et al., 2019).

Tabela 7 - Principais diferenças entre adsorção física e química.

Adsorção física	Adsorção química
Causada por força de Van der Waals	Causada por ligação covalente
Adsorvente quase não é afetado, podendo até ser totalmente recuperado após a dessorção	Adsorvente altamente modificado na superfície, perdendo sua identidade original
Lenta ou rápida	Instantânea
Acontece somente abaixo da temperatura crítica	Acontece também em altas temperaturas
$\Delta H^{\circ}_{ads} < 40 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta H^{\circ}_{ads} > 80 \text{ kJ mol}^{-1}$
Formação de multicamadas abaixo da temperatura crítica	Formação de monocamadas

Fonte: Adaptado de Panic et al. (2013).

Além dos fatores gerais como temperatura, velocidade de agitação, relação adsorvente-adsorvato, tamanho das partículas, a presença de outros compostos competindo pelo mesmo sítio de ligação pode influir no processo de adsorção. Outros fatores específicos como polaridade, tamanho da molécula, distribuição do tamanho dos poros, hidrofobicidade do adsorvato, área específica e tipos de grupos funcionais do adsorvente também influem na adsorção (FOGLER, 2002).

3.5.1. Modelos teóricos de adsorção

Independentemente do tipo de sistema de adsorção utilizado, o estudo do equilíbrio e cinéticos são indispensáveis para a compreensão dos mecanismos envolvidos e para um futuro dimensionamento visado sua aplicação industrial. Devido ao processo de adsorção ser considerado uma operação de transferência de massa, é necessário saber qual é o limite da adsorção, podendo essa quantidade ser

calculada com a ajuda das isotermas de adsorção. As isotermas correlacionam a quantidade de adsorvato com a concentração em equilíbrio em solução, isto é, mostram a capacidade de adsorção de um adsorvente, avaliando quantitativamente o processo (RASHED, 2013). Os modelos matemáticos mais frequentemente utilizados para descrever tais processos são os de Langmuir e Freundlich, sendo que outros, tais como Sips, Temkin e Dubinin-Radushkevich, muitas vezes ajustam-se de forma mais adequada aos dados experimentais, dependendo de peculiaridades do processo (TURIEL et al., 2003; DADA et al., 2012).

A isoterma de Langmuir é a mais comumente utilizada para descrever arranjos em monocamada e assume que não há interação entre as moléculas adsorvidas (interação adsorvato-adsorvato) e que os sítios do adsorvente são homogêneos, possuindo todos a mesma energia. Esse modelo é representado na forma não linear pela Equação 1.

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

Em que:

q_e = quantidade de adsorvato adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

C_e = concentração de adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1});

q_m = capacidade máxima de cobertura por monocamada (mg g^{-1});

K_L = constante de equilíbrio da isoterma de Langmuir (L mg^{-1}).

A isoterma de Freundlich é frequentemente utilizada para descrever a adsorção em superfícies heterogêneas e assume que não há saturação dos sítios, ou seja, a

adsorção ocorre em diversas camadas no material adsorvente. A Equação 2 representa o modelo na forma não linear.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

Em que:

K_F = constante da isoterma de Freundlich (mg g^{-1});

C_e = concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1});

n = fator de intensidade de adsorção;

q_e = quantidade de adsorvato adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}).

A isoterma de Temkin leva em conta, explicitamente, as interações adsorvato-adsorvato e, a valores intermediários de concentração, assume que o calor de adsorção de todas as moléculas na camada deve decrescer linearmente, resultando em uma distribuição uniforme de energia de ligação (Equação 3).

$$q_e = \frac{(RT)}{b_T} \ln(A_T C_e) \quad (3)$$

Em que:

A_T = constante da isoterma de Temkin (L mg^{-1});

b_T = calor de adsorção da isoterma de Temkin (J mol^{-1});

R = constante universal dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$);

T = temperatura (kelvin, K);

C_e = concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}).

Os modelos de adsorção podem ser linearizados para a extração dos parâmetros de interesse, para tratamento sistemático do processo de adsorção. A Tabela 8 apresenta as equações dos principais modelos teóricos de adsorção na sua forma linearizada e não-linearizada, bem como a indicação dos eixos gráficos no caso da linearização.

Tabela 8 - Principais modelos de adsorção e suas equações.

Modelo	Forma não-linear	Forma linear	Eixos do gráfico
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{(1 + K_L C_e)}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{(K_L q_m) C_e} + \frac{1}{q_m}$	$\frac{1}{q_e}$ vs. $\frac{1}{C_e}$
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$	$\log(q_e)$ vs $\log(C_e)$
Temkin	$q_e = \frac{(RT)}{b_T} \ln(A_T C_e)$	$q_e = \left(\frac{RT}{b}\right) \ln A + \left(\frac{RT}{b}\right) \ln C_e$	q_e vs $\ln C_e$
Sips	$q_e = \frac{K_s C_e^{\beta_s}}{1 + a_s C_e^{\beta_s}}$	$\beta_s \ln C_e = -\ln\left(\frac{K_s}{q_e}\right) + \ln(a_s)$	$\ln\left(\frac{K_s}{q_e}\right)$ vs. $\ln(C_e)$
Dubinin-radushkevich	$q_e = q_s \exp(-B \varepsilon^2)$ $\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$	$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}}$	$\ln q_e$ vs. ε^2

Fonte: Adaptado de Ayawei, Ebelegi e Wankasi (2017); e Al-Senani e Al-Kadhi (2019).

3.5.2. Modelos Cinéticos

Os parâmetros cinéticos da reação de adsorção são cruciais para o escalonamento do processo de adsorção, pois possibilitam economia de energia e contribuem para viabilizar o processo industrial em relação às condições operacionais. Os modelos cinéticos normalmente avaliados são os de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, utilizando equações bem estabelecidas, por exemplo, por

Lagergren e Ho, respectivamente (QIU et al., 2009). Outros modelos podem ser considerados, tais como o modelo da difusão intrapartícula e Elovich para sólidos porosos e com distribuição heterogênea dos sítios de adsorção, respectivamente (WU et al., 2009; RADNIA, GHOREYSHI e YOUNESI, 2011). A Tabela 9 apresenta as equações dos principais modelos, tanto na forma não-linear como na forma linear.

Tabela 9 - Modelos cinéticos.

Modelo	Forma não-linear	Forma linear	Eixos do gráfico
Pseudo-primeira ordem	$q_t = q_e(1 - e^{-kt})$	$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - kt$	$\log(q_e - q_t) \text{ vs } t$
Pseudo-segunda ordem	$q_t = \frac{q_e^2 kt}{1 + (q_e kt)}$	$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$\frac{t}{q_1} \text{ vs } t$
Difusão intrapartícula	$q_t = k_{id} t^{1/2} + C$	$q_t = k_q \sqrt{t} + C$	$q_1 \text{ vs } t^{1/2}$
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t)$	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$	$q_1 \text{ vs } t$

q_t =quantidade de adsorvato adsorvido no tempo t (mg g^{-1}); q_m =quantidade máxima de adsorvato adsorvido (mg g^{-1}); t =tempo da reação (min); k_f =constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (min^{-1}); k_s =constante de pseudo-segunda ordem ($\text{Lmol}^{-1}\text{min}^{-1}$).

Fonte: Autoria própria (2020)

3.6 TIPOS DE ADSORVENTES

Os materiais sólidos utilizados como adsorventes podem estender-se por uma larga faixa de formas químicas e diferentes estruturas de superfície. Isso pode ser percebido na vasta quantidade de aplicações industriais ou em escala de laboratório. De forma geral, os adsorventes podem ser classificados em cinco categorias: (1) materiais naturais, tais como, serragem, madeira, terra filler ou bauxita; (2) materiais naturais tratados para desenvolver suas estruturas e propriedades, tais como, carvão ativado, alumina ativada ou sílica gel; (3) materiais manufacturados, tais como resinas poliméricas, zeólitas ou aluminossilicatos; (4) resíduos sólidos agrícolas e co-produtos industriais, tais como, resíduos de perfuração de poços, cinza volante, lama vermelha proveniente da extração de bauxita; e (5) bioadsorventes, tais como, quitosana, fungos ou biomassa bacteriana (CRINI et al., 2018).

Os diferentes tipos de adsorventes podem ser também classificados como convencionais ou não-convencionais (CRINI, 2004, 2005), como apresentado na Tabela 10.

Tabela 10 - Adsorventes convencionais e não convencionais para remoção de poluentes de águas residuais.

Adsorventes convencionais	
Carbóno ativado comercial	<ul style="list-style-type: none"> • Madeira • Turfa • casca de coco • Carvão
Materiais inorgânicos	<ul style="list-style-type: none"> • Alumínio ativado • Sílica Gel • Zeólitas • Peneiras moleculares
Resina de troca iônica	<ul style="list-style-type: none"> • Resinas orgânicas poliméricas • Resinas não porosas • Polímeros reticulado poroso
Adsorventes não convencionais	
Materiais naturais	<ul style="list-style-type: none"> • Materiais inorgânicos • Materiais siliciosos • Argila
Resíduos agrícolas	<ul style="list-style-type: none"> • Serragem • Cascas • Resíduos sólidos
subprodutos industriais	<ul style="list-style-type: none"> • Cinzas • Lama vermelha • Lodo • Lama de hidróxido de metal
Carbóno ativado de resíduos sólidos	<ul style="list-style-type: none"> • Resíduos agrícolas sólidos • Subprodutos industriais
Biossorventes	<ul style="list-style-type: none"> • Biomassa • Quitosana • Outros polissacarídeos e derivados
Adsorventes diversos	<ul style="list-style-type: none"> • Resíduo de algodão • Cucurbituriloss • Carlixarenos • Hidrogel

Fonte: Crini et al. (2018).

Dentre os adsorventes não-convencionais, os bioadsorventes são um grupo que aliam bem a ideia da produção de materiais de baixo custo com o reaproveitamento de resíduos agrícolas.

A Tabela 11 apresenta alguns exemplos de bioadsorventes investigados para adsorção de corantes e efluentes.

Tabela 11 - adsorventes alternativos investigados na remoção de corantes.

Adsorvente	Adsorvato	pH	Tempo (min)	Q _{máx} (mg g ⁻¹)	Referência
Ossos calcinados de animais	Red direct 75	>3< 8,4	-	24,56	EL HADDAD et al. (2013)
Esferas de apolidopamina	Azul de Metileno	10	80	90,7	FU et al. (2015)
Cascas de amendoim	Corante aniônico light green	2-4	100	103,1	ZHAO et al. (2014)
Cascas de milho	Corante Preto Eriocromo	2	60	167,1	VUCUROVIC et al. (2014)
Fibras de Palma	Azul de metileno	7	-	190	WANG; LI (2013)
Mineral Poroso (Vaterite Famboidal)	Preto Eriocromo	5	105 min	158,73	SAIKIA; DAS (2014)
Flocos de quitosana extraído de exoesqueleto de camarão e de peixe	Corante ácido amarelo	3	30	0,180	IQBAL et al. (2014)
Cascas de castanha de caju	Vermelho Congo (Cl=22.210)	3	90	5,184	KUMAR et al. (2010)
Pinha seca e triturada	Ácido azul 7	2	30	42,19	MAHMOODI et al. (2010)
<i>Eichhornia crassipes</i>	Vermelho congo	-	90	1,58	WANYONYI; ONYARI (2014)
<i>Hectorite modificada</i>	Vermelho congo	-	120	182	XIA et al. (2011)

Fonte: Adaptado de Paiva (2020).

Apesar das vantagens associadas ao baixo custo de obtenção da matéria-prima para a produção dos bioadsorventes e o apelo ambiental devido à destinação adequada de resíduos agrícolas, um limitante é a baixa possibilidade de modificação

desses materiais e, conseqüentemente, a falta de seletividade e/ou especificidade. Alguns bioadsorventes mostram sérias limitações quanto ao alto nível de lixiviação de contaminantes adsorvidos, o que pode inviabilizar sua aplicação (SINGH et al., 2019).

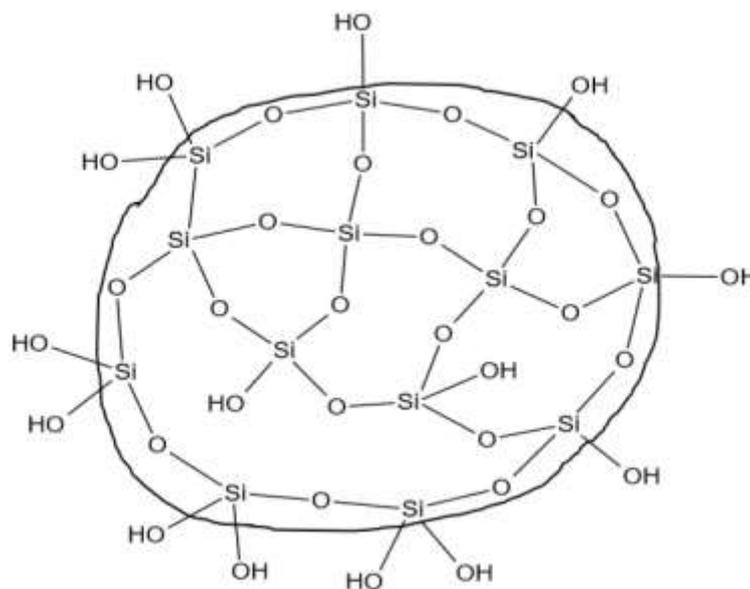
Em muitas situações, porém, é necessário que o adsorvente apresente um nível elevado de seletividade ou especificidade, ou ainda seja capaz de atuar em condições experimentais drásticas. Assim, é necessário que materiais mais avançados sejam desenvolvidos.

Os adsorventes baseados em sílica são muito utilizados nesse sentido e reúnem uma série de variações, tais como, sílicas-gel, sílicas mesoporosas, sílicas modificadas, entre outras.

3.5.3. Sílica mesoporosa

Um dos materiais mais estudados como adsorvente é a sílica, que vem ganhando espaço nos processos químicos por possuir elevada robustez, ou seja, estabilidade térmica, química e mecânica. A sílica é composta por unidades tetraédricas de SiO_4 aleatórias, com diversas ligações Si-O-Si (grupos siloxanos) e, na superfície, Si-OH (grupos silanóis), tal como pode ser observado na Figura 7. A modificação da superfície da sílica é muito explorada, pois permite direcionar sua aplicação de forma específica, usualmente utilizada como esqueleto para síntese de materiais modificados quimicamente (VILAR, 2007).

Figura 7 - Representação esquemática da estrutura da sílica.



Fonte: Adaptado de Perry (2005).

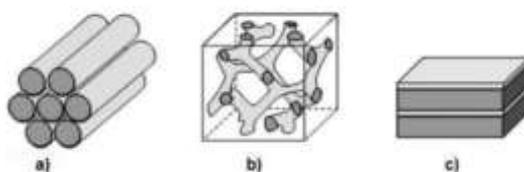
Desde 1992, o preparo de sílicas mesoporosas tem aberto amplo campo de aplicação. Esses materiais podem ser obtidos pelo uso de agentes estruturantes, tais como os surfactantes, os quais, após remoção, deixam cavidades na matriz inorgânica. Algumas características importantes desse tipo de sílica são a alta área específica, o grande volume de poros e sua notável uniformidade estrutural (BRUZZONITI et al., 2011). Além disso, a superfície da sílica, repleta de grupos silanol (Si-OH), pode ser modificada com grupos orgânicos com propriedades específicas a partir do processo de funcionalização. Diversos tipos de modificações têm sido conduzidos fornecendo novas funcionalidades para a superfície, apropriadas às diversas aplicações em catálise, adsorção, separação, cromatografia etc. A identificação e remoção de íons metálicos em soluções aquosas, controle de poluição e recuperação de metais, que são importantes desafios industriais, tem sido estudado com a aplicação de sílica mesoporosa modificada (MATHEW, 2015).

Os principais materiais porosos baseados em sílica são MCM-48 (Mobil Composition of Matter), MCM-41, HMS (Hexagonal mesoporous silica) e SBA-15 (Santa Barbara Amorphous). São considerados superiores para o processo de adsorção devido à grande área específica, distribuição do tamanho de poros estreita e o tamanho dos poros podem ser controlados. Além disso, sua afinidade com outros materiais pode ser controlada pela introdução de grupos funcionais em sua superfície (DA'NA, 2017).

A sílica mesoporosa possui a superfície ideal para investigação dos grupos funcionais na superfície para adsorção de alguns tipos de íons. Um dos primeiros tipos de sílica mesoporosa preparada foi a MCM-41. A MCM-41 tem uma grande superfície acessível e facilmente modificável permitindo alcançar as propriedades de adsorção desejáveis (CHEN, 2016). Alguns exemplos de adsorção utilizando sílica mesoporosa modificada são citados a seguir: adsorção de íons Cr(III) utilizando MCM-41 funcionalizada com 2- (ureilenometil) piridina (MATHEW, 2015), funcionalização da sílica MCM-41 com ácido pentano-1,2-dicarboxílico para adsorção de Fe(III) (PARAMBADATH, 2015), adsorção simultânea de íons Pb(II) e MnO_4^- com MCM-41 funcionalizada com grupo amino e ácido anídrico nitrilotriacético (CHEN, 2015).

Os três principais componentes da família M41S são MCM (Mobil Composition of Master) 41, as mais estudadas devido a sua fase hexagonal, MCM-48 em fases cúbicas e MCM-50 com fase lamelar, muito estável ao tratamento térmico conforme ilustra a Figura 8 (CIESLA e SCHUTH, 1999; MAGALHÃES, 2011).

Figura 8 - Estruturas da família M41s a) MCM-41, b) MCM-48 e c) MCM-50.



Fonte: Silva (2003).

A empolgante descoberta de novas peneiras moleculares, como são geralmente chamadas as sílicas mesoporosas de Mobile Composition Of Matter, desde o começo da década de 90, abriram novas oportunidades para a pesquisa em materiais. Além da facilidade de síntese, este material apresenta características como boa estrutura mesoporosa e superfície recoberta por grupos silanóis, elevada área específica, grande volume de poro, tamanho dos poros uniformes e ajustáveis, baixa densidade, não tóxico ao meio ambiente, fácil modificação das propriedades superficiais e boa biocompatibilidade. Entre os materiais mesoporosos, a MCM-41 tem recebido bastante atenção devido às suas várias aplicações nos campos da adsorção, separação, catálise, ligação com fármacos, sensores, entre outros (MATHEW, 2016).

3.5.4. Sílica mesoporosa aplicada em adsorção de efluentes têxteis

A literatura relata trabalhos sobre materiais adsorventes de corantes têxteis feitos de sílica mesoporosa. Por exemplo, Li et al., (2015) descreve a sílica mesoporosa magnética revestida com quitosana, com boa capacidade de adsorção e boa resposta magnética, com sucesso para remoção de AM, que apresentou capacidade de adsorção de 43,03 mg g⁻¹. Após a adsorção, o material pode ser facilmente separado com um ímã.

Ge et al. (2018), sintetizou a sílica mesoporosa modificada com grupos amino/nitro (SBA-12-NH₂) para adsorção de AM e Cu²⁺. Os resultados mostraram boa efetividade do material com capacidade de adsorção de 91,1 mg g⁻¹ para AM e 49,8 mg g⁻¹ para Cu²⁺. Taxa de remoção rápida com 1,228 g mg⁻¹ min⁻¹ e 0,048 g mg⁻¹ min⁻¹ para AM e Cu²⁺, respectivamente.

A funcionalização com ácido succínico em MCM-41 (SA-MCM-41) descrita por MATHEW et al. (2016) também foi uma alternativa para o uso de sílica mesoporosa. Os testes de adsorção foram feitos com rodamina 6G, AM e amarelo metanil. O material produzido apresentou área específica de $809 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Os três corantes foram mais eficientes em pH 7, alcançado equilíbrio de adsorção no tempo de 20 min. A efetividade de adsorção foi de quase 100% para os corantes AM e rodamina 6G e aproximadamente 40% para amarelo metanil, nas concentrações de 20 mg L^{-1} .

Em outro trabalho feito por HUANG et al., (2011), o material desenvolvido foi a SBA-15 utilizando surfactantes não iônicos, resultando em uma sílica com afinidade por moléculas catiônicas. Área superficial obtida foi de $659 \pm 45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Os corantes utilizados para a pesquisa foram AM e *Janus Green B*, os quais obtiveram capacidade de adsorção de 0,15 e 0,13 mmol g^{-1} , respectivamente.

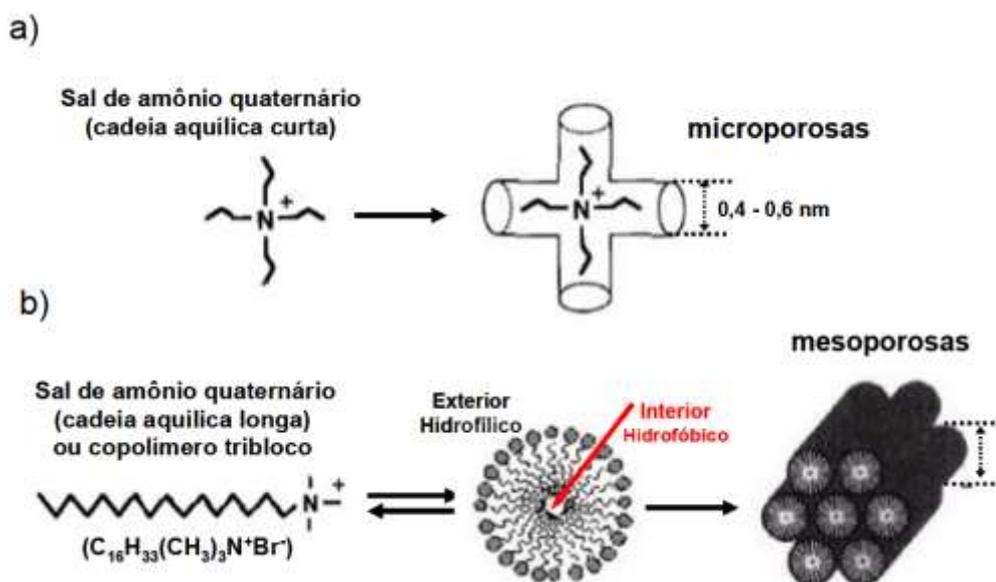
3.5.5. Síntese de materiais porosos

Uma das técnicas para síntese de silicatos mesoporosos é a partir de uma fonte de sílica, um surfactante e um solvente em suas devidas proporções. Também são utilizados ácidos, bases e sais como agentes dilatadores e co-solventes. As variações das condições experimentais durante a síntese podem resultar em diferentes materiais (SILVA, 2003).

De acordo com Magalhães (2009), a MCM-41 foi originalmente sintetizada a partir de uma fonte de sílica, um surfactante catiônico, brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), uma base (hidróxido de tetrametilamônio) e água. Essa solução é levada ao tratamento hidrotérmico a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ por 48 h. O material é resfriado e filtrado, o sólido obtido deve ser lavado e seco. Finalmente, o material foi calcinado a $540 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5h para a remoção do agente estruturante.

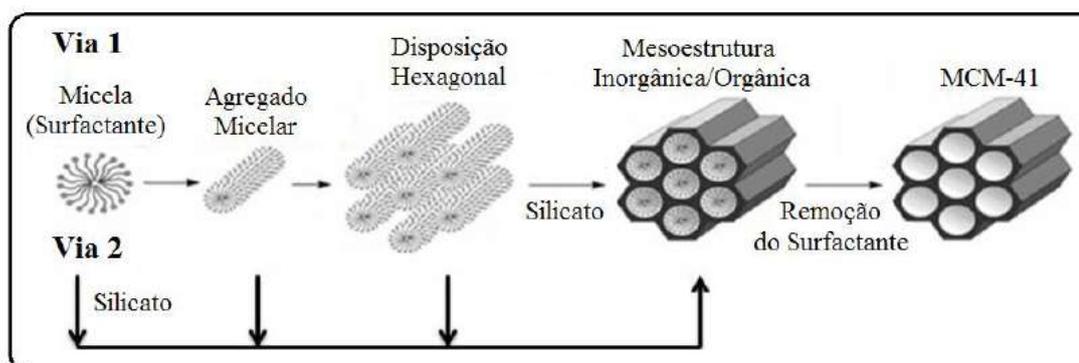
Os surfactantes, ou agentes estruturantes, são utilizados como molde para formação do híbrido orgânico-inorgânico ordenado. Quando calcinado, o surfactante é removido, restando a estrutura porosa do silicato, como ilustrado na Figura 9. Já na Figura 10, é ilustrado o mecanismo de formação da MCM-41 (SILVA, 2003).

Figura 9 - Representação esquemática da formação de peneiras moleculares microporosas (a) e mesoporosas (b).



Fonte: Silva (2003).

Figura 10 - Mecanismo de formação da MCM-41.



Fonte: Silva (2003).

4. METODOLOGIA

4.1. MATERIAIS E REAGENTES

Para a elaboração dos experimentos práticos foram necessários os seguintes reagentes apresentados na Tabela 12:

Tabela 12 - Reagentes utilizados na síntese da SMPE e na adsorção de AM.

Reagente	Marca	Pureza min	Massa molar (g/mol)
Acetato de etila ($\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$)	Synth	99,5%	88,11
Álcool Isopropílico ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$)	Synth	99,5%	66,10
Brometo de cetiltrimetilamonio – CTAB ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$)	Inlab	98%	364,45
Metasilicato de sódio ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	Dinâmica	99%	212,74
Azul de metileno ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$)	Neon	99%	319,85
Hidróxido de Sódio (NaOH)	Neon	97%	40,00
Ácido Clorídrico (HCl)	BioTec	37%	36,46
Ácido Sulfúrico (H_2SO_4)	BioTec	95-98%	98,08
Cloreto de Sódio (NaCl)	Neon	99,5-100%	58,44

Fonte: Autoria própria (2020)

4.2. SÍNTESE DA SÍLICA MESOPOROSA

A metodologia utilizada para a síntese da SMPE foi descrita por MELÉNDEZ-ORTIZ (2013) e algumas adaptações foram feitas na tentativa de reduzir o custo de produção e o tempo do processo de síntese.

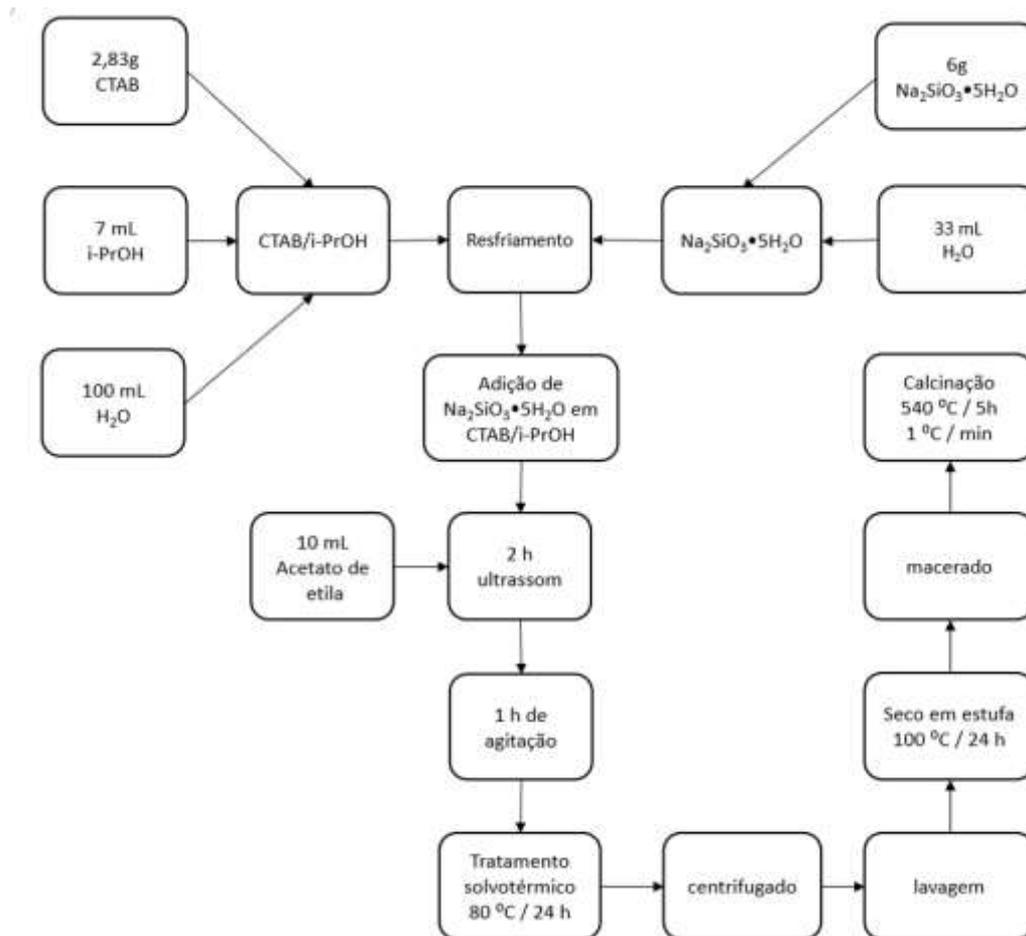
Uma descrição detalhada da síntese é mostrada no esquema da Figura 11: em um frasco erlenmeyer de 250 mL, foram dissolvidos 2,83 g de brometo de CTAB em 7 mL de isopropanol e 100 mL de água deionizada e, sob agitação magnética, a mistura foi aquecida até dissolução total do soluto, rendendo uma solução de CTAB $7,3 \times 10^{-2}$ M. Em outro frasco erlenmeyer de 250 mL dissolveu-se 6,0 g de metassilicato de sódio pentahidratado em 33 mL de água deionizada sob agitação magnética vigorosa, com aquecimento até sua dissolução total. Ambas as soluções foram acondicionadas em refrigerador até a temperatura de ~ 4 °C.

Após a estabilização térmica, a solução de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foi lentamente adicionada à solução de CTAB/i-PrOH, gota a gota, à vazão média de 1,1 mL min, sob agitação magnética vigorosa, em banho de gelo, para manter a temperatura baixa e constante. A solução foi submetida ao banho de ultrassom de frequência 50 Hz por 2 h. Na sequência, adicionou-se lentamente 10 mL de acetato de etila com vazão média de 0,33 mL min. O conteúdo do frasco voltou ao sonicador por mais 5 minutos na mesma frequência e, posteriormente, foi mantida sob agitação magnética por 1 h à temperatura de 30 °C.

Em seguida, o líquido foi transferido para um frasco de 1 L com tampa e batoque, o qual foi acondicionado em estufa a 80 °C por 24 h. Após o tratamento em condições solvotérmicas, o sólido branco formado foi filtrado, lavado com água em abundância, seco em estufa a 100 °C por 24 h. O sólido seco foi macerado com auxílio

de um almofariz e pistilo, calcinado por 5 h a 540 °C a uma taxa de aquecimento de 1 °C min. O sólido foi pesado e acondicionado em frascos de polipropileno para caracterização e identificado como SMPE.

Figura 11 - Fluxograma da síntese da sílica mesoporosa esférica.



Fonte: Autoria própria (2020).

A Figura 12 mostra uma coleção de imagens feitas no momento da síntese, onde as etapas de (a) resfriamento, (b) acondicionamento em garrafas para o processo solvotérmico, (c) controle da temperatura, (d) formação do gel e (e) aplicação de ultrassom pode ser vistas.

Figura 12 - Imagens das etapas da síntese da SMPE.



Fonte: Autoria própria (2020).

4.3. CARACTERIZAÇÃO DA SMPE

A SMPE foi caracterizada por uma série de técnicas, de acordo com a descrição a seguir:

As análises de fisissorção de gás N_2 para a área específica, tamanho e volume de poros foram realizadas empregando um analisador Quantachrome® Nova 1200, por meio da sorção de nitrogênio, sendo os dados de área superficial calculados a partir do modelo de BET (Brunauer, Emmett, Teller), e o volume e tamanho de poros determinados pelo modelo de BJH (Barrett, Joyner, Halenda). As amostras dos materiais foram aquecidas sob vácuo a 120 °C por 4 h e, posteriormente, submetidas a sorção de nitrogênio. As análises foram realizadas na Universidade Estadual de Londrina, como a autorização do Professor Doutor César Ricardo Teixeira Tarley.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi registrada em um microscópio FE-SEM (TESCAN), modelo MIRA 3 LMU, Brno, Kohoutovice, República Checa. O

equipamento encontra-se sob responsabilidade da Universidade de Guadalajara – México, e as análises foram realizadas pelo Professor Doutor Gregório Guadalupe Carbajal Arízaga.

