

**MARCIANO FABIANO DE ALMEIDA**

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO-FOTODEGRADAÇÃO  
COM ESFERAS DE TiO<sub>2</sub>-QUITOSANA PARA O TRATAMENTO DE  
EFLUENTES DE INDÚSTRIA TÊXTIL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

**VIÇOSA  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2011**

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e  
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

A447a  
2011

Almeida, Marciano Fabiano de, 1980-

Avaliação do processo de adsorção-fotodegradação com esferas de TiO<sub>2</sub>-quitosana para o tratamento de efluentes de indústria têxtil / Marciano Fabiano de Almeida. – Viçosa, MG, 2011.

xviii, 94f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Orientador: Carlos Roberto Bellato.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 82-94

1. Dióxido de titânio. 2. Quitosana. 3. Indústria têxtil.  
4. Corantes. 5. Efluentes. I. Universidade Federal de Viçosa.  
II. Título.

CDD 22. ed. 628.35

**MARCIANO FABIANO DE ALMEIDA**

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO-FOTODEGRADAÇÃO  
COM ESFERAS DE TiO<sub>2</sub>-QUITOSANA PARA O TRATAMENTO DE  
EFLUENTES DE INDÚSTRIA TÊXTIL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 7 de Julho de 2011.

---

Prof. Reinaldo Francisco Teófilo

---

Prof<sup>a</sup>. Gilmare Antônia da Silva

---

Prof. César Reis  
(Coorientador)

---

Prof<sup>a</sup>. Ann Honor Munteer  
(Coorientadora)

---

Prof. Carlos Roberto Bellato  
(Orientador)

“Somos feitos da mesma matéria dos nossos sonhos”

William Shakespeare

*Dedico este trabalho a  
minha mãe, Eulália e minha tia  
Francisca, por todo amor,  
incentivo e apoio em todos os  
momentos de minha vida.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida, e principalmente pela força e coragem na superação dos momentos difíceis;

A Universidade Federal de Viçosa, pela oportunidade oferecida para a realização deste trabalho;

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos;

A minha família, em especial minha tia Graça pela torcida constante, ao meu irmão Márcio e minhas sobrinhas Regina e Maria Eduarda;

Ao Professor Carlos Roberto Bellato pela orientação, amizade e paciência;

Aos meus co-orientadores: Ann Honor Mountee e César Reis que gentilmente cedeu os corantes para a realização deste trabalho;

Aos membros da banca: Reinaldo Francisco Teófilo e Gilmare Antônia da Silva;

Aos amigos de laboratório, Jaderson e Luiz Philip pela dedicação e auxílio para a concretização deste meu sonho; ao Thiago e o Zé Neto pela torcida constante; a Kênia e o Lucas pela boa vontade em sempre me ajudar. Em especial ao Iterlandes, por ter feito do meu sonho um pouco do dele.

A Simone Duarte, pela dedicação em sempre me socorrer quando mais necessitava;

A Lucinha, Rui, Jorge e Onesina e o Ricardo Natalino por sempre estarem dispostos a me auxiliarem;

A Simone Morais, minha irmã de coração. É muito bom saber que você existe;

Ao Ricardo, pela força, amizade, companheirismo e lealdade. Sem tudo isso, a caminhada seria muito mais difícil;

Ao José Carlos (Jr), mesmo na distância física, um ombro amigo; ao Leo, pelas inúmeras risadas nas altas horas da madrugada, além das orações;

A todos que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho e não foram mencionados, o meu muito OBRIGADO!

## **BIOGRAFIA**

Marciano Fabiano de Almeida, filho de Eulália Maria Fabiano de Almeida e Ismael de Almeida, nasceu em Belo Horizonte, Minas Gerais, em 30 de Janeiro de 1980.

Em maio de 2002 iniciou o Curso de Licenciatura e Bacharelado em Química na Universidade Federal de Viçosa, diplomando-se em março de 2007.

Em agosto de 2009 ingressou no programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração Química Analítica, em nível de mestrado, na Universidade Federal de Viçosa, MG, submetendo-se à defesa de dissertação em Julho de 2011.

## SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS .....	ix
LISTA DE FIGURAS .....	x
LISTA DE TABELAS .....	xiv
RESUMO .....	xv
ABSTRACT .....	xvii
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Indústrias têxteis e o processo de produção têxtil .....	4
2.1.1 Descrição do processo têxtil.....	5
2.2 Corantes têxteis .....	12
2.2.1 Fixação dos corantes ao substrato têxtil .....	13
2.2.2 Composição química e classificação .....	15
2.2.3 O corante direct red 80 (DR80).....	17
2.2.4 O corante reactive blue 21 (RB21).....	18
2.2.5 Aspectos toxicológicos .....	19
2.3 Legislação referente ao lançamento de efluentes líquidos.....	20
2.4 Métodos analíticos para determinação da cor .....	22
2.5 Processos de tratamento de efluentes convencionais .....	23
2.5.1 Os tratamentos físicos e físico-químicos.....	23
2.5.2 Tratamentos biológicos .....	25
2.6 Processos Oxidativos Avançados (POA's).....	26
2.6.1 Sistema heterogêneo.....	29
2.6.1.1 TiO <sub>2</sub> / UV.....	29
2.6.1.2 O dióxido de titânio (TiO <sub>2</sub> ) .....	32
2.7 Processos combinados.....	35
2.8 Quitosana.....	36
3. OBJETIVOS .....	40
3.1 Objetivo geral .....	40
3.2 Objetivos específicos .....	40
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
4.1 Preparo de soluções .....	41
4.2 Coleta e preservação do efluente .....	41
4.3 Caracterização do efluente .....	42
4.3.1 Espectroscopia na região UV/Vis .....	42

