

ESTUDOS CINÉTICOS PARA MEMBRANAS DE PVDF COM ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO OBTIDAS PELA TÉCNICA DE AEROGRAFIA

Gabriel C. Dias^{1,*}, Alex O. Sanches², Thuany G. Maraschin³, Nara R. S. Basso³, Mirian C. dos Santos⁴, Luiz F. Malmonge²

- 1) Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Ciência e Tecnologia, Departamento de Física, Pres; Prudente, São Paulo, Brasil;
- 2) Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Engenharia, Grupo de Polímeros, Departamento de Física e Química, Ilha Solteira, São Paulo, Brasil;
- 3) Escola Politécnica, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), Rio Grande do Sul, Brasil.
- 4) Universidade Estadual Paulista (UNESP), Departamento de Química Analítica, Físico-química e Química Inorgânica Instituto de Química de Araraquara, São Paulo, Brasil

Autor para correspondência: gc.dias@unesp.br

Recibido: Diciembre de 2024; Aceptado: Enero 2025

RESUMEN

En este trabajo se desarrolló una metodología sencilla y rápida para la producción de membranas de microfibra y nanofibra de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) con la incorporación de Óxido de Grafeno Reducido (RGO), utilizando un aerógrafo comercial para la eliminación de tintes. Se realizaron estudios cinéticos para eliminar el colorante Azul de Metileno (AM). En las pruebas de adsorción, las membranas dependieron del RGO incorporado en ambos medios, alcanzando el tiempo de equilibrio en 120h. Para las muestras con la concentración más alta, hubo una eliminación del 83 % para el tinte AM. En cuanto a los modelos cinéticos, cambian entre pseudoprimer y pseudosegundo orden. En cuanto al análisis del modelo cinético isotérmico, Langmuir-Freundlich (L-F) en medio acuoso es el más apropiado para explicar el proceso.

Palabras clave: PVDF, RGO, Aerógrafo, Nanofibras, Estudios Cinéticos.

ABSTRACT

In this work, a fast and easy methodology was developed for the production of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) micro and nanofiber membranes with the incorporation of Reduced Graphene Oxide (RGO), using a commercial airbrush for dye removal. Kinetic studies were carried out for the removal of the Methylene Blue (AM) dye. In the adsorption tests, the membranes showed dependent on the RGO incorporated in both media, reaching equilibrium time in 120h. For the samples with the highest concentration, a removal of 83% for the AM dye was observed. As for the kinetic models, they switch between pseudo-first and pseudo-second order. As for the analyses of the isotherm kinetic model, Langmuir-Freundlich (L-F) in aqueous medium is the most appropriate to explain the process.

Keywords: PVDF, RGO, Airbrush, Nanofibers, Kinetic Studies.

A poluição ambiental gerada por atividades industriais, agropecuárias e de mineração tem se tornado uma das principais ameaças à hidrosfera, afetando corpos hídricos em escala global. Mesmo águas tratadas não estão imunes aos efeitos dessas contaminações[1-35]. Dentro desse contexto, a indústria têxtil é um dos setores que mais contribuem para a degradação ambiental, desde o cultivo do algodão até a confecção final dos produtos.

Embora o algodão ocupe apenas 2% da área agrícola global, sua produção é responsável por cerca de 24% do uso de inseticidas e 11% dos pesticidas aplicados na agricultura. Além disso, os processos de tingimento e acabamento consomem quantidades massivas de água – até 200 toneladas por tonelada de tecido – e geram efluentes contaminados com corantes residuais e outros produtos químicos nocivos [27-33].

Esses corantes, altamente tóxicos e de difícil decomposição, podem permanecer nos ecossistemas por décadas, causando danos severos à biodiversidade aquática, como a interrupção da fotossíntese e a morte de organismos essenciais para a cadeia trófica[1-5],[26-35]. Esses impactos destacam a urgência em compreender e mitigar os efeitos das atividades têxteis sobre o meio ambiente, especialmente no que diz respeito ao manejo de resíduos químicos. [36-45].

Neste trabalho, membranas de micro e nanofibras, de Poli (Fluoreto de Vinilideno) – PVDF com a incorporação de nanopartículas de Óxido de Grafeno Reduzido (RGO) foram produzidos através de um aerógrafo comercial, baseado na técnica de fiação por sopro em solução (FSS). Testes das membranas foram realizados para investigar a viabilidade desse material como adsorvente de poluentes orgânicos, como o Azul de Metíleno (AM).

EXPERIMENTAÇÃO

Materiais O polímero utilizado foi o poli (fluoreto de vinilideno) – PVDF, adquirido da Atofina do Brasil – Solef 1.008, na forma de pó, e, como solvente, foi utilizado o N, N-Dimetilformamida – DMF, fabricado pela Synth produtos para laboratório Ltda., ambos utilizados conforme recebidos.

O Óxido de Grafeno Reduzido (RGO) foi adquirido do Laboratório de Organometálicos e Resinas LOR/Escola Politécnica/PUCRS, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA). O grafite precursor, Grafine 99200, menor tamanho de grão 75 μm , foi obtido na empresa Nacional de Grafite Ltda. Os reagentes utilizados foram Ácido Sulfúrico (97%), Ácido Nítrico (65%), ambos adquiridos da Química Moderna, Ácido Clorídrico (99%) via

Merck e Clorato de Potássio (PA), adquirido na empresa Vetec, também utilizados conforme recebidos[46,47]. O óxido de grafeno foi obtido a partir do método de Staudenmaier [16]. E o Óxido de Grafeno Reduzido foi obtido por meio da redução térmica em forno de aquecimento, sendo que o pó de Óxido de Grafeno Reduzido (RGO) foi utilizado conforme recebido.

Obtenção das Amostras. Uma alternativa encontrada para a obtenção das micro e nanofibras foi dispersar o RGO em DMF antes de incorporá-lo à solução de PVDF/DMF. Para isso, optou-se por utilizar um ultrassom de ponteira ultrassônica da marca Eco-Sonics, de frequência ultrassônica de 20 kHz com microponta de Titânio de 4 mm de diâmetro, operando uma potência de 50 W.