As medidas de espectroscopia vibracional no infravermelho (FTIR) foram realizadas em um equipamento Perkin-Elmer modelo Frontier na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} . As amostras foram maceradas e juntamente com KBr e os espectros foram coletados com resolução de 4 cm^{-1} e acumulação de 32 scans. As análises foram realizadas na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Medianeira, sob a supervisão da Professora Doutora Renata Mello Giona.

As medidas de difratometria de raios X de pó (DRX) foram realizadas em equipamento Rigaku Ultima IV operando a 30 kV e 40 mA, com fonte de radiação de cobre (Cu-K α) e comprimento de onda $\lambda = 0,15418$ nm. Os dados foram coletados de 2 a 60° a uma taxa de aquisição de 2° min^{-1} . As amostras foram dispersas homogeneamente sobre um amostrador de vidro. O equipamento é de responsabilidade da Universidade de Guadalajara – México, e as análises foram realizadas pelo Professor Doutor Gregório Guadalupe Carbajal Arízaga.

O pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi determinado pela técnica de equilíbrio em batelada (SUPONIK, WINIARSKI e SZADE, 2015) utilizando medidor de pH de bancada Hanna HI2210 com controle de temperatura. As soluções aquosas de NaCl a 0,01 mol L^{-1} tiveram seus pHs ajustados de 2 a 12 utilizando soluções aquosas de HCl ou NaOH a 0,01 mol L^{-1} (pH inicial). Depois 15 mL de cada uma das soluções foram adicionadas em recipientes de polietileno de 50 mL contendo aproximadamente 15 mg da SMPE. As amostras foram agitadas por 24 horas em um shaker orbital a 180 RPM a temperatura de 30 °C para alcançar o equilíbrio. Após isso, o pH foi

novamente medido (pH final) e o pH_{PCZ} foi determinado através de um gráfico de pH inicial pelo pH final.

O desempenho da SMPE como adsorvente foi monitorado pela espectroscopia eletrônica no UV/Vis em equipamento Agilent Technologies Cary 60, operando na faixa de 400 a 800 nm. A calibração do equipamento foi feita com diluições sucessivas da solução padrão de azul de metileno preparada pela dissolução da massa necessária em água destilada.

A estabilidade química da SMPE foi monitorada pela espectrometria de absorção atômica (EAA), em equipamento Thermo Scientific, modelo ICE 3000, operando no modo chama, com a mistura de gases óxido nitroso e acetileno.

O desempenho da SMPE foi monitorado em testes realizados em um agitador de mesa orbital, marca Solab, SHAKER SL- 222, operando a 180 RPM e controle digital de temperatura.

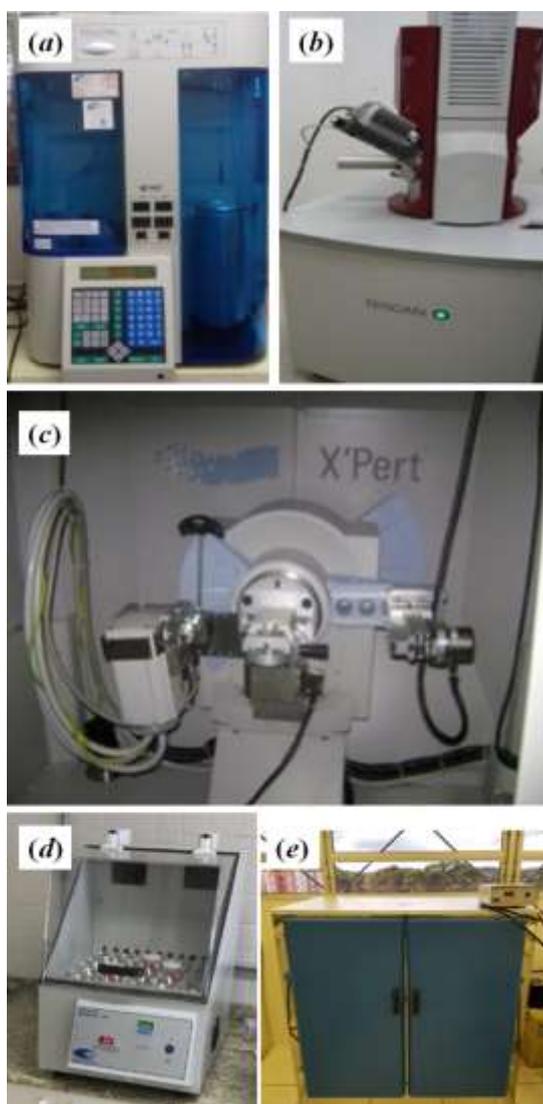
Alguns equipamentos utilizados durante o desenvolvimento deste trabalho são mostrados na Figura 13 e 14.

Figura 13 - (a) Mufla, (b) Espectrofotometro UV-Vis, (c) Centrífuga, (d) Medidor de pH, (e) Balança analítica de precisão.



Fonte: Autoria própria (2020).

Figura 14 - Equipamentos utilizados no projeto: (a) Analisador de fisissorção de N₂, (b) Microscópio Eletrônico de Varredura, (c) Difratorômetro de raios X, (d) Agitador orbital e (e) Estufa de secagem.



Fonte: Autoria própria (2020).

4.4. ESTABILIDADE QUÍMICA DA SMPE

O experimento foi realizado colocando 20 mg da SMPE em contato com 20 mL de solução de ácido sulfúrico e clorídrico 20% (v/v) por 72 h em frasco de polietileno em agitador orbital. Ao final, as amostras foram centrifugadas e o sobrenadante analisado por EAA para o monitoramento de lixiviação de silício.

4.5. AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DA SÍLICA COMO ADSORVENTE

O desempenho da SMPE foi monitorado pelos aspectos de equilíbrio químico e cinético.

A adsorção dos corantes foi realizada da seguinte forma: em um frasco de polietileno pesou-se a massa desejada da SMPE, em seguida, foi adicionado à solução de azul de metileno com a concentração desejada. Os frascos foram mantidos sobre agitação no agitador orbital. O líquido foi centrifugado e o sobrenadante armazenado em frascos de polietileno enquanto o sólido foi seco e armazenado. De acordo com a concentração inicial de azul de metileno, foi necessário realizar diluições para posterior leitura.

Ao final, a concentração remanescente do corante foi determinada por espectroscopia UV-Vis.

Em todos os experimentos utilizou-se uma solução referência, contendo a solução do corante, com o pH ajustado com o auxílio de solução de HCl, porém sem adição da SMPE.

A Equação 4 foi utilizada para o cálculo da quantidade de corante adsorvida do corante (q_e , mg g^{-1}) no adsorvente SMPE no equilíbrio,

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (4)$$

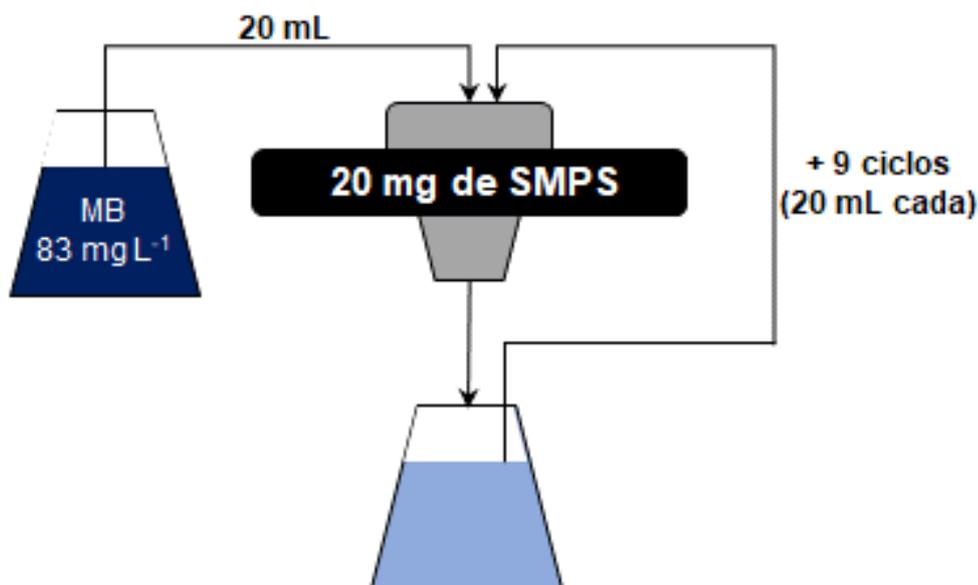
Em que:

C_0 é a concentração inicial do corante (mg L^{-1}), C_e é a concentração de corante em equilíbrio (mg L^{-1}), V é o volume da solução de corante (L) e m é a massa de adsorvente (mg).

4.6. AVALIAÇÃO DA SMPE NO SISTEMA “RÁPIDO”

Na tentativa de avaliar o desempenho da SMPE em um sistema de filtração/adsorção rápida, 20 mg de SMPE foram dispersos em 20 mL de água destilada e transferidos para um filtro-seringa de nylon com porosidade 0,20 micrometros com o auxílio de uma seringa. Após a secagem da sílica no filtro, 20 mL de solução de azul de metileno com concentração inicial de $83,3 \text{ mg L}^{-1}$ foram passados pelo filtro conforme ilustra Figura 15.

Figura 15 - Sistema de adsorção “rápida” de azul de metileno em SMPE.



Fonte: Autoria própria (2020).

4.7. RECICLAGEM

A reciclagem da SMPE foi avaliada com lavagens utilizando diferentes solventes e tratamento térmico. Para tanto, realizaram-se testes de adsorção extras seguindo a mesma metodologia empregada nos demais testes. Adicionou-se 20 mg de SMPE em um recipiente de polietileno de 50 mL e, em seguida, adicionou-se 50 mL de solução de AM a $80,7 \text{ mg L}^{-1}$, pH 0,5 ajustado com solução de HCl. Os recipientes foram levados ao agitador orbital a 180 RPM por 1 h. As amostras foram centrifugadas, o sobrenadante separado para posterior leitura em UV-Vis e o sólido seco a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h e macerado.

Na primeira tentativa, a SMPE (tingida de azul) foi adicionada (20 mg) em frascos de polietileno de 50 mL contendo 20 mL das seguintes “soluções de lavagem”: H_2O destilada, HCl 0,1 M, NaOH 0,1 M, etanol e NaCl 0,1 M. Os frascos foram agitados em agitador orbital a 180 RPM por 60 min. Em seguida, o sólido foi separado e o sobrenadante reservado para medidas de UV-Vis. A SMPE lavada com diferentes solventes não foi reutilizada na adsorção do AM.

Na segunda tentativa, a SMPE (tingida de azul) foi calcinada a $540 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h (rampa de aquecimento $1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) e resfriada em dessecador.

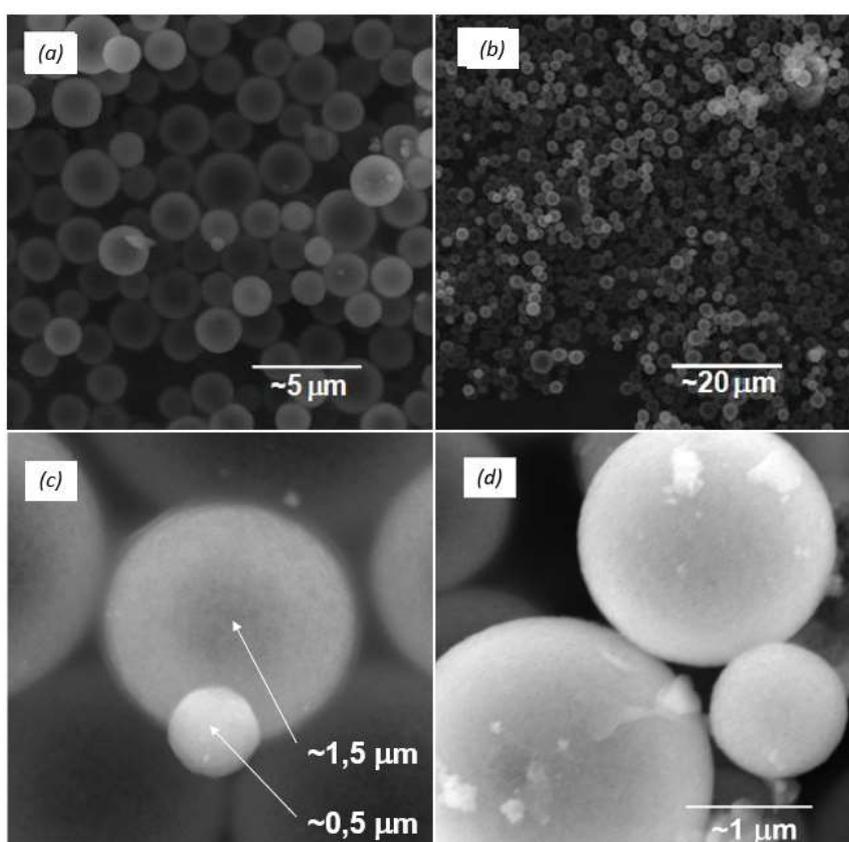
A SMPE tratada termicamente foi reutilizada na adsorção do AM por mais duas vezes.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA SMPE

A Figura 16 mostra imagens obtidas por análise de microscopia eletrônica de varredura. É possível notar que o processo solvotérmico favoreceu a formação de partículas esféricas, contudo, apesar da morfologia bem definida, o tamanho das partículas variou de 0,5 a 2 μm . Sendo assim é possível sugerir que o material produzido é altamente poroso.

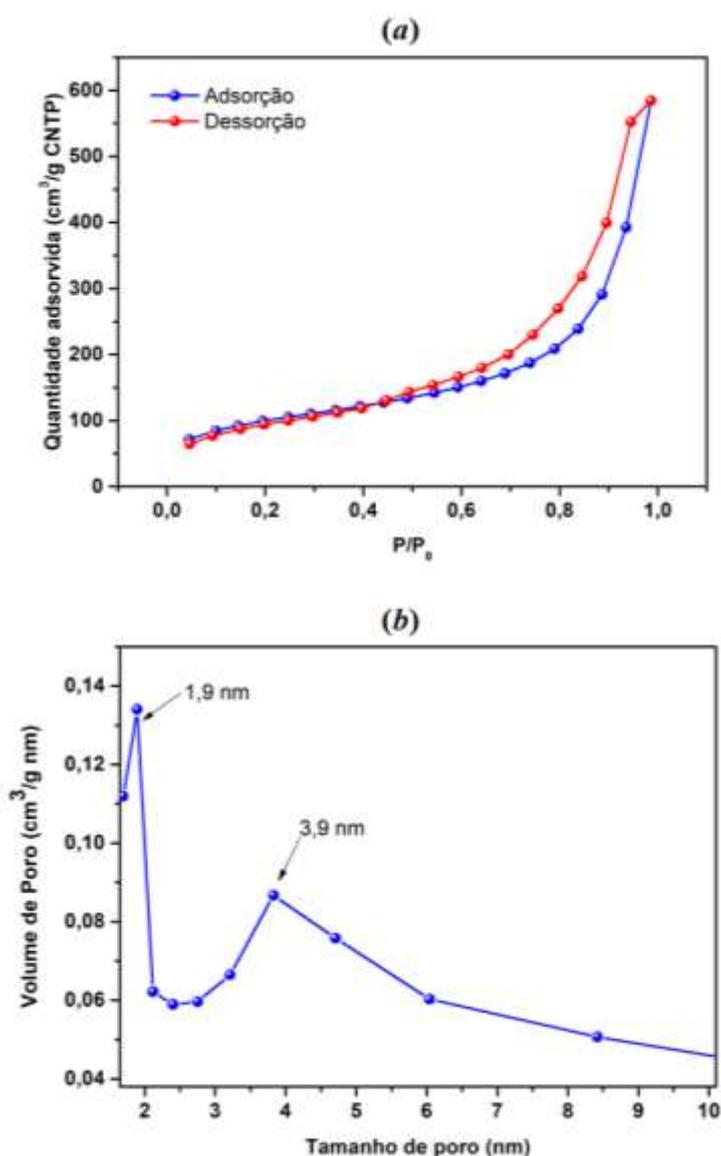
Figura 16 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da SMPE.



Fonte: Autoria própria (2020).

As Figuras 17a e 17b mostram os resultados da análise textural feita por adsorção/dessorção de N_2 . A Figura 17a mostra que a SMPE apresentou isoterma tipo IV com histereses H3 à pressão P/P_0 entre 0,6 e 1,0. Isso retratou a existência de poros na forma do tipo *ink-bottle*, ou seja, aqueles em que a entrada é menor do que o tamanho do corpo. Além disso, a Figura 17b mostra a distribuição do tamanho de poro da SMPE.

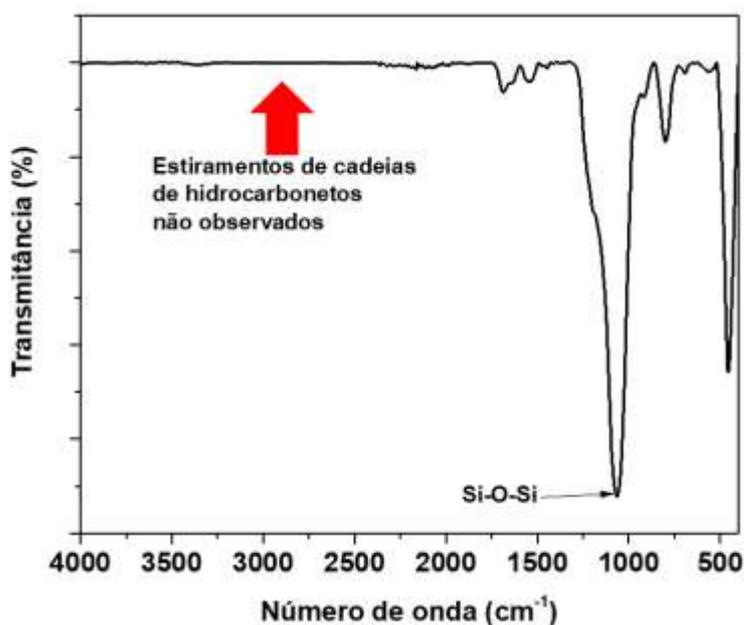
Figura 17 - (a) Adsorção/dessorção de N_2 da SMPE. (b) Tamanho e volume do poro da SMPE.



fonte: Autoria própria (2020).

Como pode ser notado, a SMPE mostrou uma distribuição estreita de tamanho de poros, dividido em dois conjuntos: um conjunto formado por poros de tamanho médio 1,9 nm e um segundo com tamanho de poro variando de 3 a 6 nm, indicando que o tratamento solvotérmico aplicado na SMPE visando a remoção lenta e controlada do agente estruturante CTAB foi bem-sucedido. Além disso, a SMPE apresentou área específica de $348 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e volume de poro de $0,847 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Na literatura pode-se encontrar valores maiores como área específica de $430 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (SHU et al., 2014) e $1025 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e volume de poro $1,28 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (SHU et al., 2015). A remoção do CTAB foi comprovada por análise de FTIR (Figura 18). Nenhuma banda foi observada entre $2800\text{-}2950 \text{ cm}^{-1}$, normalmente atribuídas a estiramento vibracional de grupos $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2-$.

Figura 18 - Espectro de FTIR da SMPE.



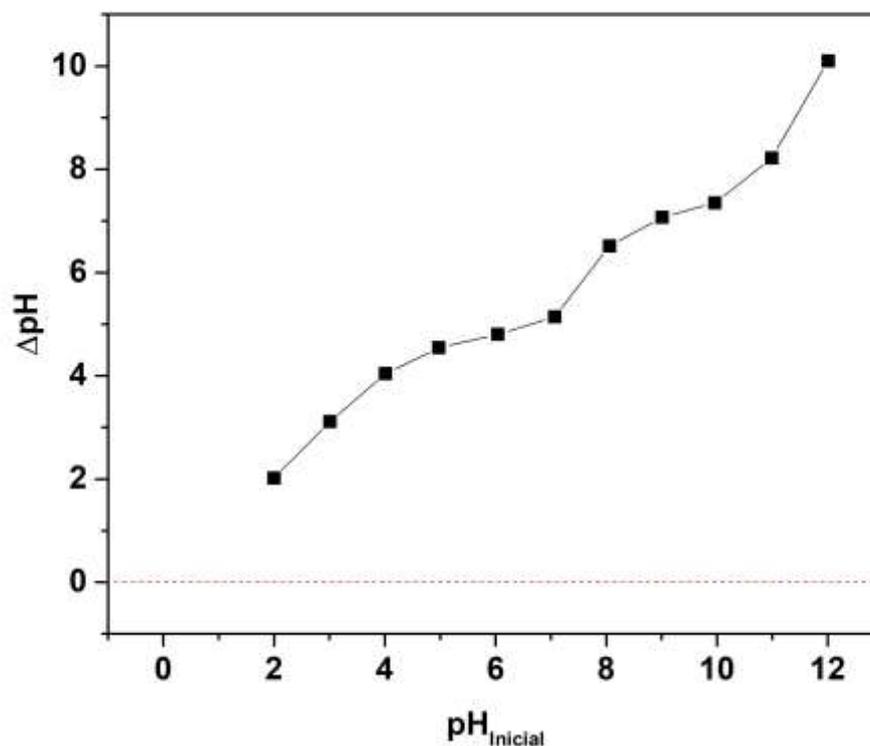
Fonte: Autoria própria (2020).

MELENDEZ-ORTIZ et al. (2013) relatam que essa metodologia é capaz de formar sílica organizada do tipo MCM-41. Os autores discutiram sobre a influência de muitos parâmetros na formação de MCM-41. Provavelmente devido às modificações no procedimento da síntese feitos neste trabalho, que visou o escalonamento para produção industrial, a SMPE mostrou muitas características particulares como morfologia, área específica e comportamento estável em meio ácido forte. A principal modificação no experimento foi a taxa molar de CTAB/Si (0,275), a qual foi mantida abaixo do mínimo sugerido pelo autor (0,350). Outra modificação importante foi o tempo que a solução foi mantida em agitação após a adição de acetato de etila. Neste trabalho, essa etapa foi reduzida para 1h, seguido pelo processo solvotérmico.

A temperatura aumentada prematuramente, pode ter acelerado o processo sol-gel (etapa de hidrólises e condensação) e o principal resultado foi o surgimento de partículas esféricas, que alcançou o tamanho de 2 nm, e a baixa área específica e volume de poro quando comparado com outros trabalhos (SHU et al., 2014, 2015). A SMPE mostrou um halo-amorfo entre 20 e 30 graus e nenhum sinal foi observado por difração de raios X à baixo ângulo (não mostrado). Deste modo, a simplificação das etapas não favoreceu a estrutura da MCM-41.

Como o objetivo deste trabalho era de avaliar a SMPE como adsorvente robusto em meio ácido forte, a carga específica foi monitorada por determinação de pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}). A Figura 19 mostra o resultado obtido.

Figura 19 - pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) da SMPE.



Fonte: Autoria própria (2020).

Como pode ser visto, a interceptação da linha descendente deve ocorrer abaixo do pH 1, quase próximo a zero. Isso foi um forte indicador da influência do tratamento térmico sobre a distribuição de carga na superfície da SMPE. Como reportado na literatura, o pH_{PCZ} da sílica (o pH no qual a superfície do sólido muda do negativo para o positivo enquanto o pH vai diminuindo) normalmente varia entre 3 e 4 (CYPARYK e APELOIG, 2002). Aparentemente, o tratamento térmico (540°C/5h) promoveu a conversão dos grupos silanois (SiOH) em siloxanos (Si-O-Si). Assim, a superfície da SMPE se tornou mais hidrofóbica, fracamente básica (presença de átomos de oxigênio doadores - basicidade de Lewis) e a densidade da carga negativa esperada da superfície coberta por grupos silanois foi drasticamente reduzida.

A superfície coberta por grupos siloxanos, como em argilas minerais (esmerctita e vermiculita) é considerada neutra, diferentes das superfícies cobertas

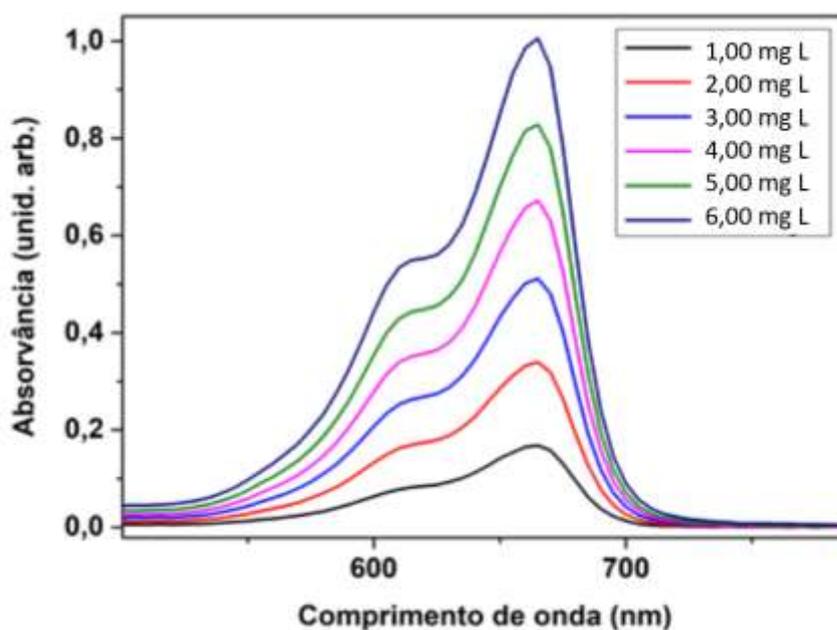
por grupos silanóis. Portanto, considerando a Figura 19, o pH no qual a linha de tendência deve cruzar a linha tracejada ($\Delta\text{pH} \sim 0$) é atualmente o ponto onde a superfície da SMPE começa a apresentar carga positiva devido a protonação do heteroátomo dos grupos siloxanos (GRABOWSKY, BECKMANN e LUGER, 2012).

5.2 DESEMPENHO DA SMPE

5.2.1 Curva de calibração do AM

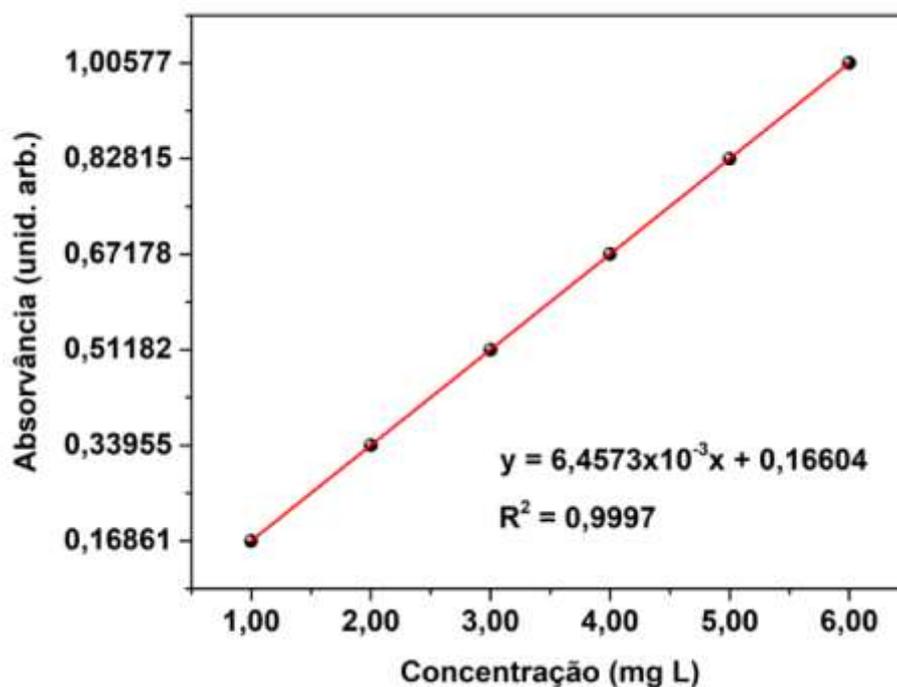
Primeiramente foram feitas curvas de calibração para as soluções de AM, o que possibilitou a definição da faixa de trabalho nos experimentos de adsorção. A Figura 20 mostra o conjunto de espectros eletrônicos obtidos e a Figura 21 a curva de calibração considerada para os experimentos de adsorção com AM.

Figura 20 - Espectros eletrônicos da curva de calibração do azul de metileno.



Fonte: Autoria própria (2020).

Figura 21 - Curva de calibração do azul de metileno em água.

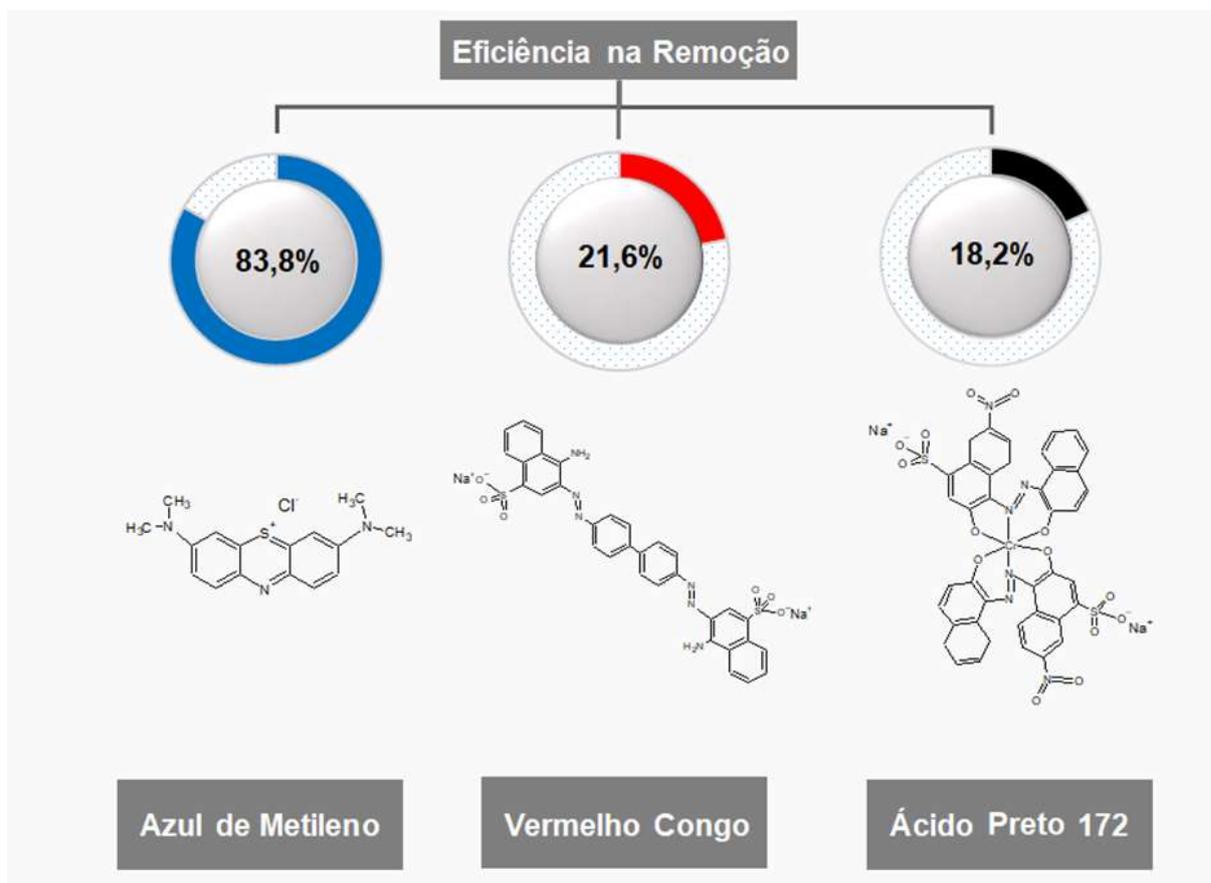


Fonte: Autoria própria (2020).

5.2.2. Remoção de corantes

A SMPE foi avaliada como um adsorvente alternativo para corantes catiônicos em condições fortemente ácidas. A Figura 22 mostra a alta eficiência na remoção de corantes catiônicos comparados com outros dois corantes aniônicos. Fica claro que a SMPE foi capaz de remover azul de metileno (83,8%) e mostrou baixa eficiência para remover vermelho Congo e Ácido preto 172, aproximadamente 20% para cada.

Figura 22 - Comparação da remoção de corantes aniônicos e catiônicos.



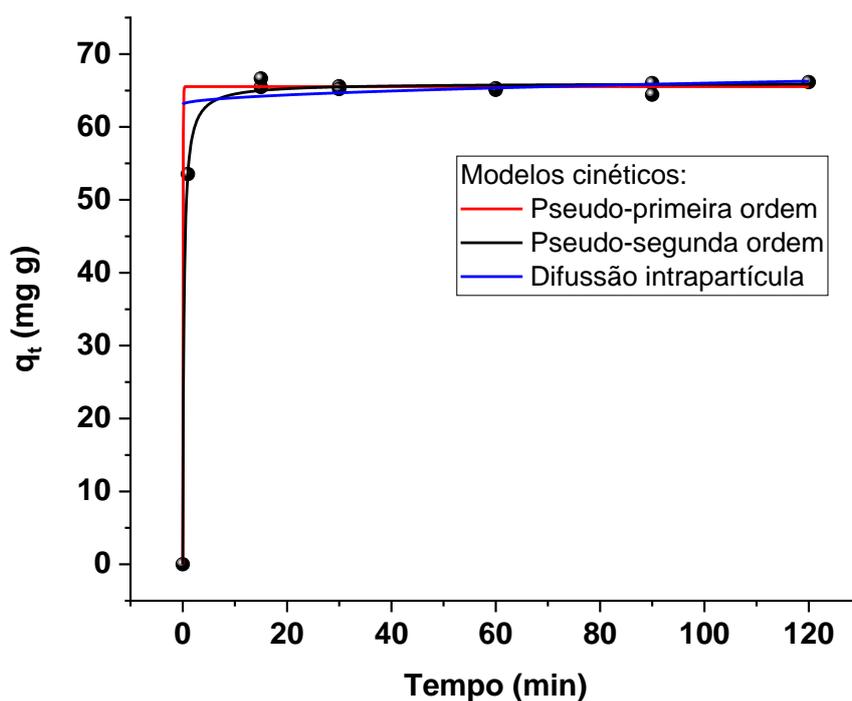
Considerando que o pH das soluções dos corantes foi mantido entre 5 e 7, o resultado obtido foi um forte indicativo de que a superfície das partículas da SMPE não assumiu carga positiva durante o estudo de variação de pH, o que não resultou em repulsão das espécies catiônicas de AM, pelo contrário, favoreceu a interação do AM com a superfície da sílica. A adsorção dos corantes aniônicos (vermelho congo e preto ácido) não foi favorecida.

5.2.3. Aspectos cinéticos da adsorção

O aspecto mais importante foi avaliar o comportamento da SMPE como adsorvente alternativo para corantes catiônicos em condições ácidas. A fim de garantir

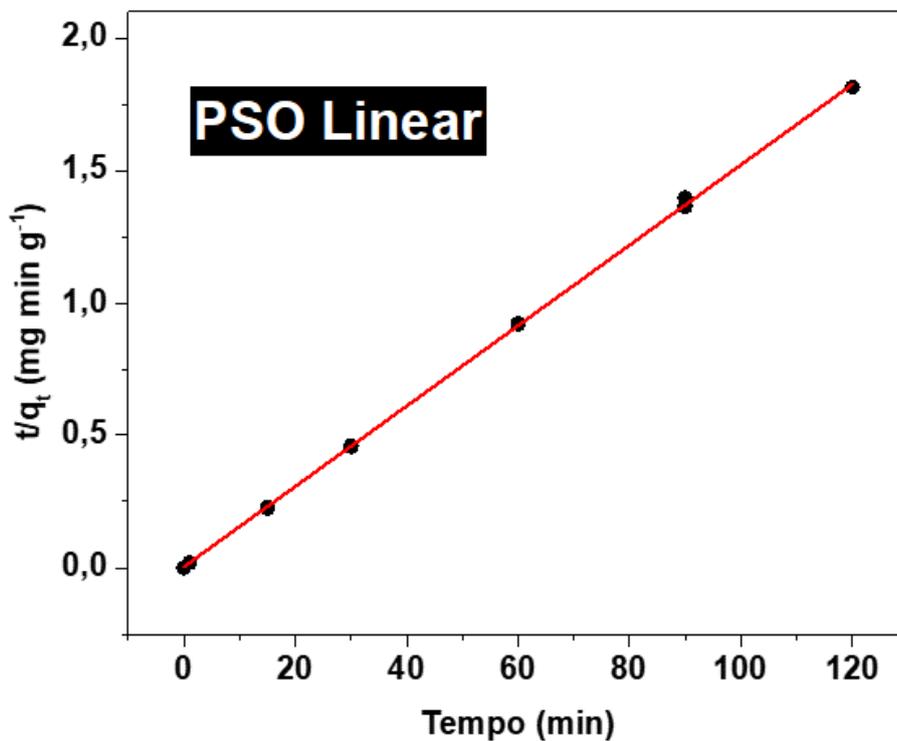
que o tempo necessário para o sistema alcançar o equilíbrio no processo de adsorção fosse respeitado em todos os experimentos, a adsorção de AM na SMPE foi investigada em diferentes tempos de contato. Pode ser visto na Figura 23 que a adsorção do AM alcançou o equilíbrio no tempo < 20 min, no entanto, o estudo da adsorção foi realizado em tempos maiores ($t = 60$ min) por motivo de praticidade. Três modelos cinéticos foram aplicados aos dados: pseudo-primeira ordem (PPO), pseudo-segunda ordem (PSO) e difusão intrapartícula (DIP) (Figuras 24 e 25).

Figura 23 - Perfis cinéticos com modelos ajustados ao processo de adsorção de azul do metileno.



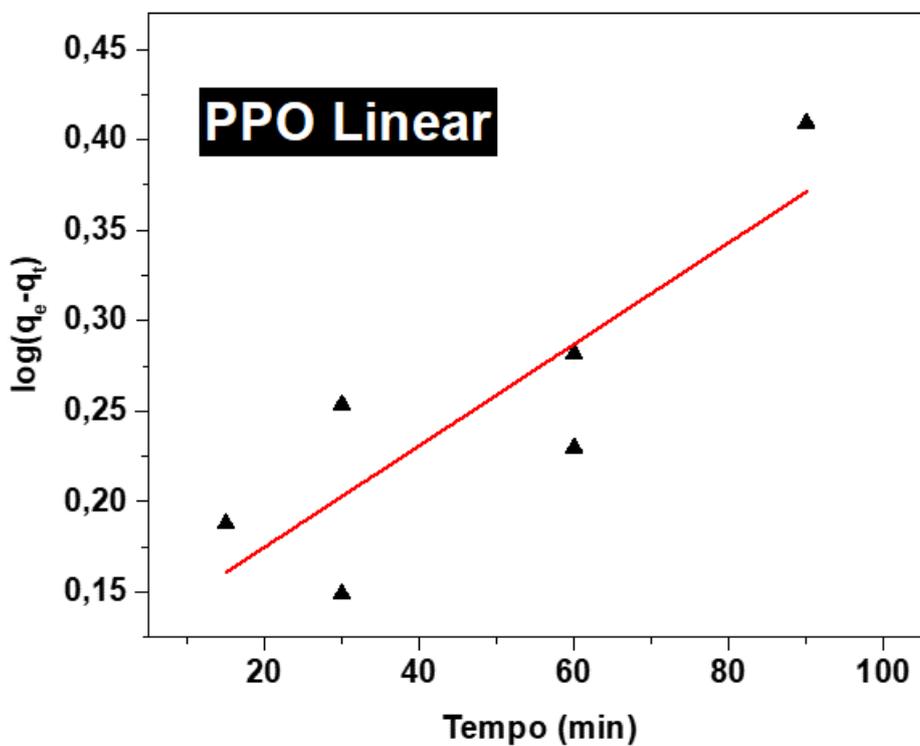
Fonte: Autoria própria (2020).

Figura 24 - Modelo cinético pseudo-segunda ordem linear.



Fonte: Autoria própria (2020).

Figura 25 - Modelo cinético pseudo-primeira ordem linear.



Fonte: Autoria própria (2020).

Como os três modelos em suas formas não lineares pareceram bem ajustados aos dados experimentais, os modelos linearizados foram aplicados. Os parâmetros cinéticos dos modelos não lineares e lineares são apresentados na Tabela 13. A forma linear do modelo DIP não foi apresentado pois a linearidade dos dados foi relativamente baixa ($R^2 < 0,5$). Em geral, o coeficiente de correlação linear (R^2) mostrou boa linearidade ($> 0,995$) para os modelos PPO e PSO. A constante de velocidade para o modelo PSO (k_2) e a capacidade de adsorção em equilíbrio (q_e) obtidas a partir dos modelos lineares e não lineares foram muito similares. A adsorção de AM na SMPE seguiu o modelo cinético PSO com alta taxa de adsorção antes do $t = 20$ min.

Tabela 13 - Parâmetros cinéticos da adsorção de AM em SMPE

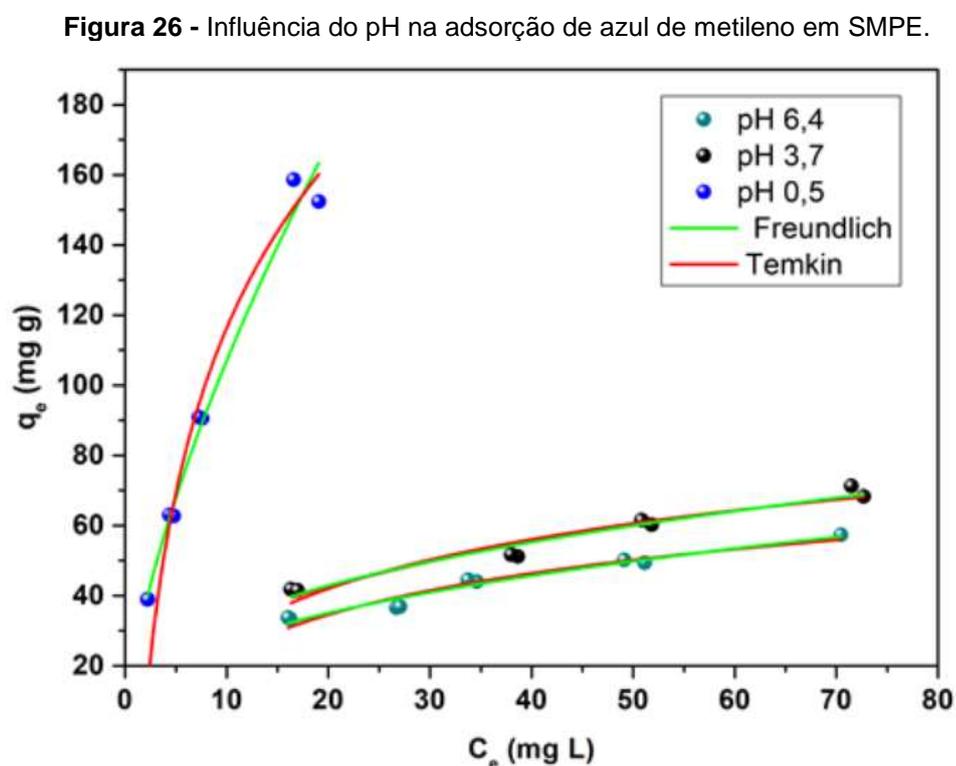
PPO (não-linear)		
k_1 (min^{-1})	q_e (mg g^{-1})	R^2
19,6	65,5	0,959
PSO (não-linear)		
k_2 ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	q_e (mg g^{-1})	R^2
0,066	66,0	0,998
DIP (não-linear)		
k_{int} ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	C	R^2
0,066	66,0	0,998
PPO (linear)		
k_1 (min^{-1})	q_e (mg g^{-1})	R^2
0,0028	1,12	0,664
PSO (linear)		
k_2 ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	q_e (mg g^{-1})	R^2
0,059	65,9	0,999

PPO não-linear: $q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$; PSO não-linear: $q_t = (q_e^2 k_2 t) / (1 + (q_e k_2 t))$; DIP não-linear: $q_t = k_{id} t^{1/2} + C$;
PPO linear: $\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t$; PSO linear: $t/q = (1/k_2 q_e^2) + (1/q_e) t$

Fonte: Autoria própria (2020).

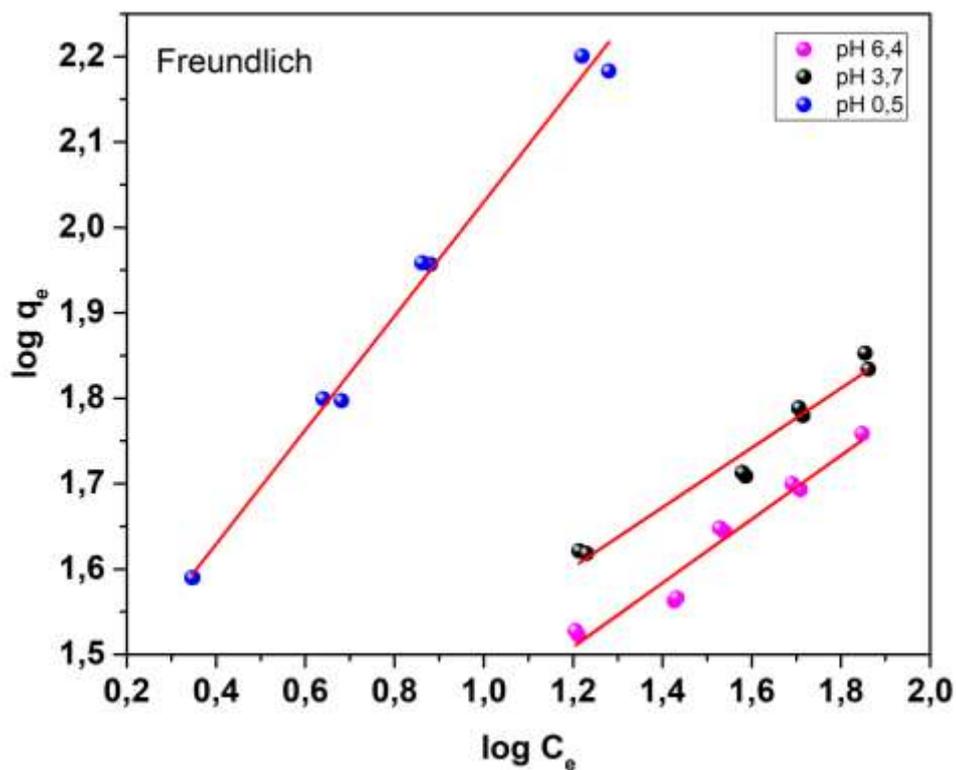
5.2.4. Influência do pH na adsorção

Para estudar a influência do pH sobre a adsorção de AM, a solução de corante em meio aquoso foi variada de pH 0,5 a 6,4 usando soluções de HCl ou NaOH e a isoterma resultante foi coletada variando a massa de adsorvente em contato com a solução aquosa de AM. Figura 26 mostra o gráfico de q_e versus C_e para adsorção de AM em pH 0,5, 3,7 e 6,4. A forma não linear das isotermas mostrou que em pH ácido, a capacidade de adsorção da SMPE foi maior. Além disso, os dados foram melhor ajustados aos modelos de Freundlich e Temkin, sugerindo um processo multicamada fortemente afetado pela interação adsorvato-adsorvato (AYAWEI, EBELEGI e WANKASI, 2017). Para extrair os parâmetros de cada um desses modelos, suas formas lineares foram plotadas (Figuras 27 e 28).



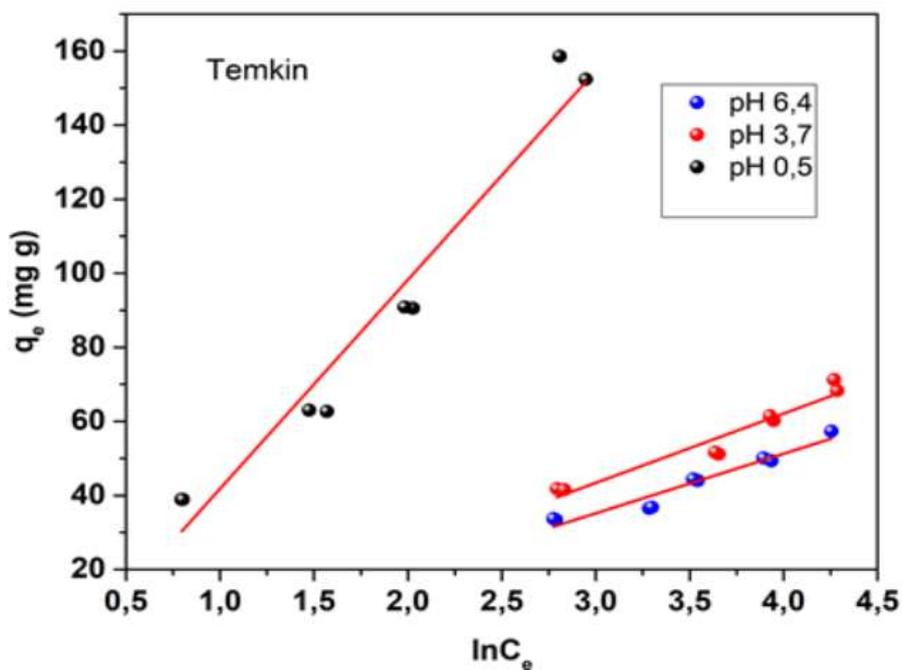
Fonte: Autoria própria (2020).

Figura 27 - Isoterma de Freundlich linear para adsorção de azul de metileno em SMPE com variação de pH.



Fonte: Autoria própria (2020).

Figura 28 - Isoterma de Temkin linear para adsorção de AM em SMPE com variação de pH.



Fonte: Autoria própria (2020).

O aumento da inclinação da reta à medida que o pH foi decrescido sugeriu, mais uma vez, que a adsorção de AM na SMPE dependeu da interação entre a espécie de AM carregada e o dipolo permanente da ligação Si-O-Si mesmo em pH 0,5. Adicionalmente, a interação foi favorecida devido ao processo de protonação do AM, o qual assumiu duas cargas positivas em meio ácido forte (ZHOU et al., 2015).

Existem muitos exemplos na literatura em que as tecnologias de adsorção disponíveis são aplicadas de acordo com as características físico-químicas do meio (SALAHSHOOR e SHAHBAZI, 2014). Entre eles, o pH é a característica mais relevante do processo. Particularmente para corantes catiônicos, é bem conhecido que as adsorções em superfícies sólidas são limitadas em condições ácidas devido a competição entre excesso de íons H^+ e moléculas de corante nos sítios de adsorção. Isso é explicado pela mudança na carga elétrica, do negativo para o positivo, em pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) (YU et al., 2018). Neste sentido, a suposição da alta concentração de grupos siloxanos na superfície da SMPE e o aumento da carga positiva ocorreu apenas em pH extremamente baixo (abaixo de 0) parece ter sido o principal motivo pelo resultado incomum.

Os parâmetros obtidos das isotermas lineares de Freundlich e Temkin estão descritos na Tabela 14

Tabela 14 - Parâmetros extraídos dos modelos lineares e não lineares para isotermas de Freundlich e Temkin.

Modelos não-lineares						
Freundlich				Temkin		
pH	K_F (L mg⁻¹)	n	R²	b_T (J mol⁻¹)	A_T (L g⁻¹)	R²
0,5	23,6	1,52	0,999	37,1	0,55	0,999
3,7	14,3	2,27	0,955	124,1	0,39	0,989
6,4	11,1	2,60	0,956	147,9	0,38	0,992
Modelos lineares						
Freundlich				Temkin		
pH	K_F (L mg⁻¹)	n	R²	b_T (J mol⁻¹)	A_T (L g⁻¹)	R²
0,5	22,9	1,49	0,992	44,6	0,77	0,951
3,7	15,2	2,87	0,956	134,6	0,51	0,922
6,4	11,5	2,68	0,945	156,6	0,44	0,932

Fonte: Autoria própria (2020).

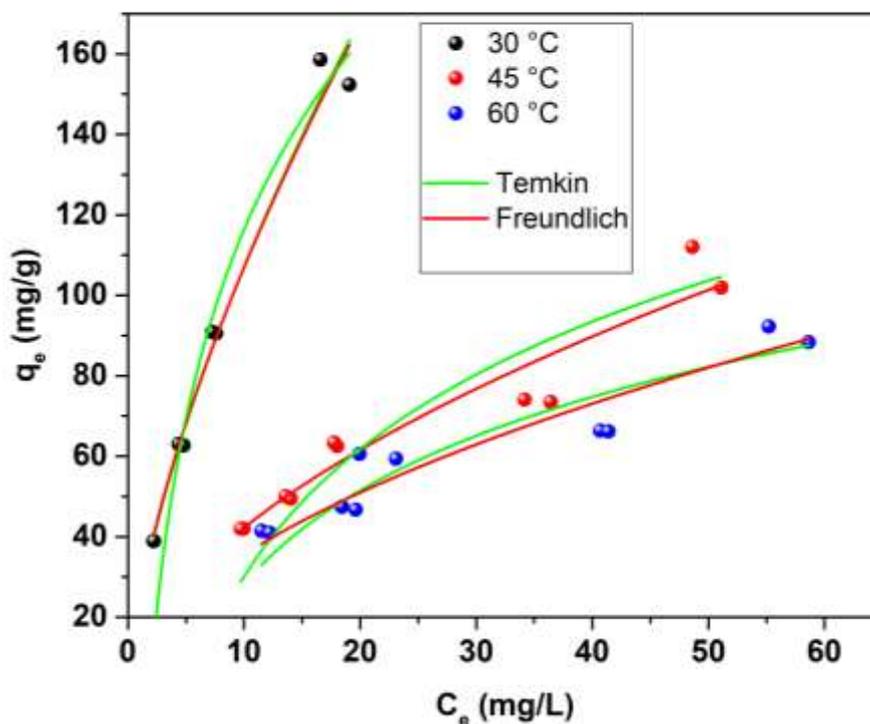
Pode ser observado, nos modelos lineares de Freundlich e Temkin, o coeficiente de correção linear (R^2) foi relativamente alto ($R^2 > 0,922$). Apesar das partículas de SMPE mostrarem alta homogeneidade em sua forma (Figura 16), seus sítios de adsorção mostraram determinada heterogeneidade, com dois conjuntos de tamanho, essas suposições podem ser associadas à variação adotada pelos parâmetros n e K_F no modelo de Freundlich. A Tabela 14 mostra que o processo de adsorção em multicamadas foi evidenciado pela tendência de variação nesses parâmetros. Conforme o pH foi decrescido, K_F aumentou e n diminuiu, sugerindo que apesar do meio extremamente ácido, o processo favoreceu a adsorção de mais

moléculas do corante (aumento de K_F) e a intensidade da interação diminuiu conforme ocorreu a formação das multicamadas (diminuição de n). O modelo linear de Temkin mostrou tendências similares, com a diminuição do calor de adsorção (b_T) à medida que o pH foi diminuindo e, ao mesmo tempo, observou-se o aumento da cobertura de AM.

5.2.5. Influência da temperatura sobre a adsorção

Para estudar o efeito da temperatura no processo de adsorção de AM em condições ácidas, os experimentos foram realizados em três temperaturas diferentes. A Figura 29 mostra que os dados foram ajustados para os modelos não-lineares de Freundlich e Temkin. O aumento da temperatura levou à diminuição na quantidade de corante adsorvido, que é indicado primeiramente pela menor inclinação da isoterma. Por outro lado, a cobertura mais fina permitiu o aumento da intensidade da adsorção, similar ao que foi observado no estudo da adsorção em diferentes pHs. Esse resultado foi um indicativo que o processo de adsorção de AM na SMPE é exotérmico e confirmou o esperado para um processo regido por fisissorção (DABROWSKI, 2001).

Figura 29 - Influência da temperatura na adsorção de AM na SMPE.

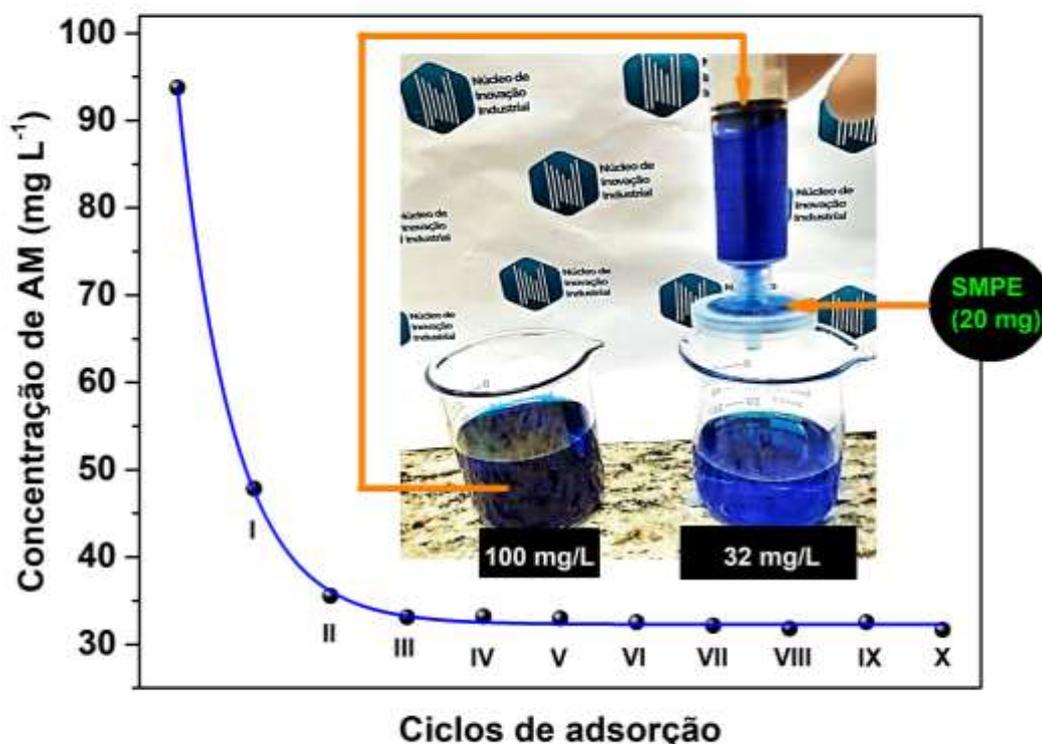


Fonte: Autoria própria (2020).

5.2.6. Dispositivo de contato rápido

Um dispositivo de contato rápido foi proposto para avaliar como a SMPE se comportaria em uma possível aplicação para remoção de corante em solução ácida em tempo curto. A Figura 30 retrata a diminuição da concentração de AM depois de 10 filtrações sequenciais. É possível observar que a intensidade da cor foi reduzida do ciclo inicial ao terceiro ciclo, mantendo a cor constante nos próximos sete ciclos. A concentração inicial ($93,8 \text{ mg L}^{-1}$) foi reduzida para aproximadamente 32 mg L^{-1} , um decréscimo aparente de, aproximadamente, 65% na concentração de AM. Com esse experimento, a capacidade de adsorção foi estimada em $60,9 \text{ mg g}^{-1}$, bem próximo aos resultados obtidos por meio dos modelos cinéticos.

Figura 30 - Teste de adsorção rápida de azul de metileno em SMPE.



Fonte: Autoria própria (2020).

Os principais resultados obtidos por esse teste foram a confirmação da rápida cinética de adsorção do corante na superfície da SMPE e a capacidade de adsorção em meio ácido forte. O comportamento do material sugere que a capacidade de adsorção da SMPE manteve uma relação próxima com a grande variedade do tamanho de poros.

Nesse sentido, considerando a área específica total da SMPE ($348 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e o fato de que cada molécula de AM adsorvida ocupa, aproximadamente, 132 \AA^2 (ARIAS et al., 1999) a quantidade de AM utilizada no contato rápido correspondeu a, aproximadamente, 70% da área total da SMPE, nesse sentido, uma porção da superfície da SMPE não interagiu com o AM, isso corrobora a existência de poros com tamanhos pequenos, cujo acesso das moléculas de AM foi dificultado, que poderiam

ser negligenciados se os dados de adsorção tivessem sido ajustados ao modelo de isothermas de Langmuir (formação de monocamada). Contudo, o modelo de Freundlich utilizado, prevê a formação de multicamadas de AM, assim, o número de poros inacessíveis foi alto o suficiente para prejudicar o desempenho da SMPE

5.3 RECICLAGEM

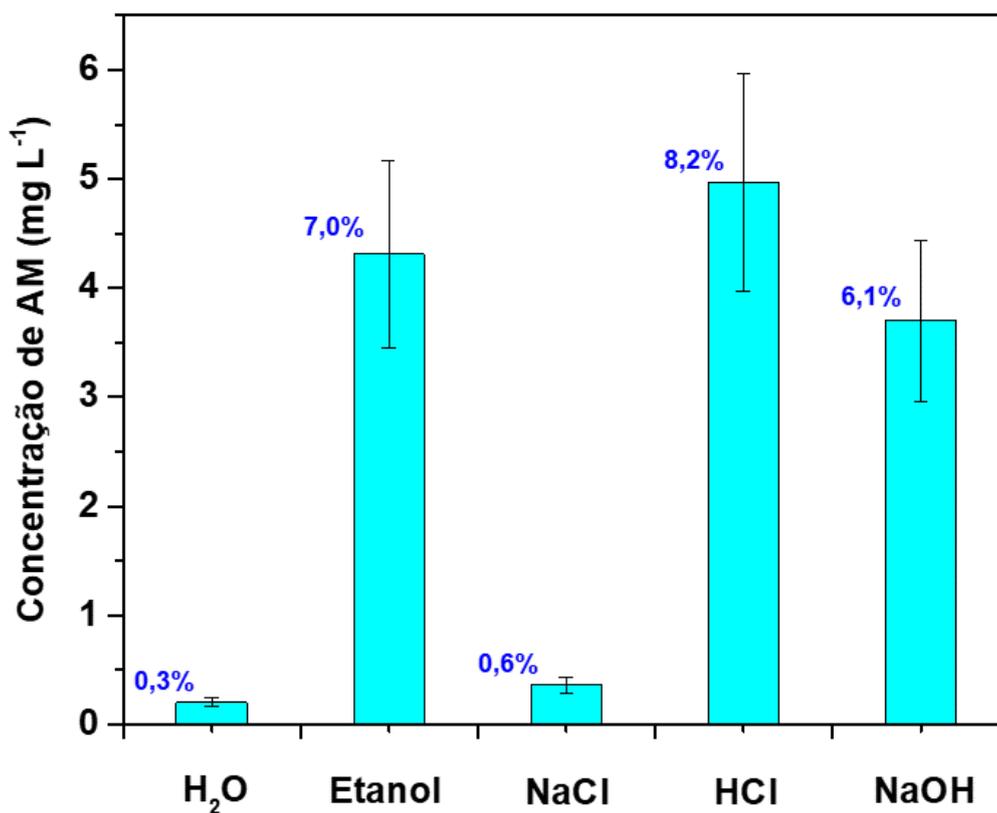
Para avaliar o potencial de reutilização do adsorvente em novos ciclos de adsorção do AM, a SMPE recuperada da reação (tingida de azul) foi submetida ao processo de lavagem com diferentes solventes e ao processo de tratamento térmico. Além disso, a estabilidade da SMPE no meio fortemente ácido foi avaliada pelo contato durante 72 h com soluções de HCl e H₂SO₄ a 20% (v/v).

Os experimentos de contato com as soluções ácidas visando ao monitoramento da lixiviação de silício e avaliação da robustez da SMPE resultaram em nível de silício abaixo do limite de detecção do método (menor que 1,0 mg L⁻¹). Como esperado para a sílica, que possui constante de solubilidade extremamente baixa em meio ácido, apresentou elevada estabilidade em termos de solubilidade no meio ácido avaliado.

Os resultados do processo de lavagem com diferentes solventes podem ser vistos na Figura 31. As soluções de lavagem utilizadas não foram eficazes, pois a SMPE continuou tingida de azul após o processo de contato. A Figura 31 mostra a concentração de AM das soluções de lavagem em mg L⁻¹ dentro da faixa de trabalho da curva de calibração. Os valores indicados representam o percentual de remoção do AM considerando o q_e médio de 60 mg de AM por g de SMPE. Então, as soluções de lavagem H₂O e NaCl 0,1 mol L⁻¹ foram as que apresentaram menor eficácia na

dessorção do AM, abaixo de 1 %. Já etanol, HCl 0,1 mol L⁻¹ e NaOH 0,1 mol L⁻¹, considerando o erro médio da medida, apresentaram resultados bem semelhantes, com a remoção do AM ficando entre 6 e 8%. Apesar do melhor resultado em relação a H₂O e solução de NaCl, a dessorção do corante não ocorreu de forma proveitosa. Esses resultados são interessantes pois indicam que a adsorção do AM na superfície da SMPE deve seguir diferentes mecanismos e a interação AM-SMPE pode ser, em média, mais intensa na formação das primeiras camadas e apresentar decréscimo da força de interação conforme as multicamadas são formadas.

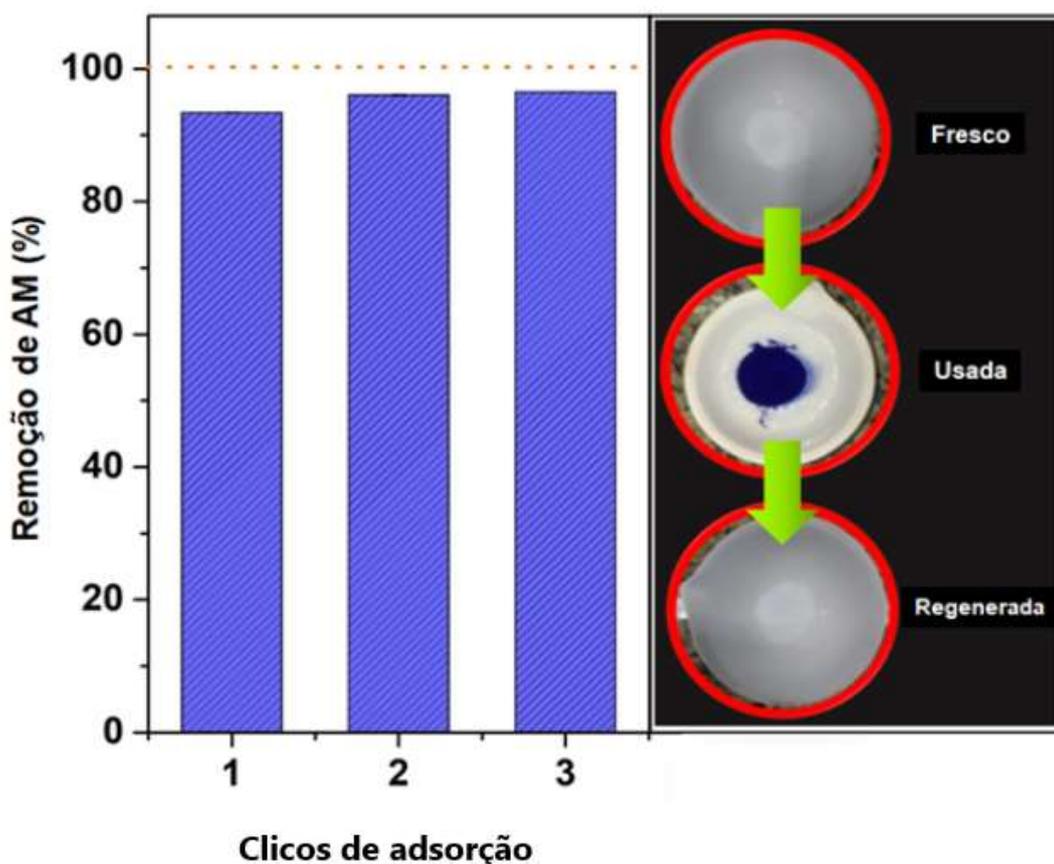
Figura 31 - Lavagem da SMPE com diferentes solventes.



Fonte: Autoria própria (2020).

Dessa forma, a reciclagem da SMPE somente foi possível quando foi aplicado o tratamento térmico. Após o tratamento a SMPE apresentou aspecto físico equivalente à sua forma original, antes do primeiro uso. A cor foi totalmente removida e a SMPE foi submetida a novos ciclos de adsorção. A Figura 32 mostra a SMPE nos estágios fresco, após adsorção e após tratamento térmico e o desempenho durante o estudo de reciclagem.

Figura 32 - Desempenho da SMPE na reciclagem. (a) fresca - antes da adsorção de AM, (b) seca após adsorção do AM e (c) reciclada (após tratamento térmico).



Fonte: Autoria própria (2020).

Após as leituras das soluções resultantes dos experimentos de adsorção por espectroscopia de UV-Vis, foi possível notar que o desempenho da SMPE foi mantido

praticamente constante, apresentando um pequeno aumento, porém não foram feitas replicatas o suficiente para argumentar se esse resultado expressaria um possível aumento do número de sítios de adsorção, mudanças na porosidade ou é simplesmente reflexo de uma distribuição estatística das medidas.

6. CONCLUSÕES

A metodologia empregada neste projeto foi capaz de produzir sílica mesoporosa esférica, com alto grau de organização. As propriedades de superfície sofreram forte influência do tratamento térmico, resultando no aumento da concentração de grupos siloxano, tornando a SMPE mais hidrofóbica e acarretando no comportamento inesperado observado em termos de faixa de pH mais adequada para a adsorção do corante catiônico azul de metileno.

Os testes para avaliação do desempenho da SMPE mostraram que a SMPE foi capaz de adsorver o corante azul de metileno com preferência em comparação aos corantes aniônicos vermelho congo e Ácido Preto 172. Esse resultado foi o primeiro indicativo de comportamento anômalo da SMPE, o que foi confirmado pelo decréscimo do pH e aumento da capacidade de adsorção da SMPE frente ao corante azul de metileno.

A avaliação cinética mostrou que o processo de adsorção seguiu o modelo de pseudo-segunda ordem com alta velocidade no tempo menor que 20 minutos. Os dados experimentais no equilíbrio foram ajustados aos modelos de Freundlich e Temkin, indicando que processo de adsorção foi regido por fisissorção com arranjo do corante em multicamadas, com a força de interação diminuindo com o aumento do número de camadas.

Os resultados obtidos mostraram que o desempenho de adsorção da SMPE em meio ácido concentrado alcançou, aproximadamente, 65 miligramas de azul de metileno por grama de adsorvente. Essa capacidade de adsorção é relativamente baixa se comparada ao desempenho de outros adsorventes, porém por se tratar de adsorção em meio ácido forte, a SMPE mostrou um potencial interessante para atuar como adsorvente complementar para a remoção de corantes catiônicos.

A reciclagem do adsorvente somente foi possível por meio de tratamento térmico, sendo que o uso do sistema de lavagem não resultou em dessorção total do corante e a SMPE permaneceu tingida de azul.

No decorrer do desenvolvimento deste projeto foi possível depositar uma patente do processo de obtenção e produto obtido, sendo que a inovação está justamente na faixa de atuação do adsorvente baseado em sílica.

A SMPE produzida enriqueceu o leque de materiais alternativos propostos pelo Núcleo de Inovação Industrial da UTFPR Câmpus Apucarana e contribuirá para a aproximação da universidade às empresas do setor de tratamento de efluentes.

A tecnologia desenvolvida, apesar de ser baseada em um material conhecido, apresentou originalidade e potencial para contribuir a área de tratamento de efluentes têxteis.

7. REFERÊNCIAS

ABEL, A. **The history of dyes and pigments**. 2ª Ed. Elsevier Ltd., 2012.

ABIQUIM. Associação Brasileira da Indústria Química. **Corantes**. Disponível em: <<http://www.abiquim.org.br/>>. Acesso em: 23 Abr. 2020.

AL-SENANI, G. M.; AL-KADHI, N. S. Studies on Adsorption of Fluorescein Dye from Aqueous Solutions Using Wild Herbs. **International Journal of Analytical Chemistry**, v. 2020, 2020.

ANDRÉE, B. P. J.; CHAMORRO, A.; SPENCER, P.; KOOMEN, E.; DOGO, H. Revisiting the relation between economic growth and the environment; a global assessment of deforestation, pollution and carbon emission. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 114, n. June, p. 109221, 2019. Elsevier Ltd.

ARIAS, M.; NUNEZ, A.; RUBINOS, D.; SOTO, B.; BARRAL, M. T.; DIAS-FIERROS, F. adsorption of methylene blue by red mud, an oxide- rich byproduct of bauxite refining. **Plenum Publishers**. p. 361–365, 1999.

AYAWEI, N.; EBELEGI, A. N.; WANKASI, D. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. **Journal of Chemistry**, v. 2017, 2017.

BANKOLE, P. O.; ADEKUNLE, A. A.; GOVINDWAR, S. P. Enhanced decolorization and biodegradation of acid red 88 dye by newly isolated fungus, *Achaetomium strumarium*. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 2, p. 1589–1600, 2018.

BENKHAYA, S.; M' RABET, S.; EL HARFI, A. A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 115, p. 107891, 2020.

BHARTI, P. K.; KUMAR, P.; SINGH, V. Impact of industrial effluents on ground water and soil quality in the vicinity of industrial area of Panipat city, India. **Journal of Applied and Natural Science**. n. 1, p. 132–136, 2013.

BRUZZONITI, M. C.; SARZANINI, C.; TORCHIA, A. M.; TEODORO, M.; TESTA, F.; VIRGA, A.; ONIDA, B. MCM41 functionalized with ethylenediaminetriacetic acid for ion-exchange chromatography. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 2, p. 369–376, 2011.

CEMIN, A. **Extração, Caracterização e Utilização da Lignina De *Eucalyptus grandis* na Remoção do Corante Azul de Metileno**. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais). Universidade de Caxias do Sul. 2019.

CERNIGLIARO, G. J.; MATIJEVIC, E.; PAI, D. Y.; RICHARDSON, T. A. **Dyed Silica Pigments and Products Made from Same**. Shipley Company, L.L.C. United States Patent. Patent Number: 5,885,343. Date of Patent: 23 de março de 1999. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/US5885343A/en>. Acesso em: 10 jun. 2020.

CHEN, F.; HONG, M.; YOU, W.; LI, C.; YU, Y. Simultaneous efficient adsorption of Pb²⁺ and MnO₄⁻ ions by MCM-41 functionalized with amine and nitrilotriacetic acid anhydride. **Applied Surface Science**, v. 357, p. 856–865, 2015.

CHEN, X.; CHING, W. K.; LAM, K. F.; WEI, W.; YEUNG, K. L. An Investigation of the Selective Adsorptions of Metals on Mesoporous NH₂-MCM-41. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 33, p. 18365–18376, 2016.

CHIO, T. C. Fundamentals of the Adsorption Theory. **Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems**, n. 0-471-23325-0, p. 39–52, 2002.

CHOUDHURY, A. K. R. Environmental Impacts of the Textile Industry and Its Assessment Through Life Cycle Assessment. **Textile Science and Clothing Technology**. Science+Business Media Singapore, 2014.

CHOWDHURY, A. N.; AZAM, M. S.; AKTARUZZAMAN, M.; RAHIM, A. Oxidative and antibacterial activity of Mn₃O₄. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, n. 2-3, p. 1229-1235, 2009.

CIESLA U.; SCHUTH F. Ordered mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 27, p. 131–149, 1999.

CONAMA, **Conselho Nacional do Meio Ambiente**. RESOLUÇÃO Nº 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005 Publicada no DOU nº 053, de 18/03/2005, págs. 58-63.

CORREA, E. M.; ALEXANDRE-FRANCO, M. F.; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, C. Advanced oxidation processes for the removal of antibiotics from water. An overview. **Water (Switzerland)**, v. 12, n. 1, 2020.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 9, p. 1061–1085, 2005.

CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 30, n. 1, p. 38–70, 2004.

CRINI, G.; LICHTFOUSE, E.; WILSON, L. D.; MORIN-CRINI, N. Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, n. 1, p. 195–213, 2018.

CULITA, D. C.; PATRON, L.; OPREA, O.; BARTHA, C.; PALADE, P.; TEODORESCU, V.; FILOTI, G. Detailed characterization of functionalized magnetite and ascertained effects. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 15, n. 9, p. 1–15, 2013.

CULITA, D. C.; SIMONESCU, C. M.; PATESCU, R. E.; DRAGNE, M.; STANICA, N.; OPREA, O. o-Vanillin functionalized mesoporous silica - coated magnetite nanoparticles for efficient removal of Pb (II) from water. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 238, p. 311–320, 2016.

CYPRYK, M.; APELOIG, Y. Mechanism of the acid-catalyzed Si-O bond cleavage in siloxanes and siloxanols. A theoretical study. **Organometallics**, v. 21, n. 11, p. 2165–2175, 2002.

DA'NA, E. Adsorption of heavy metals on functionalized-mesoporous silica: A review. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 247, p. 145–157, 2017.

DĄBROWSKI, A. Adsorption - From theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1–3, p. 135–224, 2001.

DADA, A. O.; OLALEKAN, A. P.; OLATUNYA, A. M.; DADA, O. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. **IOSR Journal of Applied Chemistry**, v. 3, n. 1, p. 38–45, 2012.

EL HADDAD, M.; SLIMANI, R.; MAMOUNI, R.; ELANTRI, S.; LAZAR, S. Removal of two textile dyes from aqueous solutions onto calcined bones. **Journal of the Association of Arab niversities for Basic and Applied Sciences**, v. 14, p.51-59, 2013.

EREN, Z.; ACAR, F. N. Adsorption of Reactive Black 5 from an aqueous solution: equilibrium and kinetic studies. **Desalination**, v. 194, n. 1–3, p. 1–10, 2006.

FOGLER, H.S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 3 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002, 896p.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. **Princípios das operações unitárias**. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1982, 670p.

FU, J.; CHEN, Z.; WANG, M.; LIU, S.; ZHANG, J.; ZHANG, J.; HAN, R.; XU, Q. Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): Kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 259, p. 53-61, 2015.

GE, S.; GENG, W.; HE, X.; ZHAO, J.; ZHOU, B.; DUAN, L.; WU, Y., ZHANG, Q. Effect of framework structure, pore size and surface modification on the adsorption performance of methylene blue and Cu²⁺ in mesoporous silica. **Colloids and**

Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 539, n. September 2017, p. 154–162, 2018.

GOEL, A.; CHAUDHARY, M. A novel method for oxidative degradation of metanil yellow azo dye by hexacyanoferrate(III) ions. **Water Environment Research**, v. 91, n. 1, p. 69–74, 2019.

GRABOWSKY, S.; BECKMANN, J.; LUGER, P. The nature of hydrogen bonding involving the siloxane group. **Australian Journal of Chemistry**, v. 65, n. 7, p. 785–795, 2012.

GRAND VIEW RESEARCH (GVR). **Market Analysis Report**. Fevereiro de 2020. Disponível em: <<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/dyes-and-pigments-market>> Acesso em: 15/05/2020.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 1, p. 71-78, 2000.

GUBALA, V.; GIOVANNINI, G.; KUNC, F.; MONOPOLI, M. P.; MOORE, C. J. Dye-doped silica nanoparticles: Synthesis, surface chemistry and bioapplications. **Springer Vienna**, 2020.

GÜMÜS, D.; AKBAL, F. Photocatalytic Degradation of Textile Dye and Wastewater. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 216, p. 117-124, 2010.

GÜRLÜK, S. Economic growth, industrial pollution and human development in the Mediterranean Region. **Ecological Economics**, v. 68, n. 8–9, p. 2327–2335, 2009.

GÜRSES, A.; DOĞAR, Ç.; YALÇIN, M.; YALÇIN, M.; AÇIKYILDIZ, M.; BAYRAK, R.; KARACA, S. The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. **Journal of Hazardous Materials**, v. 131, n. 1–3, p. 217–228, 2006.

HAN, S.; JEONG, Y. H.; JUNG, J. H.; BEGLEY, A.; CHOI, E.; YOO, S. J.; JANG, J. H.; KIM, H. J.; NAM, S. W.; KIM, J. Y. Spectrophotometric Analysis of Phosphoric Acid Leakage in High-Temperature Phosphoric Acid-Doped Polybenzimidazole Membrane Fuel Cell Application. **Journal of Sensors**, v. 2016, p. 22–24, 2016.

HAYAT, N.; HUSSAIN, A.; LOHANO, H. D. Eco-labeling and sustainability: A case of textile industry in Pakistan. **Journal of Cleaner Production**, p. 119807, 2020.

HUANG, C. H.; CHANG, K. P.; OU, H. DE; CHIANG, Y. C.; WANG, C. F. Adsorption of cationic dyes onto mesoporous silica. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 141, n. 1–3, p. 102–109, 2011.

HUBER, F.; BERWANGER, J.; POLESYA, S.; MANKOVSKY, S.; EBERT, H.; GIESSIBL, F. J. Chemical bond formation showing a transition from physisorption to chemisorption. **Science**, v. 366, n. 6462, p. 235–238, 2019.

IQBAL, J.; WATTOO, F. H.; WATTOO, M. H. S.; RUKHSANA MALIK A, SYED TIRMIZI, A.; IMRAN, M.; GHANGRO, A. B. Adsorption of acid yellow dye on flakes of chitosan prepared from fishery wastes. **Arabian Journal of Chemistry**. v. 5, p. 389-395, 2011.

ISENMANN, A. F. **Corantes**. 2. ed. Timóteo: CEFET, p. 345. 2014.

JAIN, A. K.; GUPTA, V. K.; BHATNAGAR, A.; SUHAS. Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 101, n. 1, p. 31–42, 2003.

KANAKARAJU, D.; GLASS, B. D.; OELGEMÖLLER, M. Titanium dioxide photocatalysis for pharmaceutical wastewater treatment. **Environmental Chemistry Letters**, v. 12, n. 1, p. 27–47, 2014.

KUMAR, M.N.V.R.; A review of chitin and chitosan applications. **Reactive and Functional Polymers**. v. 46, p. 1-27, 2000.

LE COUTEUR, P.; BURRESON, J. **Os Botões de Napoleão**: as 17 moléculas que mudaram a história. Rio de Janeiro: Zahar, p. 343, 2006.

LEITE, A. S.; BARCO, L.; TRINDADE, N. B.; ARAUJO, M. C.; BEZERRA, R. N.; ROSA, J. M.; COSTA, M. Custos ecológicos e sustentabilidade em recursos hídricos na indústria têxtil. **Revista de Ciências Gerenciais**, v. 17, n. 26, p. 103, 2015.

LI, J. T.; BAI, B.; SONG, Y. L. Degradation of acid orange 3 in aqueous solution by combination of Fly ash/H₂O₂ and ultrasound irradiation. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 17, n. 3, p. 198–203, 2010.

LIMA, J. D.; SANSON, J. R. O surto de industrialização do setor têxtil a partir de 1880: Blumenau e Brasil. **HEERA - Revista de História Econômica e Economia Aplicada**. v. 3, n. 5, 2008.

MAGALHÃES, D. **Síntese, Caracterização e Aplicação de Sílica Mesoporosa Esférica como Adsorvente**. 2011. 104 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

MAHMOODI, N. M.; HAYATI, B.; ARAMI, M.; LAN, C. Adsorption of Textile Dyes on Pine Cone from Colored Wastewater Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies. **Desalination**, v.268, p. 117-125, 2010.

MALIK, A.; AKHTAR, R.; GROHMANN, E. **Environmental deterioration and human health: Natural and anthropogenic determinants.**, p. 55-68, 2014.

MATHEW, A.; PARAMBADATH, S.; KIM, S. Y.; HA, H. M.; HA, C. S. Diffusion mediated selective adsorption of Zn²⁺ from artificial seawater by MCM-41. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 229, p. 124–133, 2016.

MATHEW, A.; PARAMBADATH, S.; KIM, S. Y.; PARK, S. S.; HA, C. S. Adsorption of Cr(III) ions using 2-(ureylenemethyl)pyridine functionalized MCM-41. **Journal of Porous Materials**, v. 22, n. 3, p. 831–842, 2015.

MELÉNDEZ-ORTIZ, H. I.; MERCADO-SILVA, A.; GARCÍA-CERDA, L. A.; CASTRUITA, G.; PERERA-MERCADO, Y. A. Hydrothermal synthesis of mesoporous silica MCM-41 using commercial sodium silicate. **Journal of the Mexican Chemical Society**, v. 57, n. 2, p. 73–79, 2013.

MELLO, V. M.; SUAREZ, P. A. Z. The expressive ink formulations through history. **Revista Virtual de Química**, v. 4, n. 1, p. 2–12, 2012.

MENG, X.; LIU, G.; ZHOU, J.; FU, Q. S. Effects of redox mediators on azo dye decolorization by *Shewanella* algae under saline conditions. **Bioresource Technology**, v. 151, p. 63–68, 2014.

MICLESCU, A.; WIKLUND, L. Methylene blue, an old drug with new indications? **Jurnalul Român de Anestezie Terapie Intensivă**, v. 17, p. 35-41, 2010.

MONTANHER, S. F.; OLIVEIRA E. A.; ROLLEMBERG, M. C. Utilization of agro-residues in the metal ions removal from aqueous solution. *Harzadous Materials and Wastewater: Treatment, Removal and Analysis*, **Nova Science Publishers**, p. 51-78, 2007.

MURALIKRISHNA, I. V.; MANICKAM, V. Introduction. **Environmental Management**, p. 1–4, 2017.

MUTHU, S. S.; GARDETTI, M. A. **Sustainability in the Textile and Apparel Industries**. Buenos Aires, Argentina. Editora Springer, 2020.

NETO, G. C. O.; CORREIA, J. M. F.; SILVA, P. C.; SANCHES, A. G. O.; LUCATO, W. C. Cleaner Production in the textile industry and its relationship to sustainable development goals. **Journal of Cleaner Productions**, v. 228, 2019.

ONU - ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **Declaração sobre o Meio Ambiente Humano**. Estocolmo, 1972.

OTUTU, J. O.; OSABOHIEN, E. Synthesis and Absorption Spectra of Monoazo Dyes derived from 2-Methoxy-5-Nitroaniline. **Asian Journal of Materials Science**, 2013.

Our Common Future - NOSSO FUTURO COMUM (Relatório de Brundtland). **Comissão mundial sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento**. Rio de Janeiro: Editora da Fundação Getúlio Vargas, 1988.

PAIVA, T. M. N. **Estudo de Remoção de Corantes Aniônicos em Conchas de Moluscos Bivalves**. Tese (Doutorado em engenharia química). Faculdade Federal de Pernambuco. Recife. Pernambuco, p. 122. 2020.

PANIĆ, V. V.; ŠEŠLIJA, S. I.; NEŠIĆ, A. R.; VELIČKOVIĆ, S. J. Adsorpcija azo boja na polimernim materijalima. **Hemijska Industrija**, v. 67, n. 6, p. 881–900, 2013.

PARAMBADATH, S.; MATHEW, A.; PARK, S. S.; HA, C. S. Pentane-1,2-dicarboxylic acid functionalized spherical MCM-41: A simple and highly selective heterogeneous ligand for the adsorption of Fe³⁺ from aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 3, p. 1918–1927, 2015.

PARASCHIV, D.; TUDOR, C.; PETRARIU, R. Holt – The Textile Industry and Sustainable Development: A Holt–Winters Forecasting Investigation for the Eastern European Area. **Sustainability**, p. 1280–1291, 2015.

PERRY, C. C. Silicification: the processes by which organisms capture and mineralize sílica. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 54, n. 1, p. 291- 327, 1 Jan. 2003.

PESSIS, A. M.; **Imagens da pré-história: Parque Nacional Serra da Capivara, FUMDHAM/Petrobrás: São Paulo, 2003**

POKHARIA, A.; AHLUWALIA, S. S. Toxicological Effect of Textile Dyes and their Metabolites: A Review. **Current Trends in Biotechnology and Chemical Research**, v. 5, 2015.

QIU, H.; LV, L.; PAN, B. C.; ZHANG, Q. J.; ZHANG, W. M.; ZHANG, Q. X. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University: Science A**, v. 10, n. 5, p. 716–724, 2009.

RACCAGNI, A. A.; BALDARI, U.; RIGHINI, M. G. Airborne dermatites in a painter. **Contact Dermatitis**. 35, 119, 1996.

RADNIA, H.; GHOREYSHI, A. A.; YOUNESI, H. Isotherm and Kinetics of Fe(II) Adsorption onto Chitosan in a Batch Process. **Iranica Journal of Energy & Environment** 2, v. 3, p. 250-257, 2011.

RAHMANI, A. R.; ZAMANI, F.; SHABANLOO, A.; ALMASI, H. Effect of Silica on the Ultrasonic/Persulfate Process for Degradation of Acid Black 1 in Aqueous Solutions. **Avicenna Journal of Environmental Health Engineering**, v. 3, n. 2, 2016.

RAIS. **Relação Anual de Informações sociais, Ministério da Economia, 2017**. Disponível em: <<http://www.rais.gov.br/sitio/index.jsf>> Acesso em: 25 abr. 2020.

RAMOS, M. H. R. **Luta pela preservação ambiental: dilemas e contradições**. p. 186–195. 2013.

RASHED, M. N. Adsorption Technique for the Removal of Organic Pollutants from Water and Wastewater. **Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment**. p. 167-194, 2013.

RUSSELL, V. S. Pollution: Concept and definition. **Biological Conservation**, v. 6, n. 3, p. 157–161, 1974.

SABNIS, R W. **Handbook of Biological Dyes and Stains**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2010. 521p.

SABUR, M. A.; KHAN, A. A.; SAFIULLAH, S. Treatment of Textile Wastewater by Coagulation Precipitation Method. **Journal of Scientific Research**, v. 4, n. 3, p. 623–633, 2012.

SAIKIA, J.; DAS. G. Framboidal vaterite for selective adsorption of anionic dyes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 1165-1173, 2014.

SALAHSHOOR, Z.; SHAHBAZI, A. Review of the use of mesoporous silicas for removing dye from textile wastewater. **European Journal of Environmental Sciences**, v. 4, n. 2, p. 116–130, 2014.

SANTOS, C. **Prevenção à Poluição Industrial: Identificação De Oportunidades, Análise dos Benefícios e Barreiras**. Tese apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo. 2005.

SARJ, N.; Environmental impact of the textile and clothing industry What consumers need to know. **European Parliamentary Research Service**., n. January, 2019.

SELVARAJ, R.; QI, K.; JEONG, U.; AL-NOFLI, K.; AL-KINDY, S.; SILLANPAA, M.; KIM, Y. A simple surfactant-Free Solution phase Synthesis of Flower-like In_2S_3 Hierarchitectures and their Photocatalytic Activities. **Journal for Science**. v, 2014, n. 7, p. 42-48, 2014.

SHU, Y.; SHAO, Y.; WEI, X.; WANG, X.; SUN, Q.; ZHANG, Q. Synthesis and characterization of Ni-MCM-41 for methyl blue adsorption. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 214, p. 88–94, 2015.

SHU, Z.; LI, T.; ZHOU, J.; CHEN, Y.; YU, D.; WANG, Y. Template-free preparation of mesoporous silica and alumina from natural kaolinite and their application in methylene blue adsorption. **Applied Clay Science**, v. 102, p. 33–40, 2014.

SILVA, C. P.; JARIA, G.; OTERO, M.; ESTEVES, V. I.; CALISTO, V. Waste-based alternative adsorbents for the remediation of pharmaceutical contaminated waters: Has a step forward already been taken? **Bioresource Technology**, v. 250, p. 888–901, 2018.

SILVA, L.C.C. **Síntese de sílica mesoestruturada empregando tratamento hidrotérmico em forno de microondas**. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

SINGH, S.; KUMAR, V.; DATTA, S.; SHARMA, K.; SAMUEL, J.; SINGH, J. Current advancement and future prospect of biosorbents for bioremediation. **Science of the Total Environment**, v. 709, p. 135895, 2020.

SOLMAZ, S. K. A.; BIRGÜL, A.; ÜSTÜN, G. E.; YONAR, T. Colour and COD removal from textile effluent by coagulation and advanced oxidation processes. **Coloration Technology**, v. 122, n. 2, p. 102–109, 2006.

SRINIVASAN, A.; VIRARAGHAVAN, T. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 10, p. 1915–1929, 2010.

STERN, D. I. The Rise and Fall of the Environmental Kuznets Curve. **World Development**, v. 32, n. 8, p. 1419–1439, 2004.

SUPONIK, T.; WINIARSKI, A.; SZADE, J. Species formed on iron surface during removal of copper ions from aqueous solutions. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, v. 51, n. 2, p. 731–743, 2015.

TANG, A. Y. L.; LO, C. K. Y.; KAN, C. WAI. Textile dyes and human health: a systematic and citation network analysis review. **Coloration Technology**, v. 134, n. 4, p. 245–257, 2018.

TIWARI, A. **Advanced Materials for Wastewater treatment**. Hoboken, New Jersey: Editora Wiley, 2017.

TREVIZANI, J. L. B.; CARVALHO, K. Q.; PASSING, F. H.; SCHIAVON, G. J.; PEREIRA, I. C.; SILVA-MEDEIROS, F. V. Determinação da cinética de ozonização de efluente têxtil na remoção de cor e matéria orgânica. **Revista Matéria**, v.24, n.01, p. 1–13, 2019.

TURIEL, E.; PEREZ-CONDE, C.; MARTIN-ESTEBAN, A. Assessment of the cross-reactivity and binding sites characterisation of a propazine-imprinted polymer using the Langmuir-Freundlich isotherm. **Analyst**, v. 128, n. 2, p. 137–141, 2003.

VÁZQUEZ-ORTEGA, V.; LAGUNES, I. TRIGOS, A. Dyes and Pigments Cosmetic dyes as potential photosensitizers of singlet oxygen generation. **Dyes and Pigments**, v. 176, n. January, 2020.

VENTURA-CAMARGO, B.C.; MARIN-MORALES, MA. Azo Dyes: Characterization and Toxicity-A Review. **Textiles and Light Industrial Science and Technology (TLIST)**, v. 2, p. 85-103, 2013.

VILAR, R. B. C. **Desenvolvimento de sílicas organofuncionalizadas para pré-concentração de cátions metálicos em meio aquoso e etanólico**. Tese (Doutorado em Química) Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.

VUCUROVIC, V. M.; RAZMOVSKI, R. N.; MILJIC, U. D.; PUSKAS, V. S. Removal of cationic and anionic azo dyes from aqueous solutions by adsorption on maize stem tissue. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, p. 1700-1708, 2014.

WAINWRIGHT, M. Dyes for the medical industry. In: CLARK, M (Ed.). Handbook of Textile and Industrial Dyeing: Applications of dyes. **Philadelphia: Woodhead Publishing**, v. 2, p. 204-230, 2011.

WANG, Q.; HAO, D.; LI, F.; GUAN, X.; CHEN, P. Development of a new framework to identify pathways from socioeconomic development to environmental pollution. **Journal of Cleaner Production**, v. 253, p. 119962, 2020.

WANG, Y.; LIN, S.; JUANG, R. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low-cost adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, v. B (102), p. 291-302, 2013.

WANYONYI, W. C.; ONYARI, J. M. Adsorption of Congo Red Dye from Aqueous Solutions Using Roots of Eichhornia crassipes: Kinetic and Equilibrium Studies. **Energy Procedia**, v. 50, p. 862 – 869, 2014.

WANYONYI, W. C.; ONYARI, J. M.; SHIUNDU, P. M. Adsorption of Congo Red Dye from Aqueous Solutions Using Roots of Eichhornia crassipes: Kinetic and Equilibrium Studies. **Energy Procedia**, v. 50, p. 862-869, 2014.

WCED – World Commission on Environment and Development – “Our Common Future” – **The Brundtland Report** – Oxford, Oxford University Press, p. 387, 1987.

WU, Y.; JIN, Y.; CAO, J.; YILIHAN, P.; WEN, Y.; ZHOU, J. Optimizing adsorption of arsenic(III) by NH₂-MCM-41 using response surface methodology. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 5, p. 2792–2800, 2014.

XIA, C.; JING, Y.; JIA, Y.; MA, J.; YIN, X. Adsorption properties of congo red from aqueous solution on modified hectorite: Kinetic and thermodynamic studies. **Desalination**, v. 265, p. 81-87, 2011.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172–184, 2014.

YU, Z. H.; ZHAI, S. R.; GUO, H.; IV, T.; SONG, Y.; ZHANG, F.; MA, H. Removal of methylene blue over low-cost mesoporous silica nanoparticles prepared with naturally

occurring diatomite. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 88, n. 3, p. 541–550, 2018.

YUSUF, M.; SHABBIR, M.; MOHAMMAD, F. Natural Colorants: Historical, Processing and Sustainable Prospects. **Natural Products and Bioprospecting**, 2017.

ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. O Descarte dos Corantes Têxteis. **Ciência Hoje**, v. 29, n. 174, p. 61-64, 2001.

ZHAO, B.; XIAO, W.; SHANG, Y.; ZHU, H.; HAN, R. Adsorption of light green anionic dye using cationic surfactant-modified peanut husk in batch mode. **Arabian Journal of Chemistry. In press**, 2014.

ZHOU, Y.; SUN, L.; WANG, H.; LIANG, W.; YANG, J.; WANG, L.; SHUANG, S. Investigation on the uptake and release ability of β -cyclodextrin functionalized Fe₃O₄ magnetic nanoparticles by methylene blue. **Materials Chemistry and Physics**, v. 170, p. 83–89, 2016.



O Laboratório de Química de Materiais e Tecnologias Sustentáveis (LAQMATS) compõe o Núcleo de Inovação Industrial da UTFPR e desenvolve atividades de pesquisa de inovação e desenvolvimento tecnológico desde março de 2014. Os resultados obtidos neste trabalho possibilitaram o depósito de um pedido de patente junto ao INPI.