4.3.2	Determinação de parâmetros físico-químicos .....	42
4.4	Caracterização dos corantes .....	44
4.4.1	Espectrofotometria na região do visível.....	44
4.4.2	Espectrofotometria de infravermelho .....	45
4.5	Caracterização das esferas de QTS-TiO <sub>2</sub> -R .....	45
4.5.1	Difração de raios X.....	45
4.5.2	Determinação do ponto de carga zero (pcz).....	45
4.5.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	46
4.6	Preparação da esfera de QTS-TiO <sub>2</sub> -R .....	46
4.6.1	Estudo da concentração ideal de NaOH .....	47
4.7	Construção e funcionamento da câmara fotooxidativa .....	47
4.8	Fotooxidação e adsorção de corantes .....	48
4.8.1	Efeito da proporção de TiO <sub>2</sub> em quitosana na fotooxidação e adsorção de corantes DR80 e RB21 .....	48
4.8.2	Dependência do pH na adsorção e oxidação dos corantes.....	49
4.8.3	Efeito da radiação no processo de adsorção e fotooxidação dos corantes .....	49
4.8.4	Efeito da quantidade de esferas na remoção de corantes.....	49
4.8.5	Cinética de fotooxidação/adsorção do corante pelas esferas de quitosana-TiO <sub>2</sub> -reticulada .....	50
4.8.6	Estudo de reutilização das esferas de quitosana-TiO <sub>2</sub> -reticulada.	50
4.9	Emprego do processo de fotooxidação/adsorção em efluente de indústria têxtil coletado após tratamento biológico e fortificado com corante .....	50
4.9.1	Cinética fotodegradação/adsorção de corante no efluente de indústria têxtil .....	51
4.9.2	Efeito da concentração, pH e do tempo de fotooxidação/adsorção de efluente têxtil fortificado com corantes .....	51
4.9.3	Efeito do tempo de radiação no processo de fotooxidação/adsorção .....	52
4.9.4	Efeito da adsorção na remoção de corantes .....	52
4.9.5	Estudo de reutilização das esferas de QTS-TiO <sub>2</sub> -R .....	52
4.9.6	Estudo da DQO antes e após o uso das esferas de quitosana- TiO <sub>2</sub> -reticulada .....	53
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
5.1	Estudo da melhor concentração de NaOH.....	54
5.2	Caracterização das esferas de QTS-TiO <sub>2</sub> -R .....	55
5.2.1	Espectros de infravermelho para amostras de QTS, TiO <sub>2</sub> , QTS- TiO <sub>2</sub> , QTS-TiO <sub>2</sub> -R e QTS-R.....	55
5.2.2	Difração de Raios-X.....	57

5.2.3	Determinação do ponto de carga zero (pcz).....	58
5.2.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	59
5.3	Efluente Têxtil.....	60
5.3.1	Determinação dos parâmetros físico-químicos .....	60
5.4	Os corantes DR80 e RB21 .....	61
5.4.1	Espectrofotometria na região do visível.....	61
5.4.2	Espectroscopia no infravermelho .....	62
5.4.3	Procedimentos de fotooxidação/adsorção .....	63
5.5	Aplicação das esferas de QTS-TiO <sub>2</sub> -R na degradação de uma amostra real de efluente de indústria têxtil fortificado com corante DR80 e RB21 ..	72
5.5.1	Cinética fotodegradação/adsorção.....	72
5.5.2	Efeito da concentração, pH e do tempo de fotooxidação/adsorção no tratamento de efluente têxtil fortificado .....	74
5.5.3	Efeito do tempo de radiação no processo fotooxidativo avançado	76
5.5.4	Estudo de reutilização das esferas de QTS-TiO <sub>2</sub> -R .....	77
5.5.5	Estudo da DQO antes e após o uso das esferas de QTS-TiO <sub>2</sub> -R	78
6.	CONCLUSÕES .....	80
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	82

## LISTA DE ABREVIATURAS

**ABIT** – Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção

**ADMI** – Instituto Americano de Manufatores de Corantes

**APHA** – American Public Health Association

**Abs** – Absorbância

**CONAMA** – Conselho Nacional de Meio Ambiente

**DQO** – Demanda Química de Oxigênio

**DR80** – Direct red 80

**RB21** – Reactive blue 21

**ET** – Efluente Tratado

**IV** – Espectroscopia de infravermelho

**MEV** – Microscopia eletrônica de varredura

**nm** – nanômetro

**$\cdot$ OH** – Radical hidroxila

**pcz** – Ponto de carga zero

**pH** – Potencial hidrogeniônico

**POA'S** – Processos Oxidativos Avançados

**POPS** – Poluentes orgânicos persistentes

**QTS** – Quitosana

**QTS-R** – Quitosana-Reticulada

**QTS-TiO<sub>2</sub>-R** – Quitosana-TiO<sub>2</sub>-Reticulada

**ST** – Sólidos Totais (mg L<sup>-1</sup>)

**UV** – Radiação ultravioleta

**UV-Vis** – Radiação visível

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b>	Representação das estruturas químicas dos principais grupos presentes em fibras têxteis naturais e sintéticas.....	5
<b>Figura 2.</b>	Fluxograma das etapas de beneficiamento na indústria têxtil....	6
<b>Figura 3.</b>	Ilustração da interação iônica entre o corante (D) e os sais de amônio da fibra de lã.....	13
<b>Figura 4.</b>	Representação esquemática da interação de hidrogênio entre o corante sulfonado e os grupos carbonila da fibra de lã.....	14
<b>Figura 5.</b>	Representação esquemática da interação covalente entre um corante contendo grupos reativos (triazina) e grupos hidroxila presentes na celulose da fibra de algodão.....	15
<b>Figura 6.</b>	Estrutura molecular do corante DR80.....	18
<b>Figura 7.</b>	Exemplo do processo de tintura de algodão com corante contendo o grupo sulfatoetilsufona como centro reativo da molécula.....	19
<b>Figura 8.</b>	Estrutura molecular do corante RB21.....	19
<b>Figura 9.</b>	Esquema representativo da partícula de um semiconductor BV: banda de valência; BC: banda de condução.....	30
<b>Figura 10.</b>	Estrutura química da quitosana.....	37
<b>Figura 11.</b>	Conversão da quitina em quitosana através da desacetilação...	37
<b>Figura 12.</b>	Reticulação da quitosana utilizando glutaraldeído.....	38
<b>Figura 13.</b>	Câmara fotooxidativa com banho termostaticado (30 °C) com agitação empregada na fotooxidação/adsorção.....	48
<b>Figura 14.</b>	Imagens dos materiais obtidos a partir de uma solução de quitosana-TiO <sub>2</sub> gotejada em soluções de NaOH nas seguintes concentrações: 0,1; 0,5; 1,0 e 2,0 mol L <sup>-1</sup> .....	54
<b>Figura 15.</b>	Espectros de infravermelho das amostras de (a) QTS, (b) QTS-R, (c) QTS-TiO <sub>2</sub> , (d) QTS-TiO <sub>2</sub> -R e (e) TiO <sub>2</sub> .....	56
<b>Figura 16.</b>	Difratogramas de Raios-X: (a) QTS, (b) QTS-R, (c) QTS-TiO <sub>2</sub> -R, (d) TiO <sub>2</sub> .....	58

<b>Figura 17.</b>	Ponto de carga zero (pcz) das esferas de QTS-TiO <sub>2</sub> -R. Condições experimentais: 1,0000 g das esferas, 50 mL da solução de KNO <sub>3</sub> à 0,01 mol L <sup>-1</sup> e 0,10 mol L <sup>-1</sup> , tempo de agitação 48 horas e temperatura de 25 °C.....	59
<b>Figura 18.</b>	Micrografias das esferas de (a) QTS-R (escala = 30 µm); (b) QTS-TiO <sub>2</sub> -R (escala = 200 µm); (c) QTS-R (escala = 10 µm) e (d) QTS-TiO <sub>2</sub> -R (escala = 200 µm).....	60
<b>Figura 19.</b>	Espectros de varreduras para os corantes (a) DR80 e (b) RB21.....	61
<b>Figura 20.</b>	Espectro de Infravermelho na faixa de 500-4000 cm <sup>-1</sup> do corante DR80.....	62
<b>Figura 21.</b>	Espectro de Infravermelho na faixa de 500-4000 cm <sup>-1</sup> do corante RB21.....	63
<b>Figura 22.</b>	Estudo da proporção de TiO <sub>2</sub> e quitosana na adsorção e fotooxidação do (a) DR80 e (b) RB21. Condições experimentais: temperatura de 30 °C; 50,0 mg de esferas; 10,0 mL da solução do corante à 50,0 mg L <sup>-1</sup> ; tempo de agitação de 26 horas; sob radiação UV.....	64
<b>Figura 23.</b>	Porcentagem de remoção do corante (a) DR80 e (b) RB21 com o estudo da variação do pH. Condições experimentais: temperatura de 30 °C; 50,0 mg de esferas; 10,0 mL da solução do corante à 50,0 mg L <sup>-1</sup> ; tempo de agitação de 26 horas; sob radiação UV.....	66
<b>Figura 24.</b>	Estudo do efeito da radiação na remoção do (a) DR80 e (b) RB21. Condições experimentais: temperatura de 30 °C, 50,0 mg de esferas, 10,0 mL de solução de corante à 50,0 mg.L <sup>-1</sup> ...	68
<b>Figura 25.</b>	Porcentagem de remoção do corante (a) DR80 e (b) RB21 pelas esferas de QTS-TiO <sub>2</sub> -R. Condições experimentais: temperatura de 30 °C; tempo da agitação de 26 horas; 10,0 mL de solução de corante à 50,0 mg L <sup>-1</sup> ; em pH = 7,0; sob radiação UV.....	69
<b>Figura 26.</b>	Porcentagem de remoção do corante (a) DR80 e (b) RB21 pela variação do tempo. Condições experimentais:	

	temperatura de 30 °C, 10,0 mL de solução de corante à 50,0 mg L <sup>-1</sup> ; em pH = 7,0; sob radiação UV.....	70
<b>Figura 27.</b>	Quantidade máxima removida dos corantes (a) DR80 e (b) RB21 pelas esferas de QTS-TiO <sub>2</sub> -R em diferentes ciclos de reutilização. Condições experimentais: temperatura de 30 °C; em pH = 7,0; 10,0 mL de solução de corante à 50,0 mg L <sup>-1</sup> ; tempo de agitação de 26 horas; 50,0 mg de esferas; sob radiação UV.....	71
<b>Figura 28.</b>	Porcentagem de remoção com a variação do tempo na fortificação do efluente têxtil tratado com os corantes (a) DR80 e (b) RB21. Condições experimentais: temperatura de 30 °C; em pH 7,0; 10,0 mL de solução de corante à 50,0 mg L <sup>-1</sup> ; tempo de agitação de 104 horas; 50,0 mg de esferas; sob radiação UV.....	73
<b>Figura 29.</b>	Efeito do tempo de radiação, pH e concentração na fotooxidação/adsorção em efluente têxtil tratado fortificado com RB21. Condições experimentais: (a) 1,0; (b) 10,0; (c) 25,0 e (d) 50,0 mg L <sup>-1</sup> de RB21; tempo de agitação de 91 horas; temperatura de 30 °C.....	74
<b>Figura 30.</b>	Efeito do tempo de radiação, pH e concentração na fotooxidação/adsorção em efluente têxtil tratado fortificado com DR80. Condições experimentais: (a) 1,0; (b) 10,0; (c) 25,0 e (d) 50,0 mg L <sup>-1</sup> de DR80; tempo de agitação de 91 horas; temperatura de 30 °C.....	75
<b>Figura 31.</b>	Estudo do efeito da radiação na remoção dos corantes: (a) DR80 e (b) RB21. Condições experimentais: temperatura de 30 °C; 10,0 mL de solução de corante à 50,0 mg L <sup>-1</sup> ; tempo de agitação de 91 horas; em pH = 7,0; 50 mg de esferas.....	77
<b>Figura 32.</b>	Quantidade máxima removida dos corantes (a) DR80 e (b) RB21 pelas esferas de QTS-TiO <sub>2</sub> -R em diferentes ciclos de reutilização. Condições experimentais: temperatura de 30 °C; em pH = 7,0; 10,0 mL de solução de corante (efluente fortificado) à 50,0 mg L <sup>-1</sup> ; tempo de agitação de 91 horas; 50,0	

mg de esferas; sob radiação UV.....78

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b>	Percentagens de corantes não fixados as fibras descarregados no efluente.....	11
<b>Tabela 2.</b>	Poder oxidante de algumas espécies.....	28
<b>Tabela 3.</b>	Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.....	29
<b>Tabela 4.</b>	Proporções diferentes de $TiO_2$ em relação a massa de quitosana para o preparo das esferas de QTS- $TiO_2$ -R.....	46
<b>Tabela 5.</b>	Parâmetros físico-químicos determinados para o efluente têxtil.	61
<b>Tabela 6.</b>	Avaliação da demanda química de oxigênio antes e após o uso das esferas de QTS- $TiO_2$ -R em pH 7.....	79

## RESUMO

ALMEIDA, Marciano Fabiano, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, Julho de 2011. **Avaliação do processo de adsorção-fotodegradação com esferas de TiO<sub>2</sub>-quitosana para o tratamento de efluentes de indústria têxtil.** Orientador: Carlos Roberto Bellato, Coorientadores: César Reis e Ann Honor Munteer.

De maneira geral, as indústrias têxteis apresentam um elevado potencial poluente. As principais razões para essa poluição são a geração de elevados volumes de resíduos líquidos contendo alta carga orgânica e forte coloração derivada dos corantes. Entretanto, estes efluentes têxteis são possíveis de serem tratados por rotinas convencionais que envolvem processos físicos, químicos e biológicos onde os substratos são removidos por simples adsorção. O caráter não destrutivo desta sequência de procedimentos representa um sério problema no setor, incentivando a criação de processos destrutivos de maior eficiência. O objetivo deste trabalho é aplicar no tratamento de efluentes de indústrias têxteis o TiO<sub>2</sub>, amplamente utilizado como fotocatalizador na degradação de compostos orgânicos em águas e efluentes, associado com a quitosana, um biopolímero amplamente utilizado em tratamentos de águas devido ao seu alto poder de adsorção. Desta forma, foram preparadas esferas de quitosana-TiO<sub>2</sub>-reticulada (QTS-TiO<sub>2</sub>-R) visando a sua aplicação na descoloração de corantes têxteis em meio aquoso e na descoloração dos corantes em efluentes têxteis tratados fortificados. Os corantes selecionados para estudos foram o direct red 80 (DR80) e reactive blue 21 (RB21). Em meio aquoso, as esferas apresentaram alta capacidade de descoloração das soluções dos corantes direct red 80 e reactive blue 21 chegando a cerca de 100%, num tempo de 26 horas em pH 7. As esferas apresentaram uma baixa capacidade de adsorção, sendo o efeito principal na remoção dos corantes a fotodegradação. A descoloração do corante DR80 em solução de efluente de indústria têxtil tratado apresentou uma porcentagem de remoção de cerca de 50%, enquanto para o RB21 esta descoloração ficou em cerca de 90%, no tempo de 91 horas em pH 7. Foi avaliada a reutilização das esferas por 5 vezes consecutivas, onde se observou após o quinto ciclo uma

diminuição de sua eficiência foto-oxidativa de cerca de 7,1% para o DR80 e de 15,1% para o RB21 em efluente de indústrias têxteis tratado fortificados com  $50 \text{ mg L}^{-1}$  destes corantes. As esferas apresentaram eficiente capacidade de descoloração das soluções dos corantes DR80 e RB21 até o 5 ciclo de reutilização. Desta forma, as esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R podem ser incluídas como novos adsorventes-fotooxidativos, mostrando excelente desempenho na fotodegradação de corantes, podendo ser utilizadas como uma nova tecnologia de remoção aplicada ao polimento de efluentes industriais. Além das características favoráveis, são interessantes do ponto de vista econômico, já que utilizam material natural, não tóxico, reagentes de baixo custo, de fácil disponibilidade e preparação.

## ABSTRACT

ALMEIDA, Marciano Fabiano, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa. July, 2011. **Evaluation of the adsorption-photodegradation with chitosan-TiO<sub>2</sub> beads for the treatment of effluents of textile industry.** Adviser: Carlos Roberto Bellato. Co-Advisers: César Reis and Ann Honor Munteer.

Overall, textile industries have high pollution potential. The main reasons for this pollution are the production of high volumes of liquid waste containing high organic load and the strong coloring derived from the colorants. However, these textile effluents are likely to be treated by conventional routines that involve physical, chemical and biological processes in which substrates are removed by simple adsorption. The nondestructive nature of this sequence of procedures represents a serious problem in the sector, encouraging the creation of destructive processes of greater efficiency. The aim of this study is to apply in the treatment of effluents from textile industries the TiO<sub>2</sub>, widely used as a photocatalyst in the degradation of organic compounds in water and wastewater, associated with chitosan, a biopolymer widely used in water treatment due to its high adsorption power. Thus, beads of chitosan-TiO<sub>2</sub>-reticulate (CTS-TiO<sub>2</sub>-R) were prepared aiming at its application in the discoloration of textile colorants in aqueous medium and the discoloration of pigments in treated fortified textile effluents. The colorants selected for study were the direct red 80 (DR80) and the reactive blue 21 (RB21). In water, the spheres presented high capacity of discoloration of these colorants solutions, reaching nearly 100% in a period of 26 hours at pH 7. The beads had low adsorption capacity, being the photodegradation the main effect in the removal of colorants. The discoloration of the colorant DR80 in a solution of textile industry treated effluent showed a removal percentage of about 50%, while for the RB21 this discoloration was around 90% in a period of 91 hours at pH 7. We evaluated the reuse of the beads for 5 consecutive times, when it was observed that after the fifth cycle there was a decrease of its photo-oxidative efficiency of about 7.1% for the DR80 and 15.1% for the RB21 in textile industry treated effluent, fortified with 50 mg L<sup>-1</sup> of these colorants. The beads showed efficient discoloration capacity of the colorants DR80 and

RB21 solutions until the 5<sup>th</sup> cycle of reuse. Therefore, the beads of CTS-TiO<sub>2</sub>-R can be included as new photo-oxidative-adsorbents, showing excellent performance on the photodegradation of colorants, making its use possible as a new removal technology applied to the buffering of industrial effluents. In addition to the favorable characteristics, this is interesting from an economic perspective, since they use non toxic and natural material, and also low cost reactants, which are easy to be found and prepared.

## 1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e frequentes, devido ao crescimento populacional e o aumento da atividade industrial (BARRETO, 2011). Entre as várias fontes de contaminação ambiental, os processos industriais contribuem de maneira significativa devido ao grande volume de efluentes gerados com elevada carga poluente. Neste contexto, ocupam lugar de destaque as indústrias têxteis, configurando entre as mais importantes do setor industrial brasileiro (SOUZA, 2009).

O grande problema do impacto ambiental relacionado a estas indústrias consiste no elevado consumo de água, sendo necessários de 200 a 400 litros para a produção de um quilo de tecido acabado (SILVA, 2006; MARCUCCI et al., 2001). Processo essencial à indústria têxtil, o tingimento de fibras e tecidos provoca um problema ambiental. As indústrias de tingimento consomem aproximadamente  $7 \times 10^5$  ton/ano de corantes e pigmentos no mundo, sendo o Brasil responsável por 2,6% dessa demanda (ZANONI & CARNEIRO, 2001).

Pelo menos 20% dos corantes têxteis consumidos no país são descartados em efluentes que, se não tratados adequadamente, podem provocar danos graves ao ecossistema e à saúde da população. Considerando-se ainda que mais de 50% da produção mundial de corantes orgânicos sejam provenientes das indústrias têxteis, significa que se o tratamento não for adequado pode alterar o ecossistema, diminuindo a transparência da água e a penetração da radiação solar e, conseqüentemente, a atividade fotossintética e a solubilidade dos gases (ZANONI & CARNEIRO, 2001). Há grande demanda interna respectivamente por corantes diretos e reativos resultantes da grande produção de couros e algodão no país (GUARANTINI & ZANONI, 2000).

Nos últimos anos, as exigências em relação às leis ambientais aumentaram em todo o planeta, principalmente em razão da conscientização em relação aos riscos ecológicos associados à poluição ambiental. O que se tem observado que as leis têm se tornado cada vez mais restritivas, exigindo

desta forma, o desenvolvimento e o aprimoramento de tecnologias orientadas ao tratamento de efluentes.

De maneira geral, os efluentes têxteis são tratados por sistemas que envolvem processos físicos, químicos e biológicos; este último, representado principalmente por sistemas de lodo ativado. Embora sistemas deste tipo permitam a remediação praticamente completa dos efluentes têxteis, grande parte dos substratos é removida por simples adsorção, em razão da elevada capacidade de adsorção da biomassa. O caráter não destrutivo desta sequencia de procedimentos representa um sério problema no setor, incentivando a criação de processos destrutivos de maior eficiência.

Nos últimos anos, inúmeros trabalhos têm demonstrado a elevada eficiência de degradação dos processos oxidativos avançados frente a inúmeros substratos recalcitrantes, incluindo efluentes têxteis. O processo, fundamentado na geração do radical hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ) fortemente oxidante, permite a rápida degradação de uma grande variedade de compostos orgânicos, muitas vezes permitindo a sua completa mineralização (LEGRINE *et al*, 1993). O  $\text{TiO}_2$  é o fotocatalisador mais ativo e vem sendo muito utilizado na degradação de compostos orgânicos presentes em água e efluentes.

Um dos grandes desafios na utilização do  $\text{TiO}_2$  em suspensão no tratamento fotocatalítico de efluentes é a sua recuperação após as reações, por ser um pó muito fino. A imobilização do  $\text{TiO}_2$  em um substrato adequado, é uma forma de superar este problema, uma vez que a separação de nanopartículas a partir do meio reacional é difícil e trabalhoso. Desta forma, a imobilização oferecerá uma facilidade de recuperação e reutilização.

A escolha dos melhores suportes não é uma tarefa trivial, pois ele deve ser resistente a ambientes oxidantes, transparente à radiação UV, e contribuir para o contato entre o poluente e o fotocatalisador, que deve estar aderido fortemente na superfície do suporte. Vários materiais inorgânicos já foram utilizados como suportes, tais como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , pérolas de vidro e carvão ativado. Recentemente, tem-se reportado a imobilização do  $\text{TiO}_2$  em polímeros orgânicos naturais, ou biopolímeros, como alginato e a quitosana na forma de filmes ou esferas, bem como a sua aplicação em fotocatalise.

A quitosana é um biopolímero obtido partir da quitina, além de ser biodegradável, e não tóxica. Tem sido amplamente usada em tratamento de águas, entre outras aplicações, devido a seu alto poder de adsorção. Esferas de quitosana têm sido utilizadas em biotecnologia e como suporte para catalisadores metálicos.

Neste contexto, o presente trabalho visa avaliar a aplicação do  $\text{TiO}_2$  utilizado na fotocatalise na forma de esferas, orientados ao tratamento de efluentes têxteis para remoção de corantes, visando complementar sistemas de tratamento já instalados. Devido a todas as propriedades atrativas da quitosana e as eficientes propriedades fotocatalíticas do  $\text{TiO}_2$ , a junção desses dois materiais se torna promissora para uso em fotocatalise heterogênea.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Indústrias têxteis e o processo de produção têxtil

O caráter industrial das atividades têxteis ocorreu no Brasil somente após a proclamação da independência em 1822. Inicialmente, mesmo apresentando aspectos meramente artesanais, já se previa a evolução econômica desta atividade, a qual estava ligada diretamente as culturas de fibras naturais como o algodão, a juta, a lã, o linho, a seda, o sisal, entre outros (COELHO, 1996).

Nos dias atuais, o Brasil exerce um papel importante no cenário mundial com relação à produção de artigos têxteis; no que se refere aos tecidos de malha é o 2º maior produtor, 5º em confeccionados e 6º na produção de fios, segundo informações fornecidas pelos países membros da Internacional *Textile Manufacturers Federation* (HASSEMER, 2006; SILVEIRA NETA, 2009).

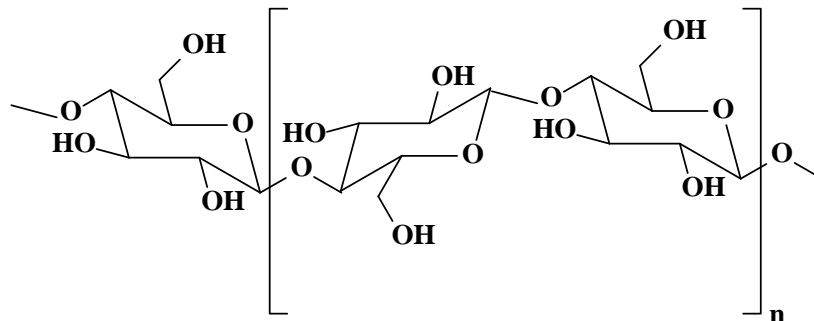
Dados do ano de 2010 atualizados em 2011 pela ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção – relatam o faturamento da cadeia têxtil e de confecção estimado em US\$ 52 bilhões (faturamento em 2009 de US\$ 47 bilhões), sendo responsável por cerca de 3,5% do produto interno bruto total brasileiro, ocupando o posto de quinto maior produtor têxtil do mundo. Este faturamento é referente à cerca de 30 mil empresas no país e 1,7 milhões de empregos. Nesse quadro, Minas Gerais ocupa a 3ª posição no ranking nacional do PIB têxtil, com 11,74% de participação (ADECE, 2010), ficando atrás somente de Santa Catarina e São Paulo, principais polos de indústrias têxteis do Brasil (HASSEMER & SENS, 2002).

As fibras naturais ou sintéticas são as principais matérias primas do setor. Dentre as fibras naturais figuram: algodão, lã, linho, entre outros. Por outro lado, as fibras artificiais e sintéticas são fabricadas a partir de produtos naturais de composição macromolecular (animal/vegetal) como a viscose, o acetato de celulose, dentre outros. A Figura 1 apresenta a estrutura química de algumas fibras têxteis de importância comercial.

Mesmo depois da inserção das fibras sintéticas, o algodão ainda continuou a ser a fibra mais beneficiada e industrializada (MARTINS, 1997). O consumo anual de fibras têxteis no Brasil é de 8 quilos por habitante, sendo

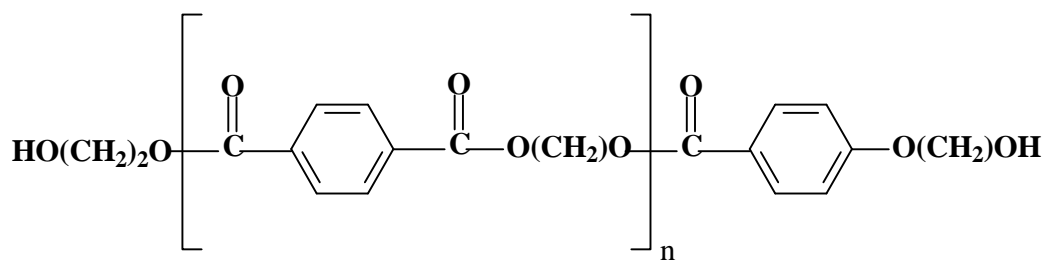
que, para 2020, existe uma projeção de consumo de aproximadamente 9 quilos de fibras por habitante/ano (TOLEDO, 2003).

### Exemplo de fibras naturais

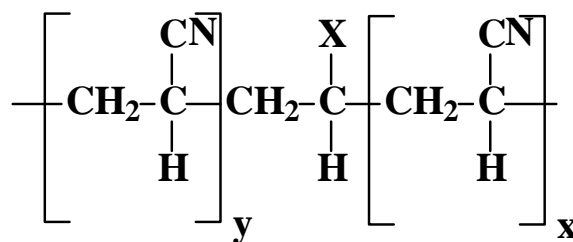


Celulose (algodão, linho)

### Exemplo de fibras sintéticas



Poliéster



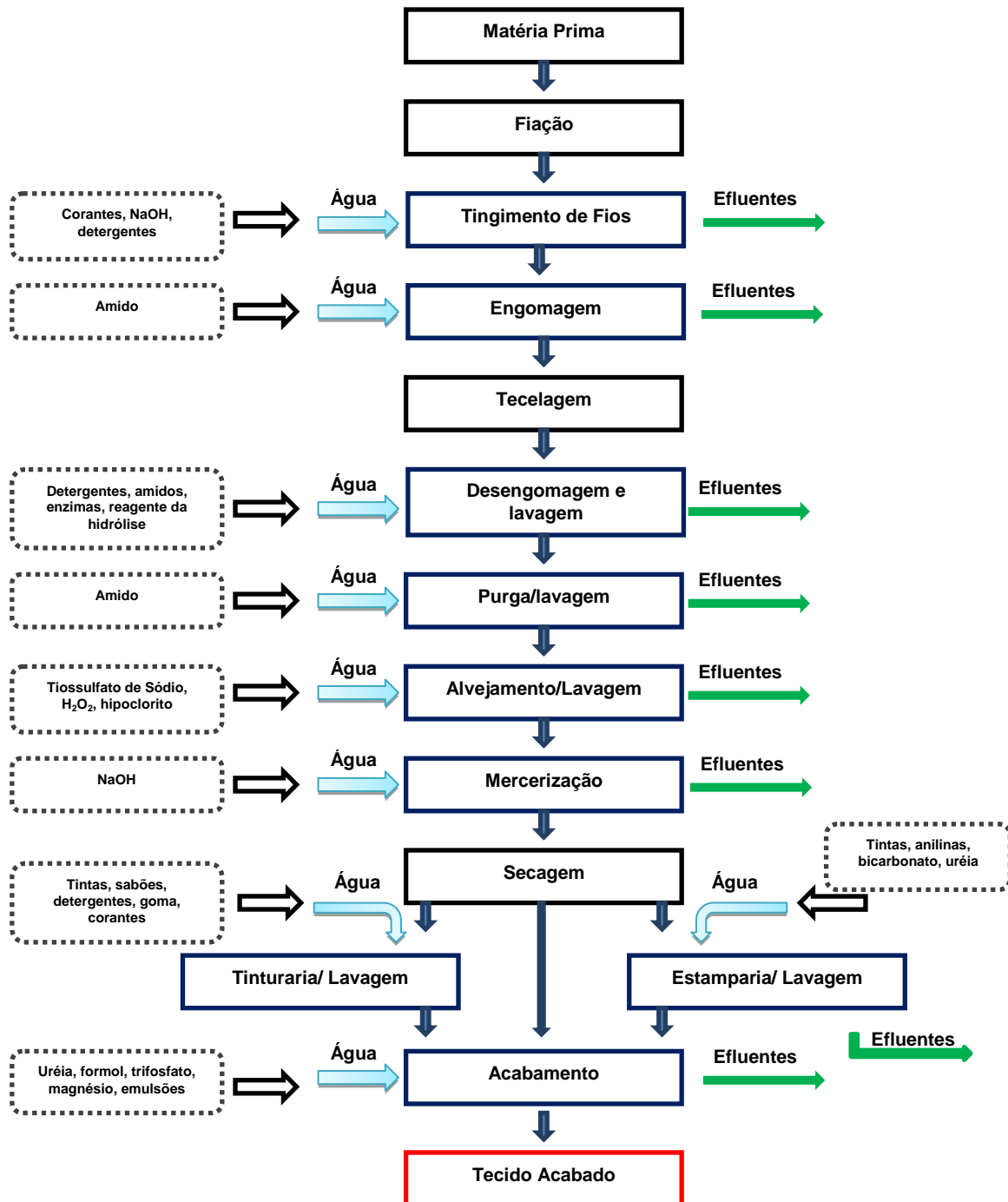
Acrílicos

Fonte: SOUZA, 2009

**Figura 1** - Representação das estruturas químicas dos principais grupos presentes em fibras têxteis naturais e sintéticas.

#### 2.1.1 Descrição do processo têxtil

Inúmeras são as etapas responsáveis pela geração de efluentes durante todo o processo fabril têxtil. A Figura 2 apresenta um fluxograma das etapas deste processo e os despejos gerados em cada fase do processamento.



Fonte: LOPES, 1999

**Figura 2** - Fluxograma das etapas de beneficiamento na indústria têxtil.

### ➤ Fiação

O processamento têxtil se inicia com a fiação das fibras que são recebidas na forma de fardos (BELTRAME, 2000). As fibras de algodão são processadas em máquinas especiais denominadas filatórios. O fio é

enrolado em rolos (urdume) ou cones (trama), para depois seguir para o tingimento ou tecelagem. Nesta etapa não há geração de efluentes líquidos, pois todas as operações ocorrem a seco (MELO, 2005; OLIVEIRA, 2006).

➤ **Engomagem**

O processo de engomagem consiste na impregnação e revestimento dos fios crus ou tintos por substâncias adesivas que formarão um filme sobre toda a superfície do fio. Estas substâncias são chamadas de gomas, sendo as mais utilizadas as gomas de fécula de mandioca e as sintéticas, a base de poliacrilato, carboximetilcelulose e álcool polivinílico (PVA). Este processo tem como objetivo aumentar a resistência mecânica do fio, para que ele possa resistir aos esforços nos teares e resultar em um tecido mais incorporado na etapa de confecção (OLIVEIRA, 2006).

➤ **Tecelagem**

Os fios são transformados em tecidos nos teares; o processo é realizado a seco não havendo produção de efluentes líquidos (MELO, 2005).

➤ **Beneficiamento têxtil**

O beneficiamento têxtil consiste em processos químicos e mecânicos, que modificam as características do tecido; este passará a ser branco, tinto, estampado ou até mesmo pronto para tingir. É nesta etapa que se tem a maior quantidade de efluentes (PEREIRA, 2007).

As etapas de beneficiamento podem ser divididas em pré-tratamento, tinturaria, estamparia e acabamento final (BELTRAME, 2000).

➤ **Pré-tratamento**

Os tecidos passam por tratamentos para eliminar óleos, ceras, pigmentos, marcações e sujeiras adquiridas durante os processos de fiação

e tecelagem. Após essa etapa, o produto têxtil está limpo, brilhante, alvo e hidrofílico (IMMICH, 2006).

➤ **Chamuscagem**

É a queima de penugem do pano (fibrilas da superfície do tecido), obtida pela passagem do mesmo sobre chama direta (OLIVEIRA, 2006).

➤ **Desengomagem e lavagem**

A desengomagem é a remoção da goma aplicada ao tecido antes da tecelagem e depende totalmente da escolha da formulação de engomagem.

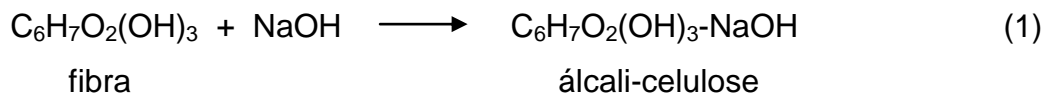
Se durante a engomagem foram usadas gomas a base de carboximetilcelulose, carboximetilamido ou álcool polivinílico (solúveis em água), neste caso os tecidos serão simplesmente lavados com tensoativos. Porém, se a goma aplicada tiver base de amido, esta será eliminada através da degradação por enzimas (amilase) ou por oxidação com peróxido (ALCANTATRA & DALTIM, 1996).

Durante a etapa de desengomagem, cerca de 50% de carga orgânica é eliminada gerando efluente têxtil (OLIVEIRA, 2006).

➤ **Mercerização**

A mercerização refere-se essencialmente aos tecidos 100% algodão, e consiste na aplicação de solução de hidróxido de sódio (soda cáustica) a frio (no máximo 18 °C), aos tecidos sob tensão. Após este tratamento, a solução de soda é removida das peças de algodão ainda sob tensão por meio de enxágues, porém devido à afinidade da soda com a celulose ela não é totalmente removida. Desta forma, se houver necessidade de que o tecido esteja neutro para a operação seguinte, deverá ocorrer a neutralização, normalmente com ácido acético ou clorídrico, seguida de enxágue para retirar o excesso deste ácido (IMMICH, 2006; BELTRAME, 2000).

A fibra de algodão combina-se com álcali formando o composto denominado álcali-celulose (Equação 1), porém quando a álcali-celulose entra em contato com a água de lavagem, o composto formