

CARACTERIZAÇÃO, ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA E ENSAIOS PRELIMINARES DE ADSORÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS EM CELULOSE BACTERIANA: UMA TECNOLOGIA PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES COM PROPOSTA PARA DESENVOLVIMENTO DE ECONOMIA SUSTENTÁVEL

Rafaela J. L. Gouveia-Ramos^{a,*}, Alex S. Moraes^b, Arthur L. Silva de Araújo^b, Larissa M. S. Gomes^b, Thaís J. M. P. Souto^b, Beatriz S. Santos^a, Otávio P. Santos Júnior^c, Romildo M. Holanda^a e Gledson Luiz Pontes de Almeida^a

^aDepartamento de Engenharia Agrícola e Ambiental, Universidade Federal Rural de Pernambuco, 52171-900 Recife – PE, Brasil

^bDepartamento de Química, Universidade Federal Rural de Pernambuco, 52171-900 Recife – PE, Brasil

^cDepartamento de Química, Instituto Federal de Pernambuco, 55600-000 Vitória de Santo Antão – PE, Brasil

Recebido: 15/07/2024; aceito: 24/03/2025; publicado online: 06/05/2025

CHARACTERIZATION, CHEMOMETRIC ANALYSIS, AND PRELIMINARY ADSORPTION TESTS OF TEXTILE DYES ON BACTERIAL CELLULOSE: A TECHNOLOGY FOR EFFLUENT TREATMENT WITH A PROPOSAL FOR THE DEVELOPMENT OF A SUSTAINABLE ECONOMY. To mitigate the environmental impacts of dyes in the textile industry, this research sought to investigate the removal potential of a bacterial cellulose (BC) produced by *Komagataeibacter xylinus*. The BC was produced under controlled conditions and then the physicochemical, structural, and morphological properties of the biosorbent were characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), and thermogravimetry (TG). Ten dye samples were collected from the textile laundries in Pernambuco to carry out the adsorption studies. The chemical composition of the dyes was assessed by electronic absorption spectroscopy (UV-Vis), inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES), and TG. They were also statistically analyzed using principal component analysis (PCA). The treatment tests were conducted in a 24-h adsorption system using ~ 100 mg of BC and 20.0 mg L⁻¹ of dyes. The most satisfactory response was for phthalocyanine class dyes, with q_e (amount of analyte adsorbed at equilibrium) of 1.7234 mg g⁻¹ under acid conditions. In the thermal analysis, it was defined that degradation of CB at 555 °C allowed recovery of approximately 65% of C10 dye (reactive blue 21) for the impregnated material. A hypothesis was also formulated as an approach to treat textile water waste, to produce an “eco-dye”.

Keywords: adsorption; cellulose membrane; chemometrics; dye recovery; sustainability.

INTRODUÇÃO

O setor têxtil e de confecção está entre os quatro maiores produtores de malhas, assumindo também o quinto lugar na produção de *jeans* do mundo, representando um faturamento de R\$ 193,2 bilhões em 2022 e R\$ 190 bilhões em 2021. A relevância econômica desse ramo torna-se mais acentuada quando os valores mais recentes são comparados aos R\$ 161 bilhões de 2020, durante a pandemia COVID-19. O setor registrou uma produção de aproximadamente 2,1; 2,16 e 1,91 milhões de toneladas nos anos de 2022, 2021 e 2020, respectivamente.¹ No entanto, apesar dos dados favoráveis em relação ao faturamento no Brasil, o meio ambiente recebe uma alta carga de resíduos da indústria têxtil. A Associação das Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais² estimou em 2022 que são despejados 4,58 milhões de toneladas de resíduos têxteis, couro e borracha por ano no meio ambiente. O setor têxtil destaca-se pela alta demanda de água em seus processos (tingimento, alvejamento, estamparia e acabamento) que impactam fortemente o meio ambiente devido aos efluentes nocivos gerados. O consumo diário de água em uma indústria têxtil de médio porte com uma produção de cerca de 8 toneladas de tecido por dia é de aproximadamente 400.000 litros de água. Para o tingimento, o consumo específico de água varia de 30 a 50 L kg⁻¹ de tecido, dependendo do tipo de corante utilizado.³ Assim, há necessidade de ações preventivas e corretivas na gestão da água. A recirculação da água no processamento têxtil é recomendada como a abordagem mais promissora, para a construção de uma economia circular sustentável.⁴

O Arranjo Produtivo Local de Confecções do Agreste Pernambucano (APLCAPE) é um dos maiores polos têxteis do Brasil, empregando cerca de 100.000 pessoas, com uma produção de aproximadamente 900 milhões de peças por ano.^{5,6} No entanto, é necessário a APLCAPE desempenhar medidas para garantir a sustentabilidade ambiental. Muitas lavanderias estão interessadas em obter o selo verde que atesta adequações à regularização ambiental, visando conquistar novos mercados.^{7,8} Devido à aplicação de cores em tecidos, o consumidor costuma estabelecer critérios básicos de qualidade do produto. Para garantir essas propriedades, os corantes devem apresentar alta afinidade, uniformidade, resistência aos agentes desbotantes e ainda serem economicamente viáveis.^{9,10}

Corantes são substâncias extraídas de fontes naturais ou obtidas de maneira sintética, podendo ser classificados de acordo com a origem (orgânica ou inorgânica), com função de “colorir” substratos diversos. Essas substâncias podem ser diretamente aplicadas em tecidos, couro, papel, cabelo, etc. Dentre outras características, destacam-se a completa solubilidade no meio, tonalidades coloridas ou fluorescentes, a depender da estrutura do cromóforo principal, que conferem cor a um substrato através de processos absorção/reflexão de luz.^{11,12}

No processo de tingimento de tecidos, diferentes tipos de corantes são usados, dependendo do tipo de fibra, do aspecto visual desejado e das condições de processamento. Os tipos de corantes mais utilizados nesse processo são classificados como reativos, básicos, ácidos, diretos, azo, sulfurizados e pré-metalizados.¹³ Os corantes azo (–N=N–) são considerados a maior classe de corantes sintéticos utilizados na fabricação têxtil, com uma taxa de perda de 10-15% durante o processo de tingimento.¹⁴

Durante o tingimento das roupas uma grande quantidade de corante é utilizada, juntamente com alguns sais (por exemplo, o

*e-mail: rafaelajulia020@gmail.com

Editor Associado responsável pelo artigo: Cassiana C. Montagner

sulfato básico de Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$, para o processo de curtume),¹⁵ onde esses compostos iônicos aumentam a carga de poluentes e o tempo de descoloração, dificultando o tratamento final dos resíduos.¹³ Além disso, as águas residuais geradas podem estar em condições ácidas ou alcalinas, o que traz ainda mais desafios para os tratamentos realizados pelo setor têxtil.¹⁶

A utilização de corantes sintéticos pode acarretar riscos toxicológicos e danos ambientais, por isso diversos estudos vêm sendo desenvolvidos para identificação, quantificação e degradação desse tipo de poluente.¹⁷ As águas residuais da indústria incluem uma variedade de poluentes orgânicos e inorgânicos, tais como corantes e metais potencialmente tóxicos.¹⁸ Especificamente, os corantes orgânicos e pigmentos lançados pelo setor têxtil são considerados as principais fontes de poluentes, apresentando grandes riscos para os ecossistemas aquáticos. O aumento da matéria orgânica acarreta a redução dos níveis de oxigênio dissolvido, gerando toxicidade para a flora e fauna aquáticas.^{19,20} Além disso, a presença de corantes no corpo hídrico causa um bloqueio da incidência da luz solar e redução na transparência da água, o que interfere diretamente na fotossíntese.^{21,22} Os resíduos têxteis são enquadrados como uma ameaça a vida humana, pois são capazes de afetar o sistema imunológico e causar efeitos tóxicos e carcinogênicos. Por conseguinte, a remoção de contaminantes perigosos antes da sua descarga no meio ambiente constitui um desafio e uma prioridade global. Pelo fato dos corantes serem substâncias resistentes a algumas das técnicas convencionais de tratamento de efluentes industriais, métodos alternativos estão sendo investigados.²³

O estado da arte traz processos convencionais de remoção de corantes, como a destilação, a filtração, floculação e coagulação, sendo amplamente utilizados no tratamento de águas residuais, mesmo apresentando desvantagens em seus métodos.^{24,25} Nos últimos anos, a separação por membranas tem atraído grande interesse na área do tratamento de águas residuais devido às suas vantagens, incluindo o baixo consumo de energia, a baixa toxicidade do material, a fácil reprodutibilidade da síntese, a elevada eficiência de separação e a facilidade de operação.²⁶ Na separação por membranas, várias tecnologias de tratamento de efluentes têm sido desenvolvidas, como a microfiltração, a ultrafiltração, a nanofiltração e a osmose reversa.²⁷ Especificamente, a tecnologia de nanofiltração é a ferramenta mais poderosa para separar moléculas de corantes orgânicos e minerais inorgânicos.^{28,29}

Recentemente, os biopolímeros tornaram-se mais populares em aplicações de membranas devido à seu aspecto sustentável, baixo custo, atoxicidade, excelente capacidade de formação de filmes e fácil disponibilidade.³⁰ Dentro desta lógica, a celulose bacteriana (CB) é pontuada como um biopolímero mais abundante constituído por

unidades monoméricas de β -D-glicopirranose denominada celobiose, que é convertida em celulose polimérica, através da junção de unidades de glicose por $\beta(1\rightarrow4)$ ligações glicosídicas, gerando cadeias lineares não ramificadas, que se ligam através de forças de van der Waals e ligações de hidrogênio.^{31,32} A CB tem um enorme potencial para ser utilizada como um novo adsorvente para a separação eficaz de metais potencialmente tóxicos, devido às suas propriedades de elevada capacidade de retenção de água, rede de fibras finas, elevada resistência à tração mecânica, elevada pureza, flexibilidade, elasticidade, ausência de toxicidade e biocompatibilidade.³³ Neste sentido, entende-se que para atender as necessidades crescentes da população, como a enorme demanda por água limpa, induziu a comunidade científica a pesquisar e desenvolver materiais baratos e eficientes para tratamento da água contaminada.^{34,35}

Assim, o presente trabalho teve como objetivo investigar a capacidade adsorvente de um biomaterial frente a quatro corantes têxteis e posteriormente propor um processo térmico combinado que permita a recuperação dos corantes, através da calcinação em forno.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes

Os reagentes e solventes utilizados apresentam grau analítico e foram utilizados sem prévia etapa de purificação. Os produtos químicos de partida foram ácido clorídrico 36,5% (Dinâmica), ácido nítrico 65% (Neon), ácido succínico 99% (Sigma-Aldrich), D-manitol 99% (Nuclear), extrato de levedura (Himidea), glicerol 99,5% (Dinâmica), hidróxido de sódio 99,8% (Neon), monohidrogenofosfato de sódio dodeca-hidratado 98,0% (Dinâmica) e peptona (Kasvi).

Coleta de amostras e soluções de trabalho

Todos os corantes têxteis foram adquiridos em um mercado local de lavanderia na cidade de Toritama, Pernambuco, Brasil, tendo como coordenadas geográficas 08° 00' 24" de latitude sul, 36° 03' 24" de longitude oeste, e altitude 349 m. A amostragem de cada corante foi realizada em triplicada, sendo codificadas de acordo com a Tabela 1. Para o preparo das soluções, as amostras de corantes têxteis foram submetidas a uma temperatura de 110 °C por 12 h para secagem completa e resfriadas em um dessecador. A solução-estoque de cada corante foi preparada com uma concentração de 20,0 mg L⁻¹, utilizando água destilada previamente fervida para retirar os gases do meio e evitar qualquer processo de oxidação indesejada e variação no pH do sistema. Para melhor conservação, todas as soluções de reserva foram armazenadas em frascos âmbar a ~ 5 °C.

Tabela 1. Identificação e classificação dos corantes têxteis analisados

Código	Nome comercial	Número CAS	Classificação	Composição	Referência
C1	amarelo reativo 160	129898-77-7	corante monoazo	orgânico	36-38
C2	vermelho reativo 198	145017-98-7	corante monoazo	orgânico	39,40
C3	preto direto 22	6473-13-8	corante tetrazo	orgânico	41,42
C4	vermelho direto 227	12222-51-4	corante diazo	orgânico	43,44
C5	preto reativo 5	17095-24-8	corante diazo	orgânico	45,46
C6	amarelo reativo 86	50925-42-3	corante diazo	orgânico	47,48
C7	azul reativo 5	16823-51-1	corante antraquinona	orgânico	49,50
C8	vermelho direto 23	3441-14-3	corante diazo	orgânico	51,52
C9	azul reativo 14	12236-86-1	corante ftalocianina	metalorgânico	53,54
C10	azul reativo 21	129898-77-7	corante ftalocianina	metalorgânico	55,56

Metodologia de digestão das amostras

Para a determinação do teor de metais em cada corante têxtil, uma quantidade de 1,0 g de cada amostra foi solubilizada e decomposta com água-régia (mistura de HCl:HNO₃ (3:1)) em uma placa de aquecimento a 100 °C durante 12 h. Posteriormente, as amostras foram deixadas em repouso até a temperatura ambiente. Por fim, as amostras foram filtradas e adicionadas a um balão volumétrico de 50 mL, e o volume foi aferido com solução de HNO₃ a 5% (v/v).

Produção de celulose bacteriana (CB)

A produção de membrana bacteriana foi adaptada de um trabalho de referência.⁵⁷ Foi utilizada a bactéria *Komagataeibacter xylinus*, tendo o glicerol como fonte de carbono. O meio de cultura foi produzido com 30 g L⁻¹ de glicerol, 16 g L⁻¹ de extrato de levedura, 5 g L⁻¹ de peptona, 4 g L⁻¹ de Na₂HPO₄, e 3,5 g L⁻¹ de ácido succínico. A solução de nutrição foi distribuída em frascos de vidro borosilicato previamente autoclavados a 121 °C por 15 min. Para a incubação, foram pipetados 5 mL de *K. xylinus* para meio Hestrin e Schramm (HS) por 48 h em condições estáticas a 30 °C. Após a obtenção da membrana, a purificação foi realizada via imersão dos filmes em uma solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹, sob aquecimento a 80 °C por 30 min. O processo foi repetido até o meio ficar neutro, pH 7,0.

Instrumentação

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície da celulose foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura (Tescan, MIRA 3) com uma tensão de aceleração de 20 kV e um detector de elétrons secundários Equations. O programa utilizado para medição da BC foi o ImageJ®, versão 1.51n (64-bit) de 2017, desenvolvido pela NIH® (EUA). O perfil vibracional dos grupos funcionais foi obtido pela técnica de espectroscopia vibracional com transformada de Fourier (FTIR) em um espectrofotômetro IR-TRACER-100 (Shimadzu®) utilizando-se pastilhas de KBr em uma faixa de 4000-400 cm⁻¹. O comportamento de absorção foi analisado em um espectrofotômetro ultravioleta-visível (UV-Vis, Shimadzu®), modelo UV-1800 com uma cubeta de quartzo de 10 mm. O intervalo de trabalho foi delimitado entre 380-750 nm. A estabilidade térmica foi verificada no equipamento TGA 50 (Shimadzu®), utilizando atmosfera de N₂, com um fluxo de 100 mL min⁻¹ e rampa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ até 800 °C. O teor de metais foi analisado pela técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

Análise multivariada

Os resultados de caracterização química foram processados por análises estatísticas multivariadas por meio do *software* Minitab®, quanto à análise de componentes principais (PCA) e hierárquico (HCA). As análises estatísticas foram conduzidas usando dados obtidos pelos valores médios de absorbância e o teor de metais de todos os corantes. Um total de 10 amostras de corantes foram processadas utilizando análises quimiométricas. Os *clusters* foram criados a partir do agrupamento de variáveis de acordo com a cor específica e as concentrações de elementos, sendo contabilizados na forma gráfica bidimensional de PC1 vs. PC2. O programa utilizado foi o Minitab®, versão 19.1 (64-bit), 2019, desenvolvido pela LLC® (EUA).

Estudos de estabilidade em função do meio e cinética de adsorção

A estabilidade dos corantes têxteis foi avaliada a partir da resposta de absorbância em uma faixa de pH entre 3,0 a 11,0. Os 5,0 mL de solução estoque foram corrigidos com HCl 1,0/0,10 mol L⁻¹ e NaOH 1,0/0,10 mol L⁻¹ até atingir os valores de pH de interesse. O experimento de adsorção foi conduzido pela adição de ~ 100 mg de CB seca (por aproximadamente 6 h, até obter massa constante em estufa a 50 °C), em forma de um quarto de círculo. A massa de CB foi mantida à temperatura ambiente, sob agitação constante e abrigo de luz em 20,0 mL das soluções estoque dos corantes avaliados. As amostras permaneceram sob agitação constante variando o tempo de contato de 0; 1; 2; 4; 8; 12; e 24 h. Em cada período, foram retirados 2,0 mL do sistema para análise de absorção eletrônica e devolvidos o mais rápido possível ao recipiente para evitar interferência na concentração da solução. O ensaio de adsorção foi realizado em triplicata, e a porcentagem de remoção do corante foi estimada pela Equação 1:

$$\% \text{ de remoção} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

onde C_i representa a concentração inicial (mg L⁻¹) dos corantes; C_f é igual a concentração (mg L⁻¹) medida no intervalo definido. Outro parâmetro avaliado foi a quantidade de corante retido pelo adsorvente no equilíbrio, q_e (mg g⁻¹), em um tempo t, definido pela Equação 2:

$$q_e = \frac{(C_i - C_f) \times V}{m} \quad (2)$$

onde V representa o volume da solução (L), e m é a massa seca do adsorvente (g).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização da CB

O comportamento vibracional da CB foi investigado (Figura 1a). A banda A em 3344 cm⁻¹ refere-se ao padrão de estiramento H-O, com um perfil bem conhecido de interação intermolecular entre os grupos hidroxila.⁵⁷ O pico B em 2897 cm⁻¹ é atribuído ao grupo metileno (-CH₂-) presente na zona cíclica da estrutura da CB. O sinal C em 1361 cm⁻¹ mostrou vibrações associadas a grupos metínicos (-CH-).⁵⁸ Também foi observado que um pico D em 1161 cm⁻¹ foi causado pelo estiramento assimétrico de -C-O-C- do tipo de ligação glicosídica (β1→4).⁵⁹ Finalmente, em 1109 cm⁻¹, o pico E atribuído à ligação -C-O presente na unidade mínima do polissacarídeo.⁶⁰ Na Figura 1b as micrografias demonstram a morfologia característica da CB apresentada em microfibras.⁵⁹ Tanto o tamanho quanto a largura foram medidos no programa ImageJ®, levando a uma ordem de tamanho de 15-42 nm para as fibras de CB. Vale ressaltar que a *K. xylinus* sintetiza fibras primárias com dimensões laterais na faixa de 7 a 13 nm, que podem se agregar em faixas finas e planas com sua largura chegando a 70 nm.⁶¹ O aspecto macroscópico da CB produzida é apresentado na Figura 1c, onde membranas circulares uniformes podem ser comprovadas na Figura 1d.

Composição química dos corantes têxteis

Para a caracterização inicial dos dez corantes têxteis escolhidos para esta pesquisa, foi realizada a análise por ICP-OES para quantificar o teor de metais em cada amostra e verificar a autenticidade

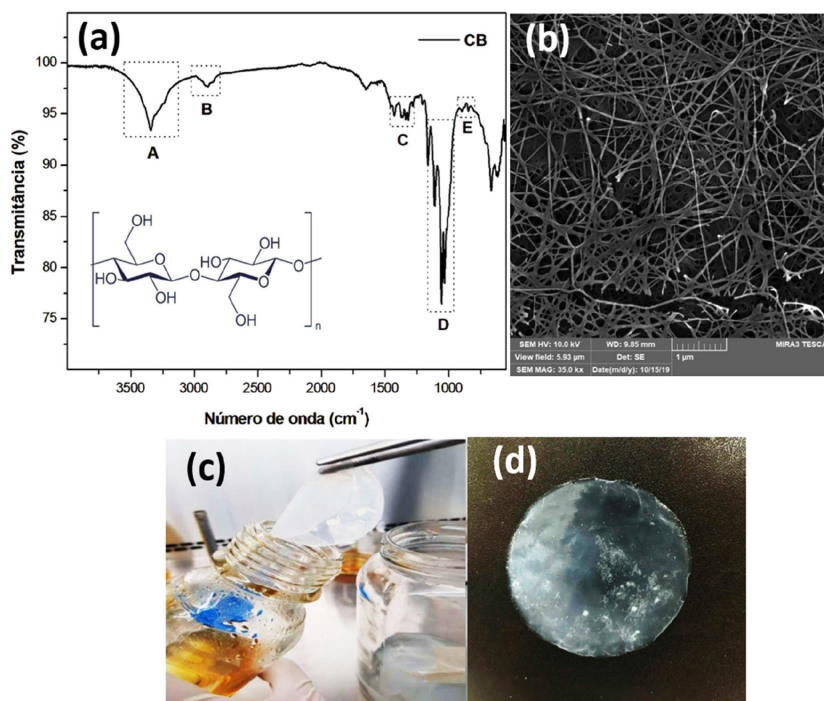


Figura 1. (a) Espectro FTIR da CB utilizando pastilhas de KBr na faixa de 4000-400 cm^{-1} ; (b) MEV da CB; (c) fotografia da CB retirada do meio de cultura e (d) do material após purificação

do tipo de corante adquirido no mercado de lavanderia, área apontada neste estudo. Na Tabela 2 estão resumidas as concentrações mais expressivas de metais nas espécies investigadas.

Os dados apresentados na Tabela 2 indicam a presença de alguns metais e metaloides potencialmente tóxicos,⁶² tais como As, Cu, Mo e Zn (C1, C9 e C10), que não deveriam estar na composição do corante têxtil orgânico de acordo com as informações do rótulo. Este tipo de contaminação pode ocorrer devido a alguns mecanismos, como um processo de purificação ineficiente da produção de corantes¹⁵ ou a reutilização negligente de recipientes para mistura de corantes primários afim de se obter diferentes tonalidades de pigmentos.^{63,64} O segundo mecanismo ocorre normalmente porque a prática de misturar corantes é a mais utilizada recorrentemente para obter tonalidades únicas brilhantes.^{65,66} O elevado teor de Cu nos corantes C9 e C10 é destacado mediante sua toxicidade em potencial, uma vez que o consumo recorrente de alimentos e água contaminados pode provocar efeitos secundários preocupantes.⁶⁷

Já é relatado efeitos adversos como vômitos, arritmia, hipotensão, danos renais, hepatite aguda e sangramento gastrointestinal.⁶⁸ A elevada concentração de Cu^{2+} também tem relação com a alopecia e diabetes^{69,70} e pode agravar diagnósticos clínicos críticos como a doença de Wilson.^{71,72} Para além do cobre, foram também detectados teores significativos de Mo nesta técnica, o que poderá ser explicado pela elevada afinidade entre estes dois elementos em minerais, por exemplo.⁷³ A associação entre o cobre e o molibdênio ocorreu majoritariamente devido à sua afinidade e semelhança química nos minérios, o que os torna um subproduto de outro no processo de purificação industrial.⁷⁴ Outra questão são os altos níveis de Na em todas as dez amostras, o que pode afetar a salinidade do corpo hídrico e desequilibrar os parâmetros naturais da água doce, causando danos à fauna nativa.⁷⁵ A eliminação incorreta de efluentes ricos nestes tipos de contaminantes pode causar danos graves ao ambiente através da descarga de poluentes orgânicos e inorgânicos tóxicos na água.^{76,77}

Tabela 2. Teor de metais, metaloides e não-metais nas amostras de corantes C1-C10 quantificados via ICP-OES

Corante	Teor / ppm												
	As	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mo	Na	Ni	P	Sr	Zn
C1	2,5	0,3	2,0	19	0,1	0,2	0,1	0,5	150	3,0	10,5	6,0	123
C2	2,5	1,7	0,5	19	0,1	0,3	0,1	0,5	150	0,5	0,8	4,0	3,0
C3	2,5	0,4	0,5	0,5	0,1	0,3	0,1	0,5	150	0,5	0,1	9,0	0,5
C4	2,5	0,6	0,5	4,0	0,1	0,5	0,5	0,5	150	0,5	0,1	24	10
C5	2,5	0,9	2,0	113	0,2	0,6	0,3	0,5	150	1,0	0,1	23	2,0
C6	2,5	0,1	0,5	0,5	0,1	0,4	0,1	0,5	150	0,5	0,8	3,0	0,5
C7	2,5	0,1	2,0	5,0	0,2	0,3	0,2	0,5	115	3,0	0,1	7,0	2,0
C8	2,5	0,2	2,0	3,0	0,1	0,5	0,2	1,0	150	2,0	0,1	6,0	0,5
C9	2,5	1,1	0,5	> 10000	0,5	0,3	0,3	57	150	4,0	0,9	27	0,5
C10	15	0,5	0,5	> 10000	0,1	0,7	0,3	20	136	3,0	1,5	9,0	16

Espectroscopia de absorção eletrônica e análise de estabilidade com variação de pH

As soluções-estoque ($20,0 \text{ mg L}^{-1}$) de C1-C10 foram submetidas à análise de absorção eletrônica em diferentes valores de pH e seus comprimentos de onda máximos foram definidos na Figura 2. Na etapa seguinte, foi estudada a estabilidade dos corantes têxteis em função do pH do sistema (Tabela 3).

Este ensaio ajudou a compreender o comportamento químico da estrutura do corante e a estimar a possibilidade de rearranjo intramolecular promovido pela acidez da solução.⁷⁸ Como podemos observar na Figura 2a, cada corante apresentou uma banda na região de sua respectiva coloração complementar, exceto o corante C3, que apresentou uma banda larga cobrindo todo o espectro visível. Os espectros de absorbância dos corantes orgânicos (C1-C8) apresentam transições causadas pelos principais grupos cromóforos nas estruturas químicas, tais como antraquinona,⁷⁹ porfirina,⁸⁰ azo⁸¹ e sistemas π hiperconjugados.^{82,83} Os corantes metalorgânicos C9 e C10 mostraram dois picos principais com a contribuição do Cu^{2+} preso no anel tipo porfirina por ligações coordenativas.⁸⁴ Na Figura 2b é perceptível alterações na estrutura do pigmento metalorgânico quando a forma ácida é submetida a um meio fortemente alcalino. Este comportamento pode indicar que o íon cobre pode ser liberado na zona ácida (devido à protonação excessiva dos sítios básicos de nitrogênio) e mais facilmente lixiviado para o solo ou para a água quando erroneamente descartado.⁸⁵ Esta evidência é uma informação crucial para a seleção da natureza do corante para os ensaios de adsorção, tendo em conta o perfil de contaminação bidirecional deste poluente antropogênico.

Análise multivariada

Com base nos dados extraídos das regiões de absorbância, estabilidade em pH variante e teor de metais quantificados na análise ICP-OES para os dez corantes, foi possível dividir as amostras em *clusters* menores devido à sua semelhança química e estatística. Foi organizado o agrupamento estatístico via análise de componentes principais (do inglês, *principal component analysis* - PCA) de acordo com as informações inicialmente disponíveis, como demonstrado na Figura 3.

A primeira conclusão desta abordagem matemática pode ser observada nas Figuras 3a e 3b, extraídas no ICP-OES, que a composição química foi a principal responsável pelos critérios de classificação. Nos extremos, temos dois grupos associados à presença de Zn ou Cu/Mo de alguma forma. Os elementos restantes variaram igualmente para C1-C10. Os *clusters* demarcados na Figura 3b estão divididos pela sua toxicidade, em que C1 é a representação de um elevado nível de Zn para corantes amarelos,⁸⁶ enquanto C9-C10 foram responsáveis por elevados níveis de Cu/Mo nos corantes azuis.

A PCA da Figura 3c baseou-se na faixa de absorbância de cada corante têxtil, o que redimensionou o quantitativo de amostras a quatro grupos. A separação das amostras foi mais notável nessa segunda abordagem, comparada com a baseada no ICP-OES, gerando quatro grupos que foram melhor definidos entre si. Como podemos observar na Figura 3, os representantes dos pigmentos amarelos (C1) e azuis (C10) já haviam sido definidos, e agora foram instituídos representantes para os grupos pretos (C7) e o vermelhos (C8). A representatividade estatística desses corantes (C1, C7, C8 e C10) também é observada na natureza estrutural dos corantes. O efeito

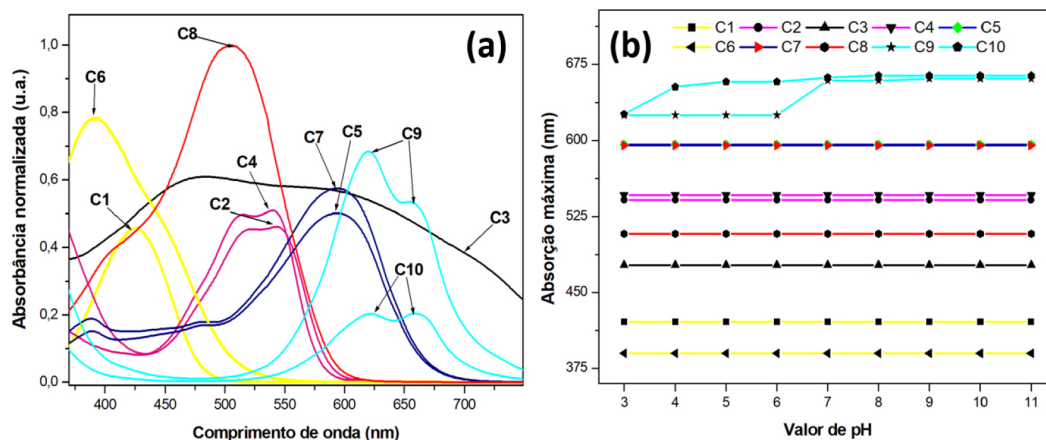


Figura 2. (a) Espectros de absorção normalizados dos corantes C1-C10 ($20,0 \text{ mg L}^{-1}$ em meio aquoso) na região do visível; (b) monitoramento da absorção máxima dos corantes C1-C10 na região do visível em função do pH (3,0-11,00)

Tabela 3. Picos máximos de absorção eletrônica (λ_{max}) para os corantes C1-C10 ($20,0 \text{ mg L}^{-1}$) obtidos com a variação de pH no intervalo 3,0-11,0

Corante	Cor	λ_{max} / nm	Zona ácida forte (pH 3-5)	Zona biofílica (pH 6-8)	Zona alcalina forte (pH 9-11)
C1	amarelo	424	estável	estável	estável
C2	rosa	541	estável	estável	estável
C3	preto	595	estável	estável	estável
C4	rosa	546	estável	estável	estável
C5	azul marinho	596	estável	estável	estável
C6	amarelo	390	estável	estável	estável
C7	azul marinho	595	estável	estável	estável
C8	vermelho	508	estável	estável	estável
C9	ciano	625	estável	661 nm	661 nm
C10	ciano	624	estável	664 nm	664 nm

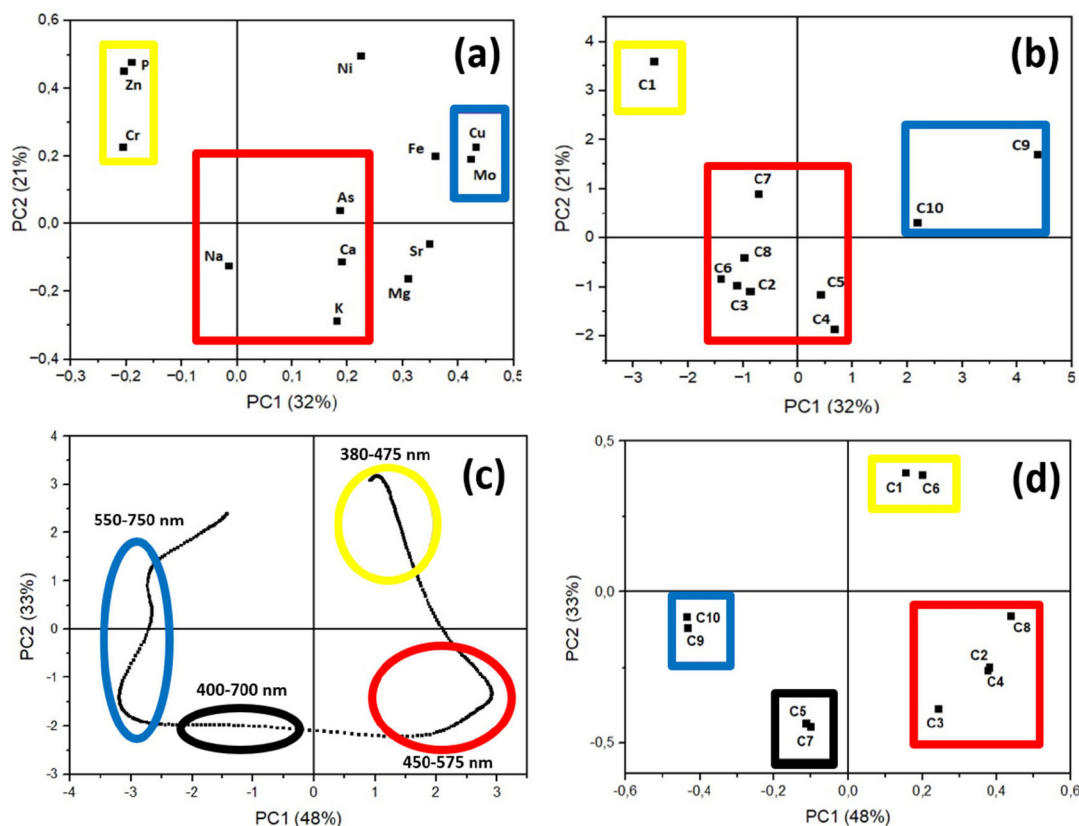


Figura 3. (a) Agrupamento de composição química baseada na PCA gerada pelo teor de metais presentes nas amostras C1-C10; (b) agrupamento de tipo de amostras; (c) agrupamento de região de absorção baseada na PCA gerada pelos espectros eletrônicos dos corantes C1-C10; (d) agrupamento com base na faixa de absorção das amostras C1-C10

oposto na PC1 da Figura 3d distingue os sítios de cromóforos grandes, como a antraquinona e as ftalocianinas, dos aglomerados de corantes monoazo/diazo. Notou-se também que a classe dos corantes diretos (C3, C4 e C8) foi agrupada em um único grupo, para além dos pigmentos reativos. Após a PCA, o quantitativo de dez corantes foi reduzido a quatro grupos com cada representante (C1, C7, C8 e C10), devido à semelhança química e à minimização do número de ensaios, como uma vantagem das abordagens quimiométricas.^{87,88} Todos os quatro corantes escolhidos foram submetidos ao processo de tratamento por adsorção em CB para investigar o potencial de remoção deste biomaterial adsorvente como uma alternativa barata e viável para o tratamento de águas residuais em grande escala.⁸⁵

Cinética de adsorção

Com base no agrupamento estatístico, C1, C7, C8 e C10_{ácido} e C10_{básico} foram submetidos a testes de adsorção, conforme descrito na seção “Parte Experimental”. Foi verificado no estudo de estabilidade, dentre os corantes representativos, que apenas o C10 apresenta sensibilidade química à variação do pH do meio, por esse motivo, sua cinética foi realizada tanto em zona alcalina forte (pH 11,0) como em zona ácida forte (pH 3,0) para posterior comparação em termos de otimização do processo de remoção. Os desempenhos de remoção de CB para C1, C7, C8 e C10_{ácido} e C10_{básico} são apresentados na Figura 4.

As Figuras 4a e 4b mostram que não houve afinidade química entre os corantes C1 e C7, e a CB para promover o tratamento hipotético das águas residuais. As quantidades de corante C1 e C7 adsorvidas foram inferiores a 0,1000 e 0,2000 mg g⁻¹, respectivamente, por isso suas isotermas de adsorção foram desconsideradas. Os valores de q_e oscilaram nos períodos iniciais, sem comportamento definido, o que indica os mecanismos de adsorção e dessorção simultâneos na

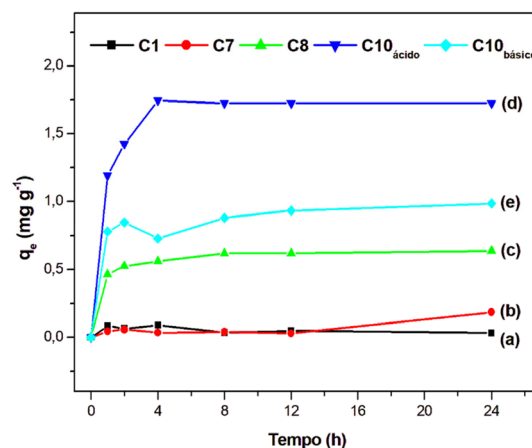


Figura 4. Curvas de adsorção dos corantes (20,0 mg L⁻¹ em 100 mg de CB): (a) C1, (b) C7, (c) C8 e (d) C10_{ácido} e (e) C10_{básico} no intervalo de 0-24 h

superfície da CB, o que ilustra a baixa eficiência da membrana como agente purificador para esse dois analitos. Na Figura 4c é visível que o C8 teve melhor interação com a CB e não demonstrou um padrão de dessorção igual ao observado nos corantes anteriores. Até a completa saturação da CB, 16,61% do corante C8 foi extraído do sistema, atingindo um valor máximo de q_e de 0,6368 mg g⁻¹. Quando a CB foi empregada nos corantes da classe das ftalocianinas (C9-C10), observou-se o melhor desempenho de remoção dos poluentes têxteis. Em meio ácido (pH 3,0) foi observada uma eficácia de adsorção mais acentuada (43,09%), alcançando um valor de q_e de 1,7234 mg g⁻¹ em comparação com o ensaio realizado em solução alcalina (pH 11,0; 33,17%). A quantidade de material adsorvido no meio básico foi de

apenas 0,9830 mg g⁻¹ (33,17% remoção do corante), sendo indício do efeito direto da faixa de pH como uma otimização dos métodos para esta classe de corante. Outros pesquisadores⁸⁹ também apontaram uma boa afinidade entre a CB e os pigmentos de ftalocianina em meio ácido.

A importância do controle de pH é descrito em outros trabalhos⁹⁰ como na adsorção semelhante de íons prata na quitina, onde maiores taxas de adsorção em pH 3,0 foram observados devido à natureza eletrostática do corante, que permite a interação com o solvente no meio ácido resfriado. Um ponto característico observado é que o baixo valor de pH promove o aparecimento de cargas positivas na superfície do adsorvente, o que possibilita um aumento na capacidade de adsorção para o corante analisado, pois o composto é aniônico.⁹¹ Os modelos matemáticos de isothermas de adsorção para os sistemas C8, C10_{ácido} e C10_{básico} são observados na Figura 5 e as quantificações das curvas estão presentes na Tabela 4.

Os parâmetros cinéticos obtidos no processo de adsorção do corante representam regressões lineares nos gráficos de cada modelo, como indicado na Tabela 4. Desta maneira, a avaliação quantitativa dos modelos foi realizada por meio da comparação

entre os coeficientes de correlação. Verifica-se na Tabela 4 uma boa concordância entre os resultados teóricos e os dados experimentais quando se aplica o modelo de pseudo-segunda ordem para as curvas com C8, C10_{ácido} e C10_{básico}. O melhor ajuste ao mecanismo de pseudo-segunda ordem vem a ser obtido quando a proximidade dos valores trazidos pelo coeficiente de determinação (R²) é de aproximadamente 1,0. Desta maneira, fica demonstrado que o mecanismo de difusão intrapartícula não deve ser considerada como etapa determinante da velocidade. Quando considerado dentro do processo de transferência de massa, outros mecanismos devem ser inseridos para determinar o processo de adsorção.⁹² Neste sentido, manipulando-se as isothermas de adsorção do sistema, são utilizadas as equações de Langmuir e Freundlich.⁹³ Logo, os valores obtidos experimentalmente e as curvas que foram alcançadas foram vistas por meio dos valores estimados nas equações. As isothermas de equilíbrio apresentaram curva sigmoidal, onde é esperado uma monocamada de analito sobre a superfície do adsorvente, aumentando a afinidade da adsorção à medida em que se aumenta a concentração do adsorbato até a saturação.⁹⁴

Ao analisar a Figuras 5b e 5c, pode ser observado que para C10, independentemente do meio, o perfil da isoterma aproxima-se do

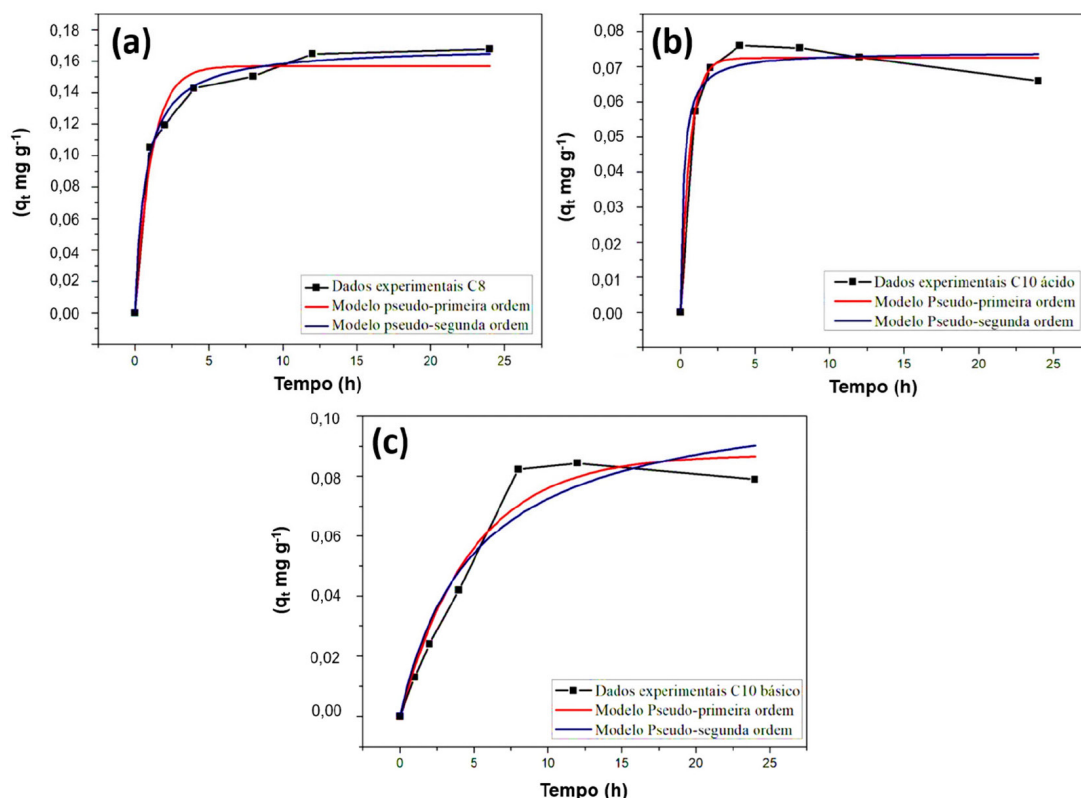


Figura 5. Simulação dos modelos de curvas cinéticas de adsorção de primeira e segunda ordem para os corantes (a) C8; (b) C10_{ácido}; (c) C10_{básico} (ensaios a 20,0 mg L⁻¹ em ~ 100 mg de CB)

Tabela 4. Quantificação dos modelos de curvas cinéticas de adsorção dos corantes C8, C10_{ácido}, C10_{básico}

Corante	Ajuste exponencial	Cinética (pseudo-primeira ordem)			Cinética (pseudo-segunda ordem)		
		q _e / (mg g ⁻¹)	K ₁ / (min ⁻¹)	R ²	q _e / (mg g ⁻¹)	K ₂ / (min ⁻¹)	R ²
C8	y = 15,56 – 15,27e ^{-x/1,136} [R ² = 0,9559]	0,1569	0,9002	0,9655	0,1695	8,3786	0,9922
C10 _{ácido}	y = 39,56 – 39,57e ^{-x/0,633} [R ² = 0,9780]	0,0725	1,5767	0,9626	0,0743	61,2540	0,9876
C10 _{básico}	y = 31,79 – 32,88e ^{-x/1,138} [R ² = 0,9513]	0,0872	0,2054	0,9113	0,1092	1,8093	0,9558

q_e: quantidade de corante retido pelo adsorvente no equilíbrio; R²: coeficiente de determinação; K₁: constante de taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem; K₂: constante de taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem.

modelo de pseudo-segunda ordem, pois seu R^2 modela o gráfico de forma a se assemelhar a equação logarítmica desse modelo. Verificou-se também que a adsorção segue o modelo de pseudo-segunda ordem devido a heterogeneidade da CB, confirmando que o controle do mecanismo de velocidade é a adsorção química (reação química).⁹⁵

Para melhor ilustrar o desempenho da CB na remoção de corantes têxteis, diversos trabalhos foram agrupados na Tabela 5. Ao comparar os melhores valores de adsorção entre as três isotermas de C8 e C10, o volume adsorvido pelo método do C10_{ácido} é o que foi escolhido para comparação com a literatura, devido a sua performance superior aos demais tratamentos. Os resultados de q_e (1,7234 mg g⁻¹) são inferiores aos presentes na Tabela 5, mas não inviabiliza sua aplicação na adsorção de corantes. Os ensaios preliminares não consideram a otimização dos parâmetros reacionais (concentração do analito/tempo reacional/temperatura), nem propriedades morfológicas do material como área superficial, tamanho de poros, definição do ponto de carga zero ou qualquer tipo de modificação química na estrutura da celulose. Desta forma, os resultados obtidos ainda podem ser melhorados considerando experimentos em maiores escalas, estudo de ciclos de adsorção e dessorção.⁹⁵

Tabela 5. Compilado de trabalhos sobre adsorção de alguns corantes e o azul reativo 21 em membrana de celulose

Adsorvente	Corante	q_e / (mg g ⁻¹)	Referência
Celulose	azul de metileno	502,0	96
Celulose	azul de metileno	66,31	97
Celulose	verde malaquita	142,0	98
Celulose	negro de eriocromo T	2,297	99
Celulose	azul de metileno	625,0	100
Celulose	verde malaquita	5,950	101
Celulose	azul de metileno	243,9	102
Celulose	azul reativo 21	200,0	103
Celulose	azul reativo 21	30,00	104,105
Celulose	azul reativo 21	543,0	106
Celulose	azul reativo 21	1,7234	esse trabalho

q_e : quantidade de corante retido pelo adsorvente no equilíbrio.

Avaliação térmica da CB e dos corantes têxteis

A CB isolada e o C10 foram submetidos à avaliações térmicas afim de compreender a estabilidade de degradação de cada espécie e desta forma propor um processo de recuperação parcial de corantes presentes em águas residuais têxteis. A razão para a seleção do C10

como modelo inicial baseou-se na sua melhor taxa de adsorção e maior valor de q_e na abordagem de tratamento com a CB. Os termogramas da CB e C10 são ilustrados na Figura 5. A Figura 6a ilustra o comportamento térmico da CB, onde são destacados dois eventos térmicos (ET) principais, relacionados com a degradação quase completa do polissacarídeo a temperatura > 500 °C.¹⁰⁷

Como visto na Figura 6a a CB sofre o primeiro evento de degradação a 360 °C, onde é perdido 65,75% de massa da membrana. Na temperatura de 555 °C ocorre o segundo ET, sendo o biopolímero totalmente degradado. Ao comparar a faixa térmica de degradação da CB com os valores observados para o C10 na Figura 6b, constata-se que a temperatura de 555 °C provoca uma perda em massa de apenas 33,34% do conteúdo do corante. Essa estabilidade térmica superior à CB demonstra que o corante têxtil, devido à estabilidade do grupo porfirina, é mais estável termicamente¹⁰⁸ do que o bioadsorvente. Com base nessas características, seria possível recuperar uma fração dos corantes após um processo de secagem na membrana empregada, seguido de calcinação em faixas superiores a 555 °C.

Proposta de recuperação de corantes têxteis utilizando a CB

Ao considerar o processo de tratamento de efluentes têxteis com CB em larga escala, uma nova estratégia poderia ser empregada como ferramenta do desenvolvimento de pesquisas sustentáveis. Com base na estratégia descrita poderia ser gerado um quantitativo de “cinzas” contendo o próprio corante, ou fragmentos do mesmo, trazendo em sua composição os metais potencialmente tóxicos de volta ao ciclo de produção. Uma aplicação destes resíduos de calcinação poderia ocasionar a produção de um novo “corante ecológico”, contendo a substância pura junto com os resíduos metálicos na forma de aditivos. Essa proposta traz uma nova discussão sobre o uso de resíduos industriais e no ramo da pesquisa e desenvolvimento no setor de tintas e pigmentos.

Hipoteticamente, o montante de CB empregado de corantes poderia ser acoplado a um forno de energia solar, após etapa de tratamento do efluente, onde o sistema “CB + corante” seria calcinado a temperatura > 555 °C visando a completa degradação do polímero e recuperação significativa do poluente. Uma vez isolado, os “resíduos coloridos” podem ser aplicados em uma proporção percentual específica com o próprio pigmento novo (Figura 7).

Assim, destaca-se a possibilidade de após a etapa de remoção de corantes pelas características do adsorvente CB, tendo em conta o enorme volume diário de águas residuais e lodo produzidas pela indústria têxtil, será possível recuperar uma quantidade expressiva de corante a partir do uso de energia limpa e renovável, com forno solares, podendo tornar o processo de tingimento mais barato e

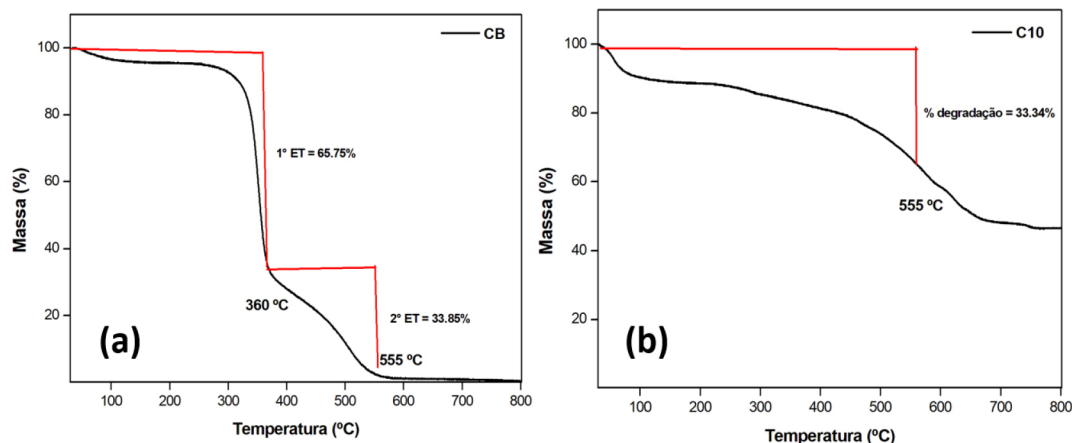


Figura 6. Termogramas de (a) CB e (b) C10 realizados em atmosfera de N₂, com um fluxo de 100 mL min⁻¹ e rampa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ até 800 °C



Figura 7. Esquema proposto para recuperação de corantes têxteis utilizando CB para geração de corante ecológico a partir da calcinação de poluentes adsorvidos em forno acoplado à energia solar

reduzindo a liberação de metais potencialmente tóxicos no meio ambiente.

CONCLUSÕES

Entre todos os tipos de tratamento de águas residuais, a abordagem combinada bio-físico-química tem sido uma ótima metodologia para resíduos têxteis em grande escala. Neste trabalho, foi sintetizada com sucesso uma membrana de CB produzida à base de glicerol, demonstrando ser um processo barato, atóxico, reproduzível e versátil para remover eficientemente corantes de corpos aquáticos. Como observado pelas análises, o uso de CB permitiu uma boa taxa de adsorção ($q_e = 1,7234 \text{ mg g}^{-1}$) para ftalocianinas em comparação a não-afinidade com corantes da classe antraquinona e azo. A avaliação térmica do sistema “CB + corante” forneceu uma perspectiva de um processo de recuperação para a obtenção de parte do pigmento dissolvido nas águas residuais. Esta evidência serviu com base no projeto de uma tecnologia sustentável para tornar o processo industrial de tingimento de roupa mais barato e reduzir consideravelmente a emissão de poluentes tóxicos para o meio ambiente. Novas perspectivas, como a proposta de um centro de tratamento de efluentes e lodo têxtil através de calcinação em forno solar, podem ser viáveis pois, ao investir em tecnologias de energias renováveis, as indústrias não apenas economizam custos operacionais, mas também são direcionadas para a preservação do meio ambiente, garantindo um futuro mais limpo e verde para as gerações futuras.

MATERIAL SUPLEMENTAR

O material suplementar desse trabalho está disponível em <http://quimicanova.sbq.org.br/>, na forma de arquivo PDF, com acesso livre.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos órgãos de fomento como à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Pernambuco (FACEPE) e o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

(CNPq). As saudações se estendem aos Laboratório de Medicamentos, Tecnologias, Energia e Soluções Ambientais (LaMTESA) e Centro de Apoio à Pesquisa (CENAPESQ) da UFRPE.