Primeiramente, em um bêquer, uma solução de 5 mL foi preparada para a dispersão do pó de RGO, nas concentrações de 1, 3 e 5 mg em 10 mL de DMF, antes de adicionar na solução de PVDF. A dispersão resultante foi sonicada durante 20 min em intervalos intercalados de 5 min. Após esse processo, verteu-se a solução com a dispersão no bêquer contendo o PVDF dissolvido. A concentração da solução final de PVDF-RGO/DMF foi mantida em 20 % (m/V), como otimizado na primeira parte do trabalho. Essa solução foi mantida sob agitação magnética à temperatura ambiente até sua homogeneização e, em seguida, adicionada ao aerógrafo para obtenção das membranas.

Para concentrações acima de 5mg, o método de obtenção das membranas, devido às baixas taxas de alimentação, apresentou sucessivos entupimentos, os quais, principalmente para a dispersão do RGO, não permitiram a incorporação de RGO [47]. A Figura 1 apresenta um fluxograma do processo de obtenção das membranas.

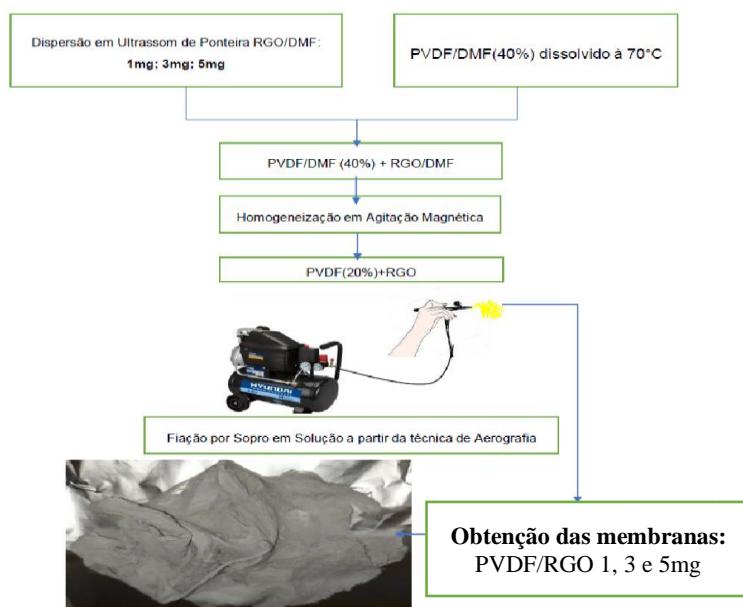


Figura 1. Fluxograma do processo de obtenção das membranas de PVDF/RGO.

Estudo de adsorção. Os experimentos de adsorção de AM nas membranas de PVDF/RGO foram realizados em batelada. Para a realização dos ensaios, primeiramente determinou-se o pH ideal para a condução dos testes de adsorção através do potencial de carga zero (PCZ). E, após a realização dos testes de absorção, a quantidade dos contaminantes adsorvidos no material foi determinada por espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta-visível (espectrometria UV-Vis). Para determinar a absorbância das soluções, foi utilizado um Espectrômetro UV-VIS Shymadzu, do Grupo de Compósitos e Nanocompósitos Híbridos (GCNH) da Unesp, Campus de Ilha Solteira.

A determinação do PCZ foi realizada a partir do método potenciométrico. Foram preparadas soluções aquosas de 5mL com pH inicial de 1-12. Utilizou-se hidróxido de sódio (NaOH) para os pH's básicos e ácido clorídrico (HCl) para os pHs ácidos. Aproximadamente 22 mg de amostra de PVDF/RGO (5mg) (m/m) foram adicionados a cada uma das soluções (que ficaram sobre uma mesa de agitação), com velocidade de rotação de 60 rpm por 24 horas. Foram realizados testes em meio aquoso e em uma mistura de água e etanol na proporção 90/10. Após esse processo, os valores de pH finais das soluções foram medidos com o pHmetro da Gehaka, modelo PG 1.800, do Grupo de Compósitos e Nanocompósitos Híbridos (GCNH) da Unesp, Campus de Ilha Solteira. Construiu-se o gráfico pH final pelo pH inicial. O PCZ é o ponto onde a curva experimental de pH final x pH inicial encontra a reta correspondente ao pH final = pH inicial [1-4].

Os estudos cinéticos de adsorção de corantes com PVDF puro e com membranas de PDVF/RGO 1, 3 e 5 mg (m/m) foram realizados em batelada. Cerca de 80 mg das amostras de PVDF puro e das membranas foram imersas em 25 mL de soluções contendo Azul de Metileno na concentração de 5 mg/L com pH 7. O tempo de imersão variou de 1h, 2h, 4h, 8h, 12h, 24h, 48h até 180h. Os testes foram realizados sob agitação de 150 rpm em mesa de agitação, e cada amostra foi retirada de acordo com o tempo previsto.

A obtenção de uma isoterma de adsorção se dá por um processo em que a massa de adsorvente é adicionada em um volume (V) de uma série de soluções com diferentes e conhecidas concentrações iniciais(c_0), e, ao ser atingido o equilíbrio, obtém-se a concentração final do soluto (C_e) (ambos em gramas ou mol por litro de solução). Esses testes foram realizados em água deionizada e, por meio deles, estudou-se a influência da concentração de RGO no processo de adsorção dos corantes. Foram utilizados aproximadamente 22 mg de amostra de PVDF puro e de PVDF/RGO nas concentrações 1, 3 e 5 mg (m/m) em relação à massa de PVDF.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente foi determinada a condição mais favorável de pH das soluções para realização dos ensaios de adsorção. Uma vez determinada essa condição, otimizaram-se os demais fatores, também importantes para o processo de adsorção, tais como: concentração do adsorvente, tempo de contato das amostras com a solução, estudo dos modelos analíticos cinéticos e isotermas de adsorção.

A determinação do ponto de carga zero (PCZ) foi realizada para investigar a carga na superfície das membranas. Em processo de adsorção com uma solução, o sólido, adsorvente, pode apresentar pH abaixo do PCZ e, neste caso, ficará carregado negativamente, favorecendo a adsorção de ânions; e, consequentemente, quando o pH da solução for acima do PCZ, o sólido ficará carregado negativamente, favorecendo a adsorção de cátions [48].

O PCZ foi determinado em água deionizada, e a amostra utilizada foi de PVDF/RGO com 5,0mg de RGO. O resultado pode ser visualizado na Figuras 2. O ponto onde ocorre a interseção entre as curvas está em 7,16. Esse valor indica o ponto no qual o pH do meio é neutro, ou seja, o número de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas [48-50].

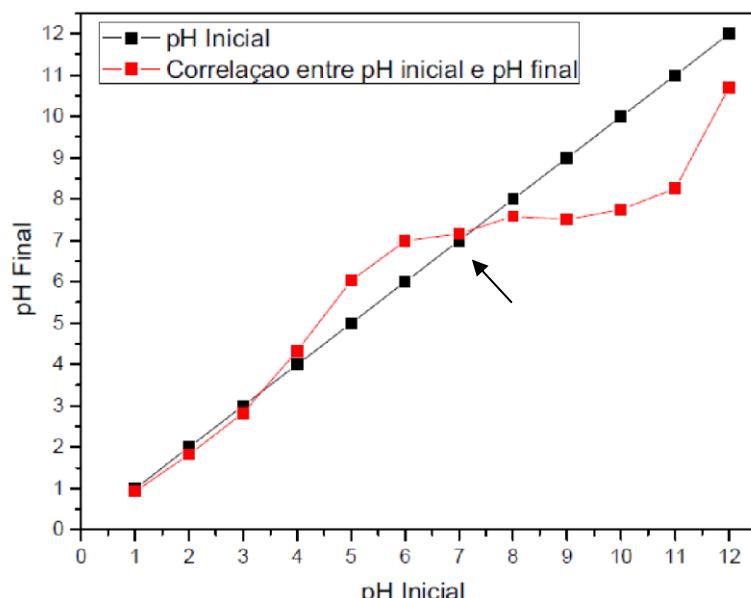


Figura 2. Determinação do ponto de carga zero (PCZ) da membrana PVDF/RGO com 5,0 mg de RGO em meio aquoso

A concentração de adsorvente Óxido de Grafeno Reduzido incorporado em membranas de PVDF tem grande influência no processo de adsorção. Por isso, as propriedades de adsorção das micro e nanofibras de PVDF/RGO com diferentes concentrações foram estudadas e avaliadas para soluções contendo o corante Azul de Metileno

Visando à determinação do tempo necessário para atingir o equilíbrio e a capacidade máxima de adsorção, foram realizadas medidas das quantidades dos corantes AM adsorvidas pelas membranas em função do tempo de imersão. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente com amostras de PVDF/RGO contendo 1,0 mg, 3,0 mg e 5,0mg de RGO de diferentes concentrações. A concentração e o pH das soluções aquosas contendo os contaminantes foram mantidos constantes em 5,0 mg/L. Notou-se, com exceção do PVDF puro, que o comportamento do processo de adsorção foi proporcional ao aumento de conteúdo de Óxido de Grafeno Reduzido, que a adsorção do corante AM aumentou à medida que mais adsorvente foi usado, sendo que as membranas com 5 mg apresentaram os melhores resultados. Observou-se uma diminuição considerável da concentração (ppm).

Os resultados aparentemente sugerem que, se maiores quantidades de material, no caso RGO, fossem utilizadas, a adsorção seria mais eficiente, porém, como discutido anteriormente, quantidades acima da usada resultaram na não formação de nanofibras. Isso ocorre, porque maior quantidade de material fornece às membranas um número maior de sítios que podem alocar as moléculas do corante, além das próprias micro-nanofibras em suas paredes. Os resultados de carregamentos obtidos para as membranas em função do tempo de contato com a solução de adsorvato AM são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados cinéticos das membranas de PVDF/RGO em meio aquoso, para concentração, massa adsorvida por grama e porcentagem de adsorção, ambos para o tempo de 120h

Amostra*	Tempo de contato	Azul de metileno		
		Concentração (ppm)	q_{eq} (mg/g)	Adsorção (%)
PVDF	120h	2,790	0,500	44,87
PVDF/RGO 1mg	120h	3,075	0,518	39,65
PVDF/RGO 3mg	120h	3,190	0,483	40,42
PVDF/RGO 5mg	120h	0,968	1,161	83,04

*($V=25ml$)- (puro) $C_0 = 5,069ppm$; $m = 0,091mg$; (1mg) $C_0=5,097ppm$; $m=0,0897 mg$ / (3 mg) $C_0 = 5,176ppm$; $m=0,0886mg$ / (5mg) $C_0 = 5,713ppm$; $m = 0,0817mg$.

Evidentemente, o meio pode apresentar muita influência em todo processo de adsorção, entretanto não foi o que se verificou nesta pesquisa, pois, nos estudos de PCZ realizados, constatou-se que a água pode encontrar mais dificuldade em penetrar nos poros e nos espaços entre as nanofibras, devido à característica da matriz PVDF, o que de certa forma dificultaria e limitaria, mesmo com a capacidade hidrofílica do RGO, a aproximação das moléculas aos sítios de adsorção. Isso pode ter feito com que tenha havido uma saturação dos sítios de adsorção mais rápida, o que

justificaria os longos períodos para estabilização da curva e o alcance da capacidade máxima de adsorção.

Quanto à capacidade de adsorção por grama em função do tempo, o comportamento para a amostra de PVDF com capacidades, de 0,500 mg/g. Para amostra com 1 mg, a massa de incorporação foi de 0,518 mg/g, que pode ser considerada baixa quando comparada a outros trabalhos utilizando AM para a adsorção [51]. Para amostra com 3 mg, foi observada uma capacidade de 0,483 mg/g. Nota-se que a capacidade máxima de adsorção (q_t) encontrada foi de 1,161 mg/g, para a amostra com maior quantidade de partículas de RGO (5mg), sendo os valores alcançados após 120h.

Os valores podem estar diretamente associados às características morfológicas e hidrofóbicas da matriz; além disso, tal comportamento pode ser explicado pela quantidade de partículas dentro do material, encapsuladas, e por conta do próprio processo de formação e obtenção das membranas, suas dimensões e sua forma irregular, bem como pela dificuldade de vencer a barreira da tensão superficial da matriz polimérica em meio aquoso. Dessa forma, é possível estudar o comportamento do material em relação à porcentagem de adsorção das membranas, ou melhor, a relação da porcentagem da massa total também em função do tempo (Fig.3).

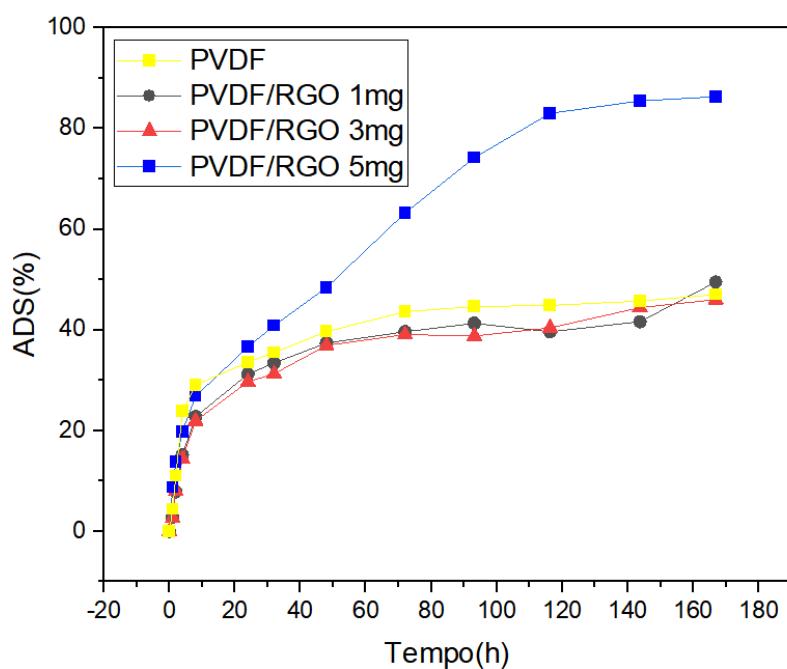


Figura 3. Curva cinética de PVDF/RGO em relação à porcentagem de adsorção da massa total de AM em meio aquoso em função do tempo

Observou-se para amostra de PVDF, com mesmo intervalo, remoção de 44,87%, que é superior aos compósitos de PVDF/RGO 1mg e 3mg, que apresentaram remoção de AM de 39,65% e 40,42%, respectivamente E, como esperado, devido ao maior conteúdo de partículas para amostra com 5mg,

observou-se, num período de 120h, remoção considerável do corante, com 83,04%, enfatizando a capacidade de adsorção do compósito potencializada a partir da incorporação.

Observa-se que, com aproximadamente 90 mg do material, nessa concentração, as membranas das amostras foram capazes de remover totalmente (100%) as moléculas de corante em 20mL de uma solução aquosa com 5 mg/L. Nota-se, também, que isso pode estar relacionado com a concentração inicial, mostrando que ainda existem sítios ativos ligantes no sólido, e que, consequentemente, concentrações de corantes superiores podem ser usadas para essa amostra [2].

De acordo com os resultados apresentados anteriormente, os ajustes dos modelos cinéticos foram feitos nos dados experimentais da determinação do tempo de equilíbrio para a adsorção dos corantes, os quais foram aplicados aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

A Tabela 2 apresenta os valores obtidos para as membranas em contato com o corante AM. Observa-se que a taxa inicial de adsorção (K) apresentou valores relativamente baixos, demonstrando que a adsorção na superfície do sólido foi lenta, o que era previsto por esse modelo. Esse fato pode estar relacionado à natureza hidrofóbica da matriz, que faz com que haja maior dificuldade para as moléculas atingirem os sítios ativos no interior do material, além do tamanho da molécula de AM, ocasionando longos períodos para atingir o equilíbrio no processo de adsorção.

Tabela 2. Valores das constantes de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para a adsorção do corante AM pelos filmes de PVDF e PVDF/RGO com 3 e 5 mg

Pseudo-primeira ordem			
Amostra	K ₁ (1/min)	q _{eq} (mg/g)	R ²
PVDF	0,016	0,512	0,938
PVDF/RGO 3mg	0,014	0,441	0,983
PVDF/RGO 5mg	0,032	1,002	0,871
Pseudo-segunda ordem			
Amostra	K ₂ (g/mg h)	q _{eq} (mg/g)	R ²
PVDF	0,090	0,705	0,991
PVDF/RGO 3mg	0,028	0,573	0,924
PVDF/RGO 5mg	0,014	1,088	0,971

A partir dos resultados, optou-se por apresentar os modelos para a amostra com maior concentração de Óxido de Grafeno Reduzido, no caso PVDF/RGO (5 mg), sendo este o maior interesse de estudo deste trabalho. A Figura 4 apresenta os resultados obtidos a partir da linearização do modelo de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para amostra com 5mg em solução com AM

Para este ensaio, os resultados evidenciam que o processo de adsorção do material foi governado pelo modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Nesse modelo, observa-se a predominância do comportamento de adsorção química ou quimisorção, pois o mecanismo se aproxima de uma adsorção exclusivamente química, onde há transferências de elétrons por meio de forças eletrostáticas de ligações químicas mais fortes (iônicas ou covalentes), ocorrendo o processo de adsorção preferencialmente em monocamadas[1-10, 51].

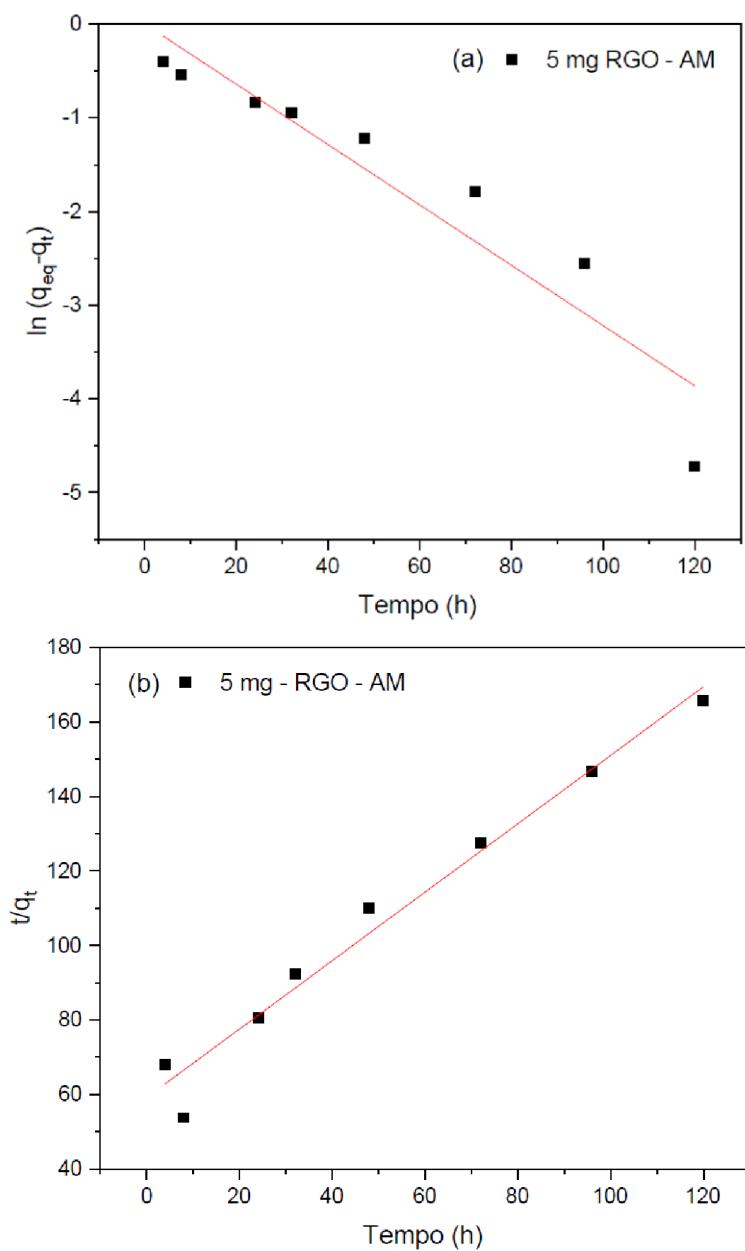


Figura 4. Ajuste do modelo cinético de (a) pseudo-primeira ordem e (b) pseudo-segunda ordem para as nanofibras com 5mg de óxido de grafeno para adsorção de AM

Depois de determinados os coeficientes de correlação dos modelos cinéticos, estudaram-se os modelos de isotermas que melhor se ajustam ao material. Para isso, utilizaram-se as variações das concentrações (iniciais/finais) dos contaminantes obtidos experimentalmente, seguindo as condições apresentadas anteriormente. Foram aplicados os modelos de Langmuir e Freundlich, e Langmuir-Freundlich, entre outros. Os resultados mais enfáticos obtidos são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Valores das constantes dos modelos de isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich, com amostras de 5mg para o corante AM

Constantes de Langmuir				
Amostras	q _{máx} (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	-
PVDF/RGO	2,023	1,632	0,562	
5mg- AM				
Constantes de Freundlich				
Amostras	K _f	1/n	n	R ²
PVDF/RGO	1,232	0,414	2,412	0,518
5mg- AM				
Constantes de Langmuir- Freundlich				
Amostras	K' (L/mg)	q _{max} (mg/g)	R ²	-
PVDF/RGO	1,82	0,510	0,920	
5mg- AM				

O modelo de isoterma que melhor explica o processo de adsorção para o meio aquoso é o de Langmuir-Freundlich. No processo de adsorção, ocorre a transferência de massa dos componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente, os quais deverão migrar entre os poros e espaços entre as nanofibras, até as regiões mais interiores dela.

Assim, como citado anteriormente, a cinética de adsorção será dependente do contato entre as moléculas do adsorvato e a própria superfície externa do adsorvente, de suas interações químicas e físicas, do número dos sítios disponíveis nessa superfície e, ainda, dependerá da difusão dessas moléculas de adsorvato nesses poros [4-10, 51].

O gráfico da equação linearizado do modelo de isoterma, apresentado na Figura 5, indica que o coeficiente de regressão linear, para o compósito e os dois corantes estudados, se deu por um comportamento de permuta entre os modelos de Langmuir e Freundlich, denominado Langmuir-Freundlich (L-F).

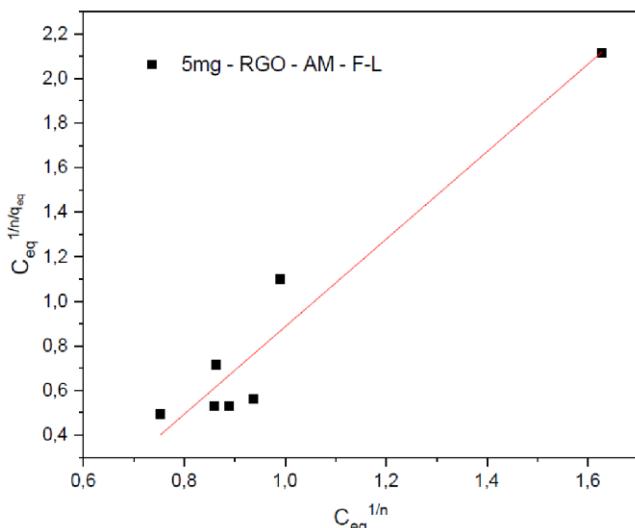


Figura 5. Ajuste ao modelo de isoterma de Langmuir- Freundlich para nanofibras de PVDF com Óxido de Grafeno Reduzido para o corante Azul de Metileno

A isoterma de Langmuir- Freundlich é um modelo matemático que considera os aspectos básicos da adsorção, assim como a isoterma de Langmuir, que equivale a um tipo de adsorção por pontos discretos, em monocamadas, ou melhor, em sítios de adsorção, onde ela ocorre por colisões das moléculas com esses sítios vazios [1-10]

Ao contrário do modelo de Langmuir, a equação do modelo de Freundlich propõe um mecanismo de adsorção em multicamadas, em um sistema não ideal, por um material heterogêneo, sendo que os sítios ativos possuem diferentes energias de atração. Dessa forma, à medida que a adsorção acontece, a energia de adsorção diminui. Portanto, a equação de Freundlich pode ser aplicada a superfícies não uniformes.

CONCLUSÕES

No presente trabalho, membranas formadas por uma matriz polimérica com carga de Óxido de Grafeno Reduzido foram produzidas utilizando-se a técnica de aerografia, numa adaptação para fiação por sopro em solução – FSS. Os testes de adsorção em meio aquoso, mesmo com tempo considerável, a membrana conseguiu remover quase que totalmente a contaminação por corantes, remoção que está fortemente relacionado com a não uniformidade do material. Em resumo, as amostras apresentaram comportamento de isoterma para os principais modelos encontrados na literatura, sendo eles Langmuir-Freundlich para amostras em meio aquoso, para os dois contaminantes.

Para trabalhos futuros, pode-se afirmar que a mudança do meio, a partir da construção das isotermas e dos demais estudos, para testar na remoção de íons metálicos, agrotóxicos e outros contaminantes. Na quantificação por meio desse método de caracterização, aumenta as possibilidades

de aplicação da amostra. Além disso, a incorporação de óxido de grafeno reduzido, como observado na literatura, pode apresentar, conforme o meio, resultados mais significativos para remoção de contaminantes.

A metodologia empregada neste trabalho permitiu, além da deposição de partículas e outras cargas durante a confecção das micro-nanofibras, a exploração de outros tipos de aerógrafo devido às vastas possibilidades encontradas comercialmente. Para trabalhos futuros, pretende-se otimizar adaptações no bico do aerógrafo, a utilização de um segundo aerógrafo, por exemplo, tanto para produção de misturas, como na produção individual, uma vez que a gama de espécies químicas de material polimérico é uma alternativa.

A fácil e rápida processabilidade do material, constatada por esse método, permitiu investigações tanto na otimização das micro e nanofibras poliméricas, como nos testes realizados. Será importante: promover um estudo detalhado para minimizar perdas durante o processo de fabricação das nanofibras; explorar a mistura de solventes, com o uso da acetona, como observado na literatura. Outro ponto importante a destacar é o baixo custo, alto rendimento e a facilidade de aplicação dessa técnica, até então pouco utilizada.

BIBLIOGRAFÍA

1. LOURENÇO L. (2015). **Agência Brasil. EBC.** Disponível em <<http://agenciabrasil.ebc.com.br/geral/noticia/2015-03/pesquisa-com-111-rios-brasileiros-mostra-que-23-estao-improprios-para-o-consumo>>. Acesso em: 02 de agosto de 2018.
2. LENHARO, M. (2016). **G1 Natureza** Disponível em: <<http://g1.globo.com/natureza/noticia/2016/03/agua-de-rio-e-ruim-ou-pessima-em-363-de-pontos-avaliados-por-estudo.html>>. Acesso em: 02 de agosto de 2018.
3. TUFANO, T. (2017). **As águas poluídas do Brasil.** Disponível em: <https://www.terra.com.br/noticias/brasil/as-aguas-poluidas-do-brasil/>. Acesso em: 02 de agosto de 2018.
4. MOTA, C.V. (2017). **Após dois anos, impacto ambiental do desastre em Mariana ainda não é totalmente conhecido.** Disponível em: <https://www.bbc.com/portuguese/brasil-41873660>. Acesso em: 02 de agosto de 2018.
5. LOPES, M. (2014). **Mineração no Brasil Atual e sua Influência na Economia Nacional** Disponível em: <<https://tecnicoemineracao.com.br/mineracao-brasil-atual-e-sua-influencia-na-economia-nacional/>>. Acesso em: 21 de agosto de 2018.

6. **DIRETORIA DE QUALIDADE AMBIENTAL DO IBAMA (2017). Mercúrio Metálico**
Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/mercurio-metalico/sobre-o-mercurio-metalico>. Acesso em 21 de agosto de 2018.
7. **ASSESSORIA DE COMUNICAÇÃO DO IBAMA (2016). Ibama embarga garimpo em Altamira (PA) e aplica multa de R\$ 50 milhões.** Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/noticias/58-2016/193-ibama-embarga-garimpo-em-altamira-pa-e-aplica-multa-de-r-50-milhoes> Acesso em 21 de Agosto de 2018.
8. **JORNAL NACIONAL (2018). Algodão brasileiro ganha qualidade e é disputado no mercado internacional.** Disponível em: <<https://g1.globo.com/jornal-nacional/noticia/2018/08/10/algodao-brasileiro-ganha-qualidade-e-e-disputado-no-mercado-internacional.ghtml>>. Acesso em 21 de agosto de 2018.
9. **LEGNAIOLI, S. (2017). Impactos ambientais das fibras têxteis e alternativas.** Disponível em: <https://www.ecycle.com.br/5810-impacto-ambiental-das-roupas> Acesso em 21 de agosto de 2018.
10. **MITTER, E. K. Corantes da Indústria Têxtil: Impactos e Soluções.** Jornal Biosfera. Disponível em: <http://www1.rc.unesp.br/biosferas/Art0020.html> Acesso em 21 de agosto de 2018.
11. **SANTOS, S. (2014). Os impactos ambientais decorrentes da cadeia produtiva têxtil.** Disponível em: <<https://portogente.com.br/noticias/meio-ambiente/82179-os-impactos-ambientais-decorrentes-da-cadeia-produtiva-textil>>. Acesso em 21 de agosto de 2018.
12. **ALMEIDA, E. J. R., DILARRI, G., CORSO, C.R. (2017). A indústria têxtil no Brasil: Uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para os seus efluentes.** Disponível em: <http://conexaoagua.mpf.mp.br/arquivos/artigos-cientificos/2016/01-a-industria-textil-no-brasil-uma-revisao-dos-seus-impactos-ambientais-e-possiveis-tratamentos-para-os-seus-efluentes.pdf>. Acesso em 21 de agosto de 2018.
13. **MONTAGNER, C. C., JARDIM, W. F. SPATIALAND Seasonal Variations of Pharmaceuticals and Endocrine Disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil).** *Journal Brazilian Chemical. Soc.*, Vol. 22, No. 8, 1452-1462, 2011
14. **OLIVEIRA, C. (2018). Metais pesados, hormônios e agrotóxicos estão na água que chega às torneiras.** Disponível em: <https://www.redebrasiltatual.com.br/saude/2018/03/esgoto-hormonios-metais-pesados-e-agrotoxicos-estao-em-amostras-de-agua-que-chega-as-torneiras>. Acesso em: 21 de agosto de 2018.
15. **PORTARIA 2.914/2011.** Disponível em <<http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt291412122011.html>> Acesso em 21 de agosto de 2018

16. CIÊNCIAS AMBIENTAIS JORNAL FAPESP (2018) **Poluição por metais pesados atinge vida marinha remota, mostra estudo.** Disponível em: <<https://jornal.usp.br/ciencias/ciencias-ambientais/poluicao-por-metais-pesados-atinge-vida-marinha-remota-mostra-estudo/>>. Acesso em 21 de agosto de 2018.
17. ALVES, SR., OLIVEIRA-SILVA, J. J. (2003) Avaliação de ambientes contaminados por agrotóxicos. In: PERES, F., and MOREIRA, JC., orgs. *É veneno ou é remédio? Agrotóxicos, Saúde e Ambiente* [on-line]. Rio de Janeiro: Editora FIO CRUZ. Disponível em: <http://books.scielo.org/id/sg3mt/pdf/peres-9788575413173-09.pdf>. Acesso em: 18 de agosto de 2018.
18. GOMES, P.V.S., FELÍCIO C. S., PEREIRA, K, F., MELO, V. L. (2010) **Poluição do solo causada pelo uso excessivo de agrotóxicos e fertilizantes – zona rural, viçosa – MG.** Disponível em: <<http://www.cbcn.org.br/simposio/2010/palestras/agrotoxicos.pdf>>. Acesso em: 18 de agosto de 2018
19. CAETANO, F. **Laudo aponta que água do Rio Tietê em Pereira barreto está adequada para banho após diminuição no número de algas.** G1 TV TEM. [S.I.], 15 dez. 2018. Disponível em: <https://g1.globo.com/sp/sao-jose-do-rio-preto-aracatuba/noticia/2018/12/15/laudo-aponta-que-agua-do-rio-tiete-em-pereira-barreto-esta-adequada-para-banho-apos-diminuicao-no-numero-de-algas.ghtml>. Acesso em: 24 set. 2019.
20. IBAMA/Consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, agrotóxicos e afins, conforme art. 41 do decreto nº 4072/2002.
21. ANÍBAL F. (2013). **Uso de agrotóxico sobe 20% no Paraná.** Disponível em: <https://www.gazetadopovo.com.br/vida-e-cidadania/uso-de-agrotoxico-sobe-20-no-parana-53wcz680hhb0riz9wvymur7y/>. Acesso em: 18 de agosto de 2018.
22. VELASCO, C. (2018). **Saneamento avança, mas Brasil ainda joga 55% do esgoto que coleta na natureza, diz estudo.** Disponível em: <https://g1.globo.com/economia/noticia/saneamento-avanca-mas-brasil-ainda-joga-55-do-esgoto-que-coleta-na-natureza-diz-estudo.html> Acesso em 21 de agosto de 2018.
23. PODESTÀ, I. (2017). **Ano excepcional na produção agrícola brasileira (2017).** Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/noticias/ano-excepcional-na-producao-agricola-brasileira>> Acesso em: 21 de agosto de 2018.
24. REVISTA CASA E JARDIM G1 (2018). **12 doenças que podem ser causadas por agrotóxicos.** Disponível em: <https://revistacasaejardim.globo.com/Casa-e-Comida/noticia/2018/08/12-doencas-que-podem-ser-causadas-por-agrotoxicos.html>. Acesso em: 21 de agosto de 2018.

25. LEITE, R. P. (2020). O verdadeiro custo da cor: O impacto dos corantes têxteis nos sistemas de água. **Textile Industry**. <https://textileindustry.ning.com/forum/topics/o-verdadeiro-custo-da-cor-o-impacto-dos-corantes-t-xteis-nos>. Acesso em: 11 de agosto de 2022.
26. REVISTA DIGITAL ADNORMAS (2020). Os corantes alergênicos e cancerígenos em materiais têxteis. **Redação/Revista Digital Adnormas**. Disponível em: <https://revistaadnormas.com.br/2019/10/29/os-corantes-alergenicos-e-cancerigenos-em-materiais-texteis>. Acesso em: 11 de agosto de 2022.
27. GUARATINI, C. C. I., ZANONI, M. V. B. (2000). Corantes Têxtil. **Química Nova**. v. 23, n. 1, p. 71-78. 2000. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/Hn6J5zNqDxVJwX495d4fnLL/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 11 de agosto de 2022.
28. GUIHERME, G. K. S., SANTOS, M. C. M., SANTOS, G. L., SANTOS, C. P.F. (2021) Estudo de adsorção dos corantes têxtil Azul de Metileno e violeta brilhante remazol por casca de arroz. **VI Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências**. Disponível em: https://editorarealize.com.br/editora/anais/conapesc/2021/TRABALHO_EV161_MD1_SA101_ID1539_29092021184938.pdf Acesso em: 11 de agosto de 2022.
29. ECODEBATE (2012). Pesquisadores avaliam impactos provocados pela presença de corantes em rios e córregos do Estado de São Paulo. **Redação/EcoDebate**. Disponível em: <https://www.ecodebate.com.br/2012/06/28/pesquisadores-avaliam-impactos-provocados-pela-presenca-de-corantes-em-rios-e-corregos-do-estado-de-sao-paulo/> Acesso em: 11 de agosto de 2022.
30. OLIVEIRA, R. L.; ANDERSON, M. A.; UMBUZEIRO, G. A.; ZOCOLO, G. J.; ZANONI, M. V. B. Assessment of By-Products Of Chlorination And Photoelectrocatalytic Chlorination Of An Azo Dye. **Journal of Hazardous Materials**, v. 205, p. 1-9, 2012.
31. CARNEIRO, P. A.; UMBUZEIRO, G. A.; OLIVEIRA, D. P.; ZANONI, M. V. B. Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse effluent bearing disperse dyes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 694-699, 2010.
32. ZHAI, Q-Z, DONG, Y, LIU, H., QANG, Q-S. Adsorption of Methylene Blue onto nano SBA-15 mesoporous material from aqueous media: kinetics, isotherms and thermodynamic studies **Desalination and Water Treatmen**. 158 p. 330–342. 2019.
33. OYEKANMI, A. A., AHMAD, A., HOSSAIN, K., RAFATULLAH, M. Adsorption of Rhodamine B dye from aqueous solution onto acid treated banana peel: Response surface methodology, kinetics and isotherm studies. **PLoS ONE** v. 14n. 5. P.1-20. 2019.

34. CHOWDHURY, S., BALASUBRAMANIAN, R. Recent advances in the use of graphene-family nanoadsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater. **Advances in Colloid and Interface Science** n.204 (2014) p.35–56.
35. NASCIMENTO, R. F.; DE LIMA A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais** Fortaleza: Imprensa Universitária. Estudos da Pós-graduação, p. 256, 2014.
36. ZADOROSNY, L. **Produção e caracterização de nanocompósitos PVDF/argila e PVDF/Zeólita obtidos pela técnica de fiação por sopro em solução para remoção de metais.** Tese de Doutorado. 2017. Programa de Pós-graduação em Ciências do Materiais: Física da Matéria Condensada. Universidade Estadual Paulista Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira-SP. 150f. 2017.
37. ATKINS, P.; PAULA, J. de. Atkins: **Physical Chemistry**. 8. ed. New York: Oxford University Press, 2006. p. 1.085.
38. SOARES, I. V. **Síntese e caracterização de silsesquioxanos orgafuncionalizados: aplicações em adsorção, pré-concentração e catalise.** 2013. 114 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Ciências dos Materiais, Universidade Estadual Paulista – Unesp, Ilha Solteira, 2013.
39. TEIXEIRA, V. G; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.
40. BARBOSA, D. H. O.; MOURA, M. R.; AOUADA, F. A. Hidrogéis nanocompósitos de polissacarídeo com zeólita: avaliação do processo de adsorção do pesticida paraquat. **Química Nova**, vol. 41, p. 380-385, 2018.
41. DIAS, N. M. P.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C.; CAMARGO, O. A. Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácricos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 5, n. 2, p. 229-234, 2001.
42. VIEIRA, E. G. *et al.* Synthesis and characterization of 3-[(thiourea)-propyl] -functionalized silica gel and its application in adsorption and catalysis. **New Journal Chemical**, Cambridge, v. 37, n. 7, p. 1.933-1.943, 2013.
43. TITO, G. A.; CHAVES, L. H. G.; RIBEIRO, S.; SOUZA, R. S. Isotermas de adsorção de cobre bentonita. **Revista Caatinga**, v. 21, n. 3, p. 16-21, 2008.
44. WU, N.; WEI, H. H.; ZHANG, L. Z. Efficient removal of heavy metal ions with biopolymer template synthesized mesoporous titania beads of hundreds of micrometers size. **Environmental Science & Technology**, v. 46, p. 419-425, 2012.

45. MARASCHIN, T.G. **Preparação de óxido de grafeno e Óxido de Grafeno Reduzido e dispersão em matriz polimérica biodegradável.** Dissertação de Mestrado 2016. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais PUC-RS, Porto Alegre, 99f.2016.
46. PAVOSKI, G., MARASCHIN, T., FIM, F. C., BALZARETTI, N. M., GALLAND, G. B., MOURA, C. S., BASSO N, R. Few Layer Reduced Graphene Oxide: Evaluation of the Best Experimental Conditions for Easy Production. **Materials Research.** v.20, n.1, p.53-61. 2017.
47. DIAS G. C., CELLET T. S. P, SANTOS M. C., SANCHES A. O., MALMONGE, L. F. PVDF nanofibers obtained by solution blow spinning with use of a commercial airbrush. **Journal of Polymer Research.** v. 26, p. 87-99, 2019.
48. NASCIMENTO, J. M.; OLIVEIRA, J. D. de. **Caracterização das biomassas serragem de madeira teca (*Tectona granis*), casca de pequi (*Caryocar brasiliense Camb*) e orelha de pau (*Pycnoporus sanguineus*) pelo efeito do ponto de carga zero.** Imperatriz: RQI, 2014.
49. DEOLIN, M. H. S. et al. Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes. In: EPCC – ENCONTRO INTERNACIONAL DE PRODUÇÃO CIENTÍFICA CESUMAR, 8., 2013, Maringá. **Anais Eletrônico.** Maringá: Cesumar, p. 4. 2013.
50. IJAGBEMI, C. O. BAEK, M.; KIM, D. Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions. **Journal of Hazardous materials,** v. 166, n. 1, p. 538-546, 2009
51. CHOWDHURY, S., BALASUBRAMANIAN, R. Recent advances in the use of graphene-family nanoadsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater. **Advances in Colloid and Interface Science** n.204 (2014) p.35–56.