



CRIPTOMELANO MODIFICADO COM NANOTUBOS DE CARBONO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

Luiza B. Costa¹; Giovana C. Martins¹; Schana A. da Silva¹

¹Fundação Escola Técnica Liberato Salzano Vieira da Cunha, Novo Hamburgo, RS.
23000042@liberato.com.br

Palavras-Chave: oxidação avançada, corante, membrana catalítica.

Introdução

Os poluentes orgânicos persistentes (POPs), são caracterizados não apenas pela sua natureza recalcitrante, mas também pela regulamentação limitada perante as leis vigentes (Pant e Adholeya, 2007 *apud* Paquini, 2025). Dentre a vasta classe de produtos que os POPs abrangem, os corantes são considerados um dos mais problemáticos à saúde humana e aos ecossistemas, segundo Sophia A. e Lima (2018 *apud* Paquini 2025).

As características que lhes conferem a capacidade de interagir com a superfície do material e permanecer inalterado por longos períodos também são responsáveis pela sua toxicidade (Banat et al., 1996 *apud* Souza, 2025). Essas substâncias apresentam estruturas químicas responsáveis pela coloração e são classificadas em diferentes grupos, sendo os azocorantes os mais representativos (Santos et al., 2007 *apud* Souza, 2025).

Estima-se que exista mais de dois mil tipos diferentes de corantes têxteis mundialmente, sendo os reativos - cuja classificação baseia-se na sua capacidade de formar ligações covalentes com a fibra - os mais problemáticos para o ambiente, pois possuem alta solubilidade em água e grande estabilidade. Além disso, dentro desta classe, estão os corantes azul reativo, amarelo reativo e vermelho reativo, que possuem bifuncionalidade e estrutura que contém o grupo azo (Guaratini; Zanoni, 2000 *apud* Gonçalves, 2022). Nesse contexto, essa função compõe cerca de 60% dos corantes distribuídos pelo mundo, devido à sua variedade e adesão em fibras (Saha e Rao, 2019 *apud* Gomes et al, 2025). Inclusive, alguns desses compostos e seus intermediários já foram classificados como carcinogênicos e, destacando a necessidade de estudos voltados ao desenvolvimento de técnicas para sua remoção de efluentes industriais (Guaratini e Zanoni 2000 *apud* Gomes et al., 2025).

No cenário internacional, o Brasil ocupa a quinta posição entre os maiores produtores mundiais de têxteis segundo a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e da Confecção (ABIT) (2020 *apud* Souza, 2025). No entanto, apesar de sua relevância econômica, esse setor configura-se como um dos principais consumidores de água no comparativo com outros segmentos industriais. Partindo desse pressuposto, estima-se a geração de 50 a 100 L de efluente por quilo de tecido produzido no país. Essa estatística se torna ainda mais alarmante quando se assinalam o escasso gerenciamento e tratamento adequados a este tipo de resíduo (Lalnunhlimi e Krishnaswamy, 2016 *apud* Paquini, 2025), pois, de acordo com a ABIT (2016 *apud* Paquini, 2025) cerca de 40% do total de efluentes têxteis produzidos em âmbito nacional são lançados diretamente em corpos aquosos.



Visando minimizar esses impactos, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs), que têm se mostrado eficientes na degradação de compostos orgânicos com características recalcitrantes, sendo baseados na formação de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), altamente oxidantes (Bueno, 2016). Entre esses métodos, as membranas catalíticas baseadas em Fenton apresentam elevada eficácia, porém os catalisadores convencionais a base de ferro possuem limitações, como a formação de lodo fêrrico, a necessidade de operar em meio fortemente ácido e a baixa reutilização do catalisador, o que deixa o processo mais lento e caro (Mirea, 2026).