REFERÊNCIAS

1. Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confeção (ABIT), *Perfil do Setor: Dados Gerais do Setor Atualizados em 2024, Referentes ao Ano de 2023 (estimativa)*, <https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>, acessado em Abril 2025.
2. Associação das Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE); *Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2022*; ABRELPE: São Paulo, 2022. [Link] acessado em Abril 2025
3. Kant, R.; *Nat. Sci.* **2012**, 4, 22. [Crossref]
4. Bilińska, L.; Gmurek, M.; *Water Resour. Ind.* **2021**, 26, 100160. [Crossref]
5. Rocha, R. M.; da Silva Júnior, L. H.; Viana, J. A. B.; *Gestão e Desenvolvimento em Revista* **2015**, 1, 50. [Link] acessado em Abril 2025
6. Silva, F. F.; Feitosa, M. G. G.; Aguiar, V. S. M.; *Revista de Administração Mackenzie* **2012**, 13, 206. [Link] acessado em Abril 2025
7. Santos, B. B.; Vasconcelos, V. M.; *Contemporânea* **2018**, 8, 289. [Crossref]
8. de Amorim, J. F. O.; dos Prazeres, R. V.; dos Santos, C.; *Revista Economia Política do Desenvolvimento* **2017**, 3, 39. [Crossref]
9. Guaratini, C. C. I.; Zanoni, M. V. B.; *Quim. Nova* **2000**, 23, 71. [Crossref]
10. Muthukumar, M.; Selvakumar, N.; *Dyes Pigm.* **2004**, 62, 221. [Crossref]
11. Benkhaya, S.; El Harli, S.; El Herli, A.; *Applied Journal of Environmental Engineering Science* **2017**, 3, 311. [Crossref]
12. Alegbe, E. O.; Uthman, T. O.; *Heliyon* **2024**, 10, e33646. [Crossref]
13. Benkhaya, S.; M' rabet, S.; El Harfi, A.; *Inorg. Chem. Commun.* **2020**, 115, 107891. [Crossref]
14. Sarkar, S.; Banerjee, A.; Halder, U.; Biswas, R.; Bandopadhyay, R.; *Water Conservation Science and Engineering* **2017**, 2, 121. [Crossref]
15. Zanoni, M. V. B.; Yanamaka, H. Em *Corantes: Caracterização Química, Toxicológica, Métodos de Detecção e Tratamento*; Zanoni, M. V. B.; Yanamaka, H., eds.; Cultura Acadêmica: São Paulo, 2016.
16. Leaper, S.; Abdel-Karim, A.; Gad-Allah, T. A.; Gorgojo, P.; *Chem. Eng. J.* **2019**, 360, 1330. [Crossref]
17. Foguel, M. V.; Pedro, N. T. B.; Wong, A.; Khan, S.; Zanoni, M. V. B.; Sotomayor, M. P. T.; *Talanta* **2017**, 170, 244. [Crossref]
18. Afroze, S.; Sen, T. K.; *Water, Air, Soil Pollut.* **2018**, 229, 225. [Crossref]
19. Choudhary, M.; Kumar, R.; Neogi, S.; *J. Hazard. Mater.* **2020**, 392, 122441. [Crossref]
20. Varjani, S.; Rakholiya, P.; Ng, H. Y.; You, S.; Teixeira, J. A.; *Bioresour. Technol.* **2020**, 314, 123728. [Crossref]
21. Huang, J.; Zhang, K.; *Desalination* **2011**, 282, 19. [Crossref]
22. Malik, A.; Grohmann, E.; Akhtar, R. Em *Environmental Deterioration and Human Health*; Malik, A.; Grohmann, E.; Akhtar, R., eds.; Springer Dordrecht: New York, 2014. [Link] acessado em Abril 2025
23. Colindres, P.; Yee-Madeira, H.; Reguera, E.; *Desalination* **2010**, 258, 154. [Crossref]
24. Zhou, S.; Feng, X.; Zhu, J.; Song, Q.; Yang, G.; Zhang, Y.; Van der Bruggen, B.; *J. Membr. Sci.* **2021**, 623, 119058. [Crossref]
25. Zhao, P.; Li, R.; Wu, W.; Wang, J.; Liu, J.; Zhang, Y.; *Composites, Part B* **2019**, 176, 107208. [Crossref]
26. Liu, Y.; Zhang, X.; Lemanski, S.; Nezhad, H. Y.; Ayre, D.; *Int. J. Fatigue* **2019**, 125, 47. [Crossref]
27. Liu, Y.; Gan, D.; Chen, M.; Ma, L.; Yang, B.; Li, L.; Zhu, M.; Tu, W.; *Sep. Purif. Technol.* **2020**, 253, 117552. [Crossref]
28. Long, Q.; Zhang, Z.; Qi, G.; Wang, Z.; Chen, Y.; Liu, Z. Q.; *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, 8, 2512. [Crossref]