Nesse cenário, catalisadores alternativos que funcionam como um sistema de valência mista, como o criptomelano, têm despertado interesse por apresentarem maior estabilidade e potencial de reutilização (Liu e Wang, 2023). É importante ressaltar que o criptomelano possui uma estrutura de túneis (2×2) formada pelo compartilhamento de arestas de cadeias de octaedros $[\text{MnO}_6]$. Essa estrutura permite a coexistência dos estados de oxidação Mn^{2+} , Mn^{3+} e Mn^{4+} no mesmo material, o que confere ao criptomelano um caráter altamente ativo em reações redox. Essa multivalência favorece a rápida transferência de elétrons e uma alta densidade de vacâncias de oxigênio, contribuindo para a mobilidade de oxigênio na rede e o desempenho catalítico do material (Weng et al., 2023).

A partir disso, surgiu o problema de pesquisa: como desenvolver uma membrana de criptomelano, com incorporação de nanotubos de carbono, para degradar corantes em efluentes têxteis, permitindo maior eficiência e estabilidade em processos de oxidação avançada Fenton-like? Assim, o objetivo geral do projeto é desenvolver uma membrana catalítica de criptomelano em meio a nanotubos de carbono para tratamento de efluentes contaminados por azo-corantes a partir do processo Fenton. Os objetivos específicos consistem em caracterizar o criptomelano, fabricar a membrana contendo nanotubos de carbono, além de avaliar sua capacidade de adsorção e verificar sua reutilização. Dessa forma, este trabalho alinha-se aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da ONU, contribuindo para os ODS 9 e 12 da ONU ao promover tecnologias para o tratamento de efluentes e reduzir a liberação de contaminantes em corpos hídricos.

Material e Métodos

O presente trabalho caracteriza-se como uma pesquisa científica aplicada, de abordagem quantitativa, exploratória e experimental, desenvolvida em laboratório. Para executá-lo, a obtenção do criptomelano foi realizada por três métodos: refluxo, seco e hidrotérmico, com e sem nanotubos de carbono. O criptomelano foi sintetizado pelo método de refluxo a partir de sulfato de manganês monohidratado, ácido nítrico e permanganato de potássio, utilizando água deionizada como meio reacional em uma reação sob refluxo por 24 h. A obtenção a seco ocorreu com a mistura de permanganato de potássio e acetato de manganês tetra hidratado em agitação magnética a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4 h 30 min. Em relação ao procedimento hidrotérmico, uma solução contendo sulfato de manganês monohidratado, ácido nítrico e permanganato de potássio e água deionizada foi transferida para um reator hidrotérmico e levada à estufa a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4 h 30 min. Após cada método, foi realizada a troca iônica dos íons potássio por íons amônio através de uma solução de cloreto de amônio (1 mol/L), filtração a vácuo, lavagem com água deionizada para remoção de impurezas e



secagem em estufa a 80 °C para evaporação da água residual. Na sequência, foi realizada a decomposição do amônio em forno mufla a 600 °C, para aumento da porosidade do material.