29. Hu, J.; Li, M.; Wang, L.; Zhang, X.; *J. Membr. Sci.* **2021**, *540*, 27. [Crossref]
30. Russo, F.; Galiano, F.; Iulianelli, A.; Basile, A.; Figoli, A.; *Fuel Process. Technol.* **2021**, *213*, 106643. [Crossref]
31. Feng, Q. M.; Feng, B.; Lu, Y. P.; *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2013**, *23*, 237. [Crossref]
32. Santos, S. M.; Carbajo, J. M.; Quintana, E.; Ibarra, D.; Gomez, N.; Ladero, M.; Eugenio, M. E.; Villar, J. C.; *Carbohydr. Polym.* **2015**, *116*, 173. [Crossref]
33. Souto, T. J. M. P.; Moraes, A. S.; dos Santos Junior, O. P.; de Holanda, R. M.; de Araújo, A. L. S.; Santos, B. S.; de Medeiros, R. M.; *Int. J. Sci. Res. Methodol.* **2022**, *22*, 12. [Link] acessado em Abril 2025
34. Puri, C.; Sumana, G.; *Appl. Clay Sci.* **2018**, *166*, 102. [Crossref]
35. Seliem, M. K.; Barczak, M.; Anastopoulos, I.; Giannakoudakis, D. A.; *Nanomaterials* **2020**, *10*, 684. [Crossref]
36. Guzel, M.; Ak, M.; *Org. Electron.* **2019**, *75*, 105436. [Crossref]
37. Nath, K.; Patel, T. M.; Dave, H. K.; *Journal of Water Process Engineering* **2016**, *9*, e27. [Crossref]
38. Younes, H.; El-Etriby, H. K.; Mahanna, H.; *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2022**, *19*, 5659. [Crossref]
39. Asghari, A.; Dalvand, S.; Miresmaeili, M. S.; Khoramjah, F.; Omidvar, M.; Kambarani, M.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2023**, *48*, 9776. [Crossref]
40. Moslehnejad, N.; Jahangiri, M.; Vafae, F.; Salavati-Niasari, M.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2022**, *47*, 23980. [Crossref]
41. Menezes, O.; Brito, R.; Hallwass, F.; Florêncio, L.; Kato, M. T.; Gavazza, S.; *Chem. Eng. Res. Des.* **2019**, *146*, 369. [Crossref]
42. Carvalho, J. R. S.; Amaral, F. M.; Florencio, L.; Kato, M. T.; Delforno, T. P.; Gavazza, S.; *Chemosphere* **2020**, *242*, 125157. [Crossref]
43. de Souza, E. J.; Neves, N. S. C. S.; Gomes, R. K. M.; Santos Júnior, S. G.; Charamba, L. V. C.; Campos, N. F.; Napoleão, D. C.; *Water Sci. Technol.* **2020**, *82*, 1327. [Crossref]
44. Chaouch, S.; Moussa, A.; Marzoug, I. B.; Ladhari, N.; *Color Res. Appl.* **2019**, *44*, 556. [Crossref]
45. Lai, K. C.; Lee, L. Y.; Hiew, B. Y. Z.; Yang, T. C. K.; Pan, G. T.; Thangalazhy-Gopakumar, S.; Gan, S.; *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2020**, *114*, 57. [Crossref]
46. Alaguprathana, M.; Poonkothai, M.; Ameen, F.; Bhat, S. A.; Mythili, R.; Sudhakar, C.; *Environ. Res.* **2022**, *214*, 113859. [Crossref]
47. Aquino, J. M.; Irikura, K.; Rocha-Filho, R. C.; Bocchi, N.; Biaggio, S. R.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 2124. [Crossref]
48. Mansouriieh, N.; Sohrabi, M. R.; Vajargah, R. P.; Roudbaraki, H.; *Water Sci. Technol.* **2017**, *76*, 1992. [Crossref]
49. Yazdanbakhsh, M.; Tavakkoli, H.; Hosseini, S. M.; *Desalination* **2011**, *281*, 388. [Crossref]
50. Khosravi, I.; Yazdanbakhsh, M.; Eftekhari, M.; Haddadi, Z.; *Mater. Res. Bull.* **2013**, *48*, 2213. [Crossref]
51. Lucilha, A. C.; Bonancêa, C. E.; Barreto, W. J.; Takashima, K.; *Spectrochim. Acta, Part A* **2010**, *75*, 389. [Crossref]
52. Fathi, M. R.; Asfaram, A.; Farhangi, A.; *Spectrochim. Acta, Part A* **2015**, *135*, 364. [Crossref]
53. Melo, R. P. F.; Barros Neto, E. L.; Nunes, S. K. S.; Castro Dantas, T. N.; Dantas Neto, A. A.; *Sep. Purif. Technol.* **2018**, *191*, 161. [Crossref]
54. Qiu, J.; Wang, H.; Du, Z.; Cheng, X.; Liu, Y.; Wang, H.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135*, 46298. [Crossref]
55. Ahmed, S.; Oumezzine, M.; Hlil, E. K.; *J. Mol. Struct.* **2021**, *1235*, 130262. [Crossref]
56. Atrak, K.; Ramazani, A.; Fardood, S. T.; *Environ. Technol.* **2020**, *41*, 2760. [Crossref]
57. Jin, Y. H.; Lee, T.; Kim, J. R.; Choi, Y. E.; Park, C.; *J. Ind. Eng. Chem.* **2019**, *75*, 158. [Crossref]
58. Quintana-Quirino, M.; Morales-Osorio, C.; Viguera-Ramírez, G.; Vázquez-Torres, H.; Shirai, K.; *Process Biochem.* **2019**, *82*, 1. [Crossref]
59. Taokaew, S.; Nakson, N.; Thienchaimongkol, J.; Kobayashi, T.; *J. Biosci. Bioeng.* **2023**, *135*, 71. [Crossref]
60. Souza, E. F.; Furtado, M. R.; Carvalho, C. W. P.; Freitas-Silva, O.; Gottschalk, L. M. F.; *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *146*, 285. [Crossref]
61. Keshk, S. M. A. S.; *Carbohydr. Polym.* **2014**, *99*, 98. [Crossref]
62. Ahmed, M. A.; Mohamed, A. A.; *Inorg. Chem. Commun.* **2023**, *148*, 110325. [Crossref]
63. Dehnavi, E.; Shams-Nateri, A.; Khalili, H.; *Pigm. Resin Technol.* **2016**, *45*, 52. [Crossref]
64. Bafrooei, F. K.; Khalili, H.; Safi, M.; *Indian J. Fibre Text. Res.* **2018**, *43*, 112. [Link] acessado em Abril 2025
65. Zhang, H.; Yang, H.; Xie, K.; Hou, A.; Gao, A.; *Dyes Pigm.* **2018**, *159*, 576. [Crossref]
66. Kim, K. R.; Ng, F.; Zhou, J.; Hu, J.; *Text. Res. J.* **2019**, *89*, 87. [Crossref]
67. Pal, A.; Prasad, R.; *BioMetals* **2015**, *28*, 1. [Crossref]
68. Sailer, J.; Nagel, J.; Akdogan, B.; Jauch, A. T.; Engler, J.; Knolle, P. A.; Zischka, H.; *Redox Biol.* **2024**, *75*, 103256. [Crossref]
69. Anant, J. K.; Inchulkar, S. R.; Bhagat, S.; *European Journal of Pharmaceutical and Medical Research* **2018**, *5*, 232. [Link] acessado em Abril 2025
70. Rahimzadeh, M. R.; Rahimzadeh, M. R.; Kazemi, S.; Moghadamnia, A. A.; *Advances in Public Health* **2024**, *2024*, 6001014. [Crossref]
71. Schilsky, M. L.; *Clinics in Liver Disease* **2017**, *21*, 755. [Crossref]
72. Aggarwal, A.; Bhatt, M.; *Curr. Opin. Neurol.* **2020**, *33*, 534. [Crossref]
73. Berzina, A. N.; Berzina, A. P.; Gimón, V. O.; *Minerals* **2016**, *6*, 1. [Crossref]
74. Orrego, P.; Hernández, J.; Reyes, A.; *Hydrometallurgy* **2019**, *184*, 116. [Crossref]
75. Lu, M.; Su, M.; Liu, N.; Zhang, J.; *Fish Shellfish Immunol.* **2022**, *124*, 401. [Crossref]
76. Zeng, X.; Zhang, G.; Wen, J.; Li, X.; Zhu, J.; Wu, Z.; *Chemosphere* **2023**, *318*, 137869. [Crossref]
77. Tanveer, K.; Mahmood, M. S.; Ashraf, M.; Khan, A.; *Pak. J. Zool.* **2022**, *54*, 2381. [Crossref]
78. Patil, A. R.; Shastri, L. A.; Tilakraj, T. S.; Inamdar, S. R.; Shastri, S. L.; Hebbar, N. U.; Pawar, V.; Sunagar, V. A.; *J. Mol. Struct.* **2022**, *1254*, 132363. [Crossref]
79. Deng, Y.; Ye, D.; Guo, Y.; Zhou, G.; Jiang, H.; *Frontiers in Physics* **2021**, *9*, 1. [Crossref]
80. Atav, R.; Çağman, F. N.; Şahin, H.; Çolakoğlu, Ö.; *J. Nat. Fibers* **2022**, *19*, 15882. [Crossref]
81. Güneş, Y.; Atav, R.; Namırtı, O.; *Text. Res. J.* **2012**, *82*, 994. [Crossref]
82. Martins, G. B. C.; Sucupira, R. R.; Suarez, P. A. Z.; *Rev. Virtual Quim.* **2015**, *7*, 1508. [Crossref]
83. Yahya, M.; Nural, Y.; Seferoğlu, Z.; *Dyes Pigm.* **2022**, *198*, 109960. [Crossref]
84. El Aggadi, S.; Kaichouh, G.; El Abbassi, Z.; Cherkaoui, O.; Mohammed, F.; El Hourch, A.; *Mater Today: Proc.* **2021**, *45*, 7278. [Crossref]
85. El Aggadi, S.; El Hourch, A.; *Pol. J. Environ. Stud.* **2021**, *30*, 3425. [Crossref]
86. İlgin, C.; Sevim, A. M.; Çakar, S.; Özacar, M.; Gül, A.; *Sol. Energy* **2021**, *218*, 169. [Crossref]
87. da Costa, H. C.; Pereira, S. D. F. P.; Santos, L. P.; de Oliveira, A. F. S.; Silva, T. D. M.; Silva, C. S.; Rocha, R. M.; Freitas, K. H. G.; dos Santos, D. C.; Cruz, E. S.; *ACS Omega* **2020**, *5*, 32899. [Crossref]
88. Lubes, G.; Goodarzi, M.; *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 6399. [Crossref]
89. Aydın, N.; Cıfci, D. I.; Gunes, E.; Gunes, Y.; Atav, R.; *J. Text. Inst.* **2022**, *114*, 1301. [Crossref]
90. Longhinotti, E.; Pozza, F.; Furlan, L.; Sanchez, M. N. M.; Klug, M.; Laranjeira, M. C. M.; Fávere, V. T.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, *9*, 435. [Crossref]
91. Mall, I. D.; Srivastava, V. C.; Agarwal, N. K.; *Dyes Pigm.* **2006**, *69*, 210. [Crossref]

92. Alafnan, S.; Awotunde, A.; Glatz, G.; Adjei, S.; Alrumaih, I.; Gowida, A.; *J. Pet. Sci. Eng.* **2021**, *207*, 109172. [Crossref]
93. Ghosal, P. S.; Gupta, A. K.; *J. Mol. Liq.* **2017**, *225*, 137. [Crossref]
94. Giles, C. H.; Smith, D.; *J. Colloid Interface Sci.* **1974**, *47*, 755. [Crossref]
95. Girish, C. R.; *International Journal of Civil Engineering and Technology* **2017**, *8*, 80. [Link] acessado em Abril 2025
96. Abou-Zeid, R. E.; Salama, A.; Al-Ahmed, Z. A.; Awwad, N. S.; Youssef, M. A.; *Cellul. Chem. Technol.* **2020**, *54*, 237. [Link] acessado em Abril 2025
97. Yuan, J.; Yi, C.; Jiang, H.; Liu, F.; Cheng, G. J.; *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, *3*, 699. [Crossref]
98. Chinthalapudi, N.; Kommaraju, V. V. D.; Kannan, M. K.; Nalluri, C. B.; Varanasi, S.; *Carbohydr. Polym. Technol. Appl.* **2021**, *2*, 100098. [Crossref]
99. Mokhtari, A.; Sabzi, M.; Azimi, H.; *Carbohydr. Polym.* **2021**, *265*, 118075. [Crossref]
100. Abouzeid, R. E.; Owda, M. E.; Dacrory, S.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2022**, *139*, 1. [Crossref]
101. Radoor, S.; Karayil, J.; Jayakumar, A.; Parameswaranpillai, J.; Siengchin, S.; *J. Polym. Environ.* **2021**, *29*, 2126. [Crossref]
102. Qiao, H.; Zhou, Y.; Yu, F.; Wang, E.; Min, Y.; Huang, Q.; Pang, L.; Ma, T.; *Chemosphere* **2015**, *141*, 297. [Crossref]
103. Hu, D.; Wang, P.; Ma, Q.; Wang, L.; *Desalin. Water Treat.* **2016**, *57*, 10604. [Crossref]
104. Kobya, M.; Dolaz, M.; Goren, A. Y.; *J. Chromatogr. A* **2024**, *1715*, 464631. [Crossref]
105. Kale, R. D.; Potdar, T.; Gorade, V.; *Sustainable Environ. Res.* **2019**, *29*, 7. [Crossref]
106. Ma, Q.; Wang, L.; *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2015**, *50*, 229. [Crossref]
107. de Jesus, L. C. C.; da Luz, S. M.; Leão, R. M.; Zattera, A. J.; Amico, S. C.; *Rev. Mater.* **2019**, *24*, 1. [Crossref]
108. Zhu, S. E.; Yang, W. J.; Zhou, Y.; Pan, W. H.; Wei, C. X.; Yuen, A. C. Y.; Chen, T. B. Y.; Yeoh, G. H.; Lu, H. D.; Yang, W.; *Chem. Eng. J.* **2022**, *442*, 136367. [Crossref]