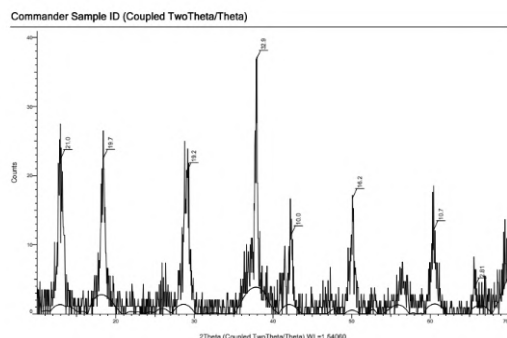
A caracterização dos materiais foi realizada por Difração de Raios X (DRX), estando previstas análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), área superficial e porosimetria antes e depois do forno mufla, permitindo a comparação das propriedades morfológicas e estruturais. Para os testes catalíticos, foram utilizados 40 mg da membrana de criptomelano em 150 mL de solução (10 mg/L) de cada corante (Navy Blue E-BF, Vermelho Hb-Rg e Yellow E-Br) e medidos os pHs das misturas resultantes. O sistema foi submetido à agitação em mesa agitadora por 40 min, com a finalidade de avaliar a adsorção do corante na superfície da membrana. Em seguida, foram coletadas amostras, aferidos os pHs novamente e adicionados 10 mL de peróxido de hidrogênio 30% à solução, que permaneceu sob agitação por 1 h. Posteriormente, foram coletadas as amostras e o sistema continuou sob agitação por mais 1 h, quando foi realizada uma nova coleta. Na sequência, foram adicionados mais 10 mL de H₂O₂ 30% à solução, mantendo-se a agitação por mais 5 h, totalizando 7 h de reação. Ao final desse tempo, foram coletadas as amostras finais, sendo monitoradas por espectrofotometria UV-Vis junto às amostras anteriores. Na análise espectrofotométrica, foi determinado o comprimento de onda de máxima absorção de cada corante e, posteriormente, elaboradas curvas de calibração utilizando soluções padrão de concentrações conhecidas. A membrana de melhor desempenho catalítico será avaliada pela Metodologia de Superfície de Resposta e, por fim, a condição otimizada irá ser aplicada em ensaios com efluentes têxteis reais para avaliar a eficiência da membrana em uma matriz mais complexa.

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos por Difração de Raios-X (DRX) - técnica empregada para análise da estrutura de materiais cristalinos -, realizado antes do material ir ao forno mufla, foram comparados aos picos característicos do criptomelano estabelecidos por Weng et al. (2023), localizados em 12,94°, 18,11°, 28,83°, 37,58°, 41,99°, 49,75°, 56,07°, 60,13° e 65,72°. O criptomelano sintetizado pelo método de refluxo, tanto na presença quanto na ausência de nanotubos de carbono (figura 1 e 2), apresentou padrão de difração compatível com os picos característicos do material, evidenciando a obtenção bem-sucedida da fase cristalina desejada. Por outro lado, o criptomelano obtido pelo método seco (figura 3 e 4) não apresentou os picos característicos do criptomelano, indicando a ausência ou baixa cristalinidade da fase esperada. Embora as amostras obtidas pelo método hidrotérmico (figuras 5 e 6) não tenham apresentado os ângulos característicos da fase criptomelano, seus picos exibiram um perfil semelhante ao observado nas amostras obtidas pelo método de refluxo, sugerindo uma possível evolução estrutural em direção a essa fase.

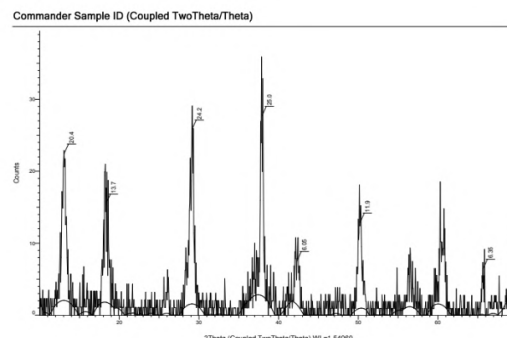


Figura 1 - Criptomelano obtido pelo método de refluxo, sem nanotubos de carbono (A1)



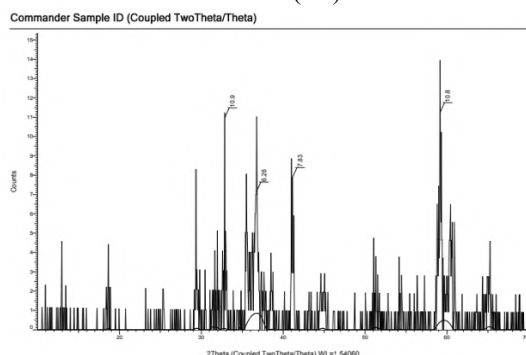
Fonte: as autoras (2026)

Figura 2 - Criptomelano obtido pelo método de refluxo, com nanotubos de carbono (A2)



Fonte: as autoras (2026)

Figura 3 - Criptomelano obtido pelo método seco, sem nanotubos de carbono (B1)





Em relação às propriedades físicas, tanto o método hidrotérmico (figura 11 e 12) quanto o de refluxo (figuras 7 e 8) resultaram em materiais com maior resistência mecânica, especialmente na presença de nanotubos de carbono. Já o material obtido pelo método seco (figuras 9 e 10) apresentou-se quebradiço, com aspecto mais próximo de um pó fino.

Figura 7 - Criptomelano por refluxo (A1)



Fonte: as autoras (2026)

Figura 8 - Criptomelano por refluxo (A2)



Fonte: as autoras (2026)

Figura 9 - Criptomelano pelo método seco (B1)



Fonte: as autoras (2026)

Figura 10 - Criptomelano pelo método seco (B2)



Fonte: as autoras (2026)

Figura 11 - Criptomelano pelo método hidrotérmico (C1)



Fonte: as autoras (2026)

Figura 12 - Criptomelano pelo método hidrotérmico (C2)



Fonte: as autoras (2026)

Em relação ao rendimento, o método hidrotérmico com incorporação de nanotubos de carbono apresentou a maior produção de criptomelano, seguido pelos métodos de refluxo sem e com nanotubos de carbono, hidrotérmico sem nanotubos de carbono e método seco com e sem nanotubos de carbono, conforme apresentado na tabela 1. Rendimentos superiores a 100% podem ser atribuídos à presença de impurezas não solúveis durante a etapa de lavagem, que permaneceram no material após a secagem.

Tabela 1 - Rendimento das sínteses de criptomelano

Método	Rendimento
Refluxo c/NTC	97%
Refluxo s/NTC	98%
Seco c/NTC	72%
Seco s/NTC	58%
Hidrotérmico c/NTC	112%
Hidrotérmico s/NTC	91%

Fonte: as autoras (2026)

Para os resultados catalíticos, conferiu-se que não houve mudança de pH nas amostras comparando-as antes e depois de 40min de adsorção, sugerindo que essa etapa não altera significativamente as condições da solução - um ponto favorável frente às limitações dos catalisadores de ferro convencionais. Observamos a mudança de cor dos corantes principalmente de forma qualitativa. Devido à baixa concentração de corante na solução, o espectrômetro não conseguiu realizar leituras claras para os corantes Navy Blue (figura 14) E-BF e Yellow E-Br (figura 15), não apresentando picos definidos nos comprimentos de onda de maior absorção - previamente estabelecidos por varredura do espectro visível (vermelho: 508 nm; azul: 613,4 nm; amarelo: 416 nm). Dessa forma, a análise quantitativa no espectrômetro foi possível principalmente para o corante Vermelho Hb-Rg (figura 13), após 7h de agitação, que apresentou maior redução de concentração na amostra de criptomelano obtida pelo método hidrotérmico na presença de nanotubos de carbono (Figura 9). Em seguida, a segunda maior redução foi observada na amostra contendo apenas corante e peróxido de hidrogênio, ou seja, sem a presença do catalisador, como mostra o gráfico 1. Além disso, verificou-se redução na concentração do corante mesmo na presença isolada do criptomelano, o que sugere um poder adicional de adsorção do material.

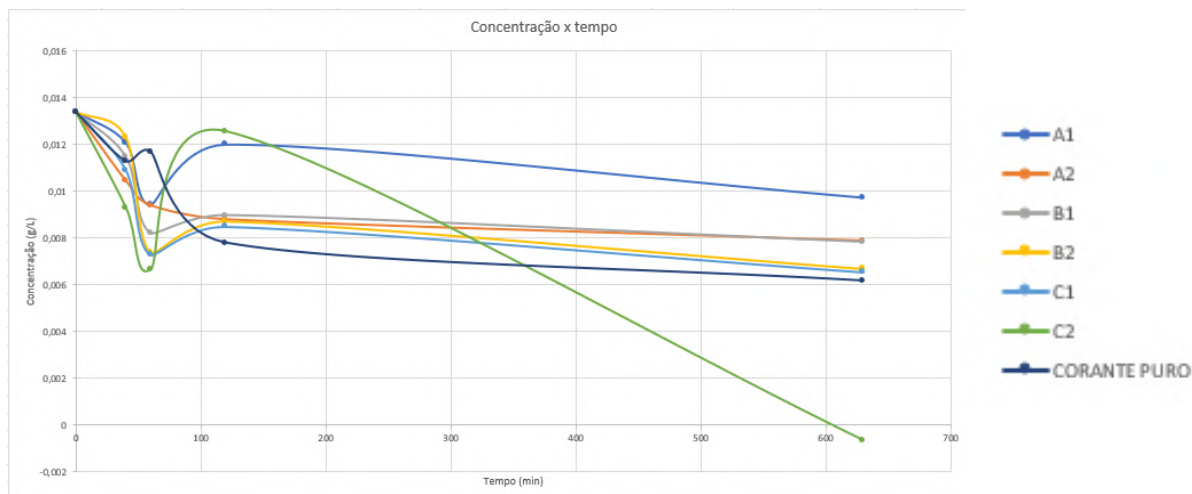
Figura 13 - Vermelho HB-RG após 7h de agitação



Fonte: as autoras (2026)



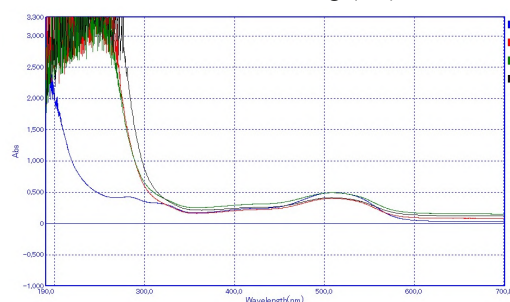
Gráfico 1 - comparação das concentrações do corante vermelho ao longo do tempo



Fonte: as autoras (2026)

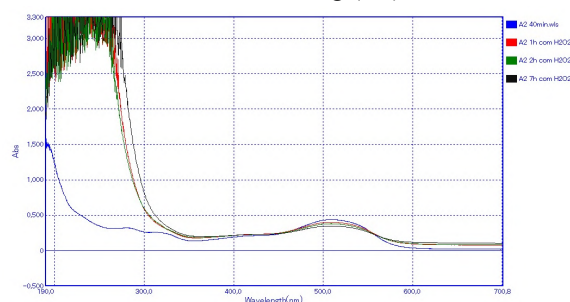
Abaixo segue uma comparação entre os espectros das diferentes amostras do corante Vermelho Hb-Rg ao longo do tempo, ressaltando os dados do gráfico. Os espectros foram utilizados para acompanhar a variação da absorbância no comprimento de onda de 508 nm - correspondente ao pico de maior absorção do corante, conforme identificado na varredura preliminar - sendo essa a base para o cálculo das concentrações apresentadas no gráfico 1.

Gráfico 2 - Vermelho Hb-Rg (A1)



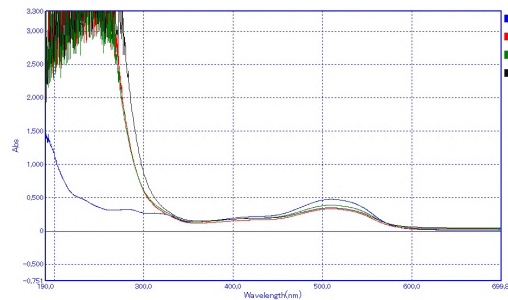
Fonte: as autoras (2026)

Gráfico 3 - Vermelho Hb-Rg (A2)



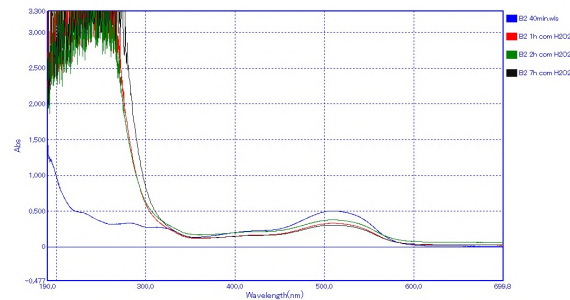
Fonte: as autoras (2026)

Gráfico 4 - Vermelho Hb-Rg (B1)



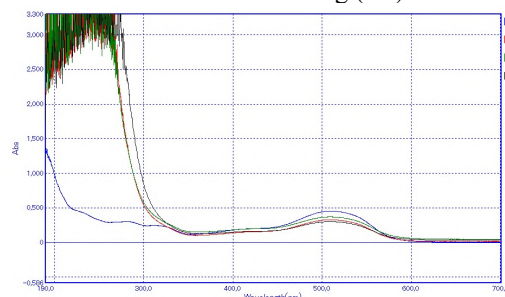
Fonte: as autoras (2026)

Gráfico 5 - Vermelho Hb-Rg (B2)



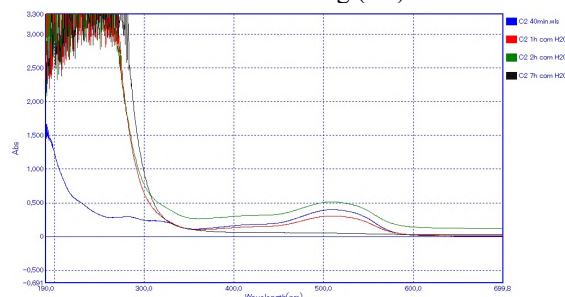
Fonte: as autoras (2026)

Gráfico 6 - Vermelho Hb-Rg (C1)



Fonte: as autoras (2026)

Gráfico 7 - Vermelho Hb-Rg (C2)



Fonte: as autoras (2026)

Figura 13 - Navy Blue E-BF após 7h de agitação



Fonte: As autoras (2026)

Figura 14 - Yellow E-BF após 7h de agitação



Fonte: As autoras (2026)

Embora a análise qualitativa não tenha evidenciado diferença de cor perceptível entre as amostras de Navy Blue E-BF (Figura 13) e Yellow E-BF (figura 14), é possível que tenha ocorrido alguma redução na concentração do corante, visto que ocorreu com o corante Vermelho Hb-Rg, considerando que mudanças sutis nem sempre são visíveis a olho nu. Contudo, a baixa concentração inicial impediu leituras claras no espectrômetro, não sendo possível confirmar essa variação quantitativamente.



Conclusões

Os resultados obtidos permitiram atender aos objetivos propostos, avaliando comparativamente os três métodos de síntese do criptomelano. Quanto ao estudo das propriedades catalíticas, o método de refluxo demonstrou maior compatibilidade com os picos característicos da fase criptomelano por DRX. Já o método hidrotérmico, apesar de não exibir os ângulos característicos esperados, apresentou perfil de difração semelhante ao do refluxo, sugerindo potencial evolução estrutural para a fase desejada. Em relação à fabricação da membrana com incorporação de nanotubos de carbono, os métodos refluxo e hidrotérmico resultaram em materiais fisicamente mais resistentes, especialmente com nanotubos, enquanto o método seco gerou material quebradiço; além disso, o hidrotérmico com nanotubos apresentou melhor desempenho catalítico na degradação do corante Vermelho Hb-Rg e maior rendimento, sugerindo indícios do potencial dessa incorporação, ainda em investigação. Quanto à capacidade de adsorção, observou-se redução na concentração do corante mesmo na ausência de peróxido de hidrogênio, indicando potencial adsorptivo adicional do criptomelano. A avaliação da reutilização da membrana será aprofundada nas próximas etapas. Por outro lado, a baixa concentração dos corantes limitou a leitura espectrofotométrica de Navy Blue E-BF e Yellow E-Br, impossibilitando análise quantitativa completa. Dessa forma, os próximos testes serão conduzidos em concentrações mais elevadas, a fim de permitir uma análise mais precisa e abrangente do desempenho catalítico frente aos diferentes corantes. Como etapas futuras, estão previstas a aplicação da Metodologia de Superfície de Resposta, caracterização complementar por MEV e porosimetria, e aplicação em efluentes têxteis reais, com atenção ao tratamento adequado dos resíduos gerados ao longo dos experimentos, em consonância com os princípios de sustentabilidade que fundamentam este trabalho.



Referências

BUENO, Franciene et al. Aplicação do processo foto-fenton na degradação do corante reactive black 5. *In: VII CONGRESSO BRASILEIRO DE GESTÃO AMBIENTAL*, 2016, Campina Grande, PB. **Anais eletrônicos [...]**. Bauru: IBEAS, 2016. Disponível em: <https://www.ibeas.org.br/congresso/Trabalhos2016/II-019.pdf>. Acesso em: 03 abr. 2026.

DING, Yun-shuang et al. Synthesis and Catalytic Activity of Cryptomelane-Type Manganese Dioxide Nanomaterials Produced by a Novel Solvent-Free Method. **Chemistry of Materials**, [s.l.], v.17 , n.21 , p.5382 - 5389, 2005.

GOMES, Analice Andretti et al. Eficiência de bactérias na biorremediação de corantes azóicos em efluentes têxteis. **REMUNOM**, v. 19, n. 3, p. 1-19, 2025. Disponível em: <https://remunom.ojsbr.com/multidisciplinar/article/view/4719/4524>. Acesso em: 02 abr. 2026.

GONÇALVES, Ariadne Batista. **Degradação de corantes têxteis por bactérias isoladas do ambiente**. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2022. Disponível em: <https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/29496/1/degradacaocorantesbacteriasambiente.pdf>. Acesso em: 12 abr. 2026.

LIU, Yong; WANG, Jianlong. Multivalent metal catalysts in Fenton/Fenton-like oxidation system: A critical review. **Chemical Engineering Journal**, v. 466, p. 143147, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143147>. Acesso em: 25 jul. 2026.

MIREA, Radu. Revisiting Fenton Chemistry: From Classical Systems to Advanced Materials Design, Mechanisms, and Future Directions in Wastewater Treatment. **Catalysts**, v. 16, n. 5, p. 431, 2026. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/catal16050431>. Acesso em: 25 jul. 2026.

PAQUINI, Lucas Destefani. **Remoção do corante preto reativo 5 em solução aquosa por adsorção e/ou oxidação eletroquímica**. 2025. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Espírito Santo, 2025. Disponível em: <https://repositorio.ufes.br/items/272fdc05-8b04-4e03-a8fa-804b5b10ac0c>. Acesso em: 03 abr. 2026.

SOUZA, Ana Caroline Nascimento. **Análise de água e efluente de uma indústria têxtil**. 2025. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2025. Disponível em: <https://repositorio.ufc.br/handle/riufc/82977>. Acesso em: 02 abr. 2026.

WENG, Zhenting et al. A new insight into the generation of hydrogen peroxide from carmine degradation by cryptomelane as a catalyst, oxidant, and adsorbent. **Journal of Molecular Liquids**, v. 382, p. 121912, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121912>. Acesso em: 25 jul. 2026.

YU, Changlin et al. Fabrication, characterization of $\square$ -MnO₂ microrod catalysts and their performance in rapid degradation of dyes of high concentration. **Elsevier**, 2013. Disponível em: <https://sci-hub.hlgczx.com/10.1016/j.cattod.2013.11.029>. Acesso em: 03 abr. 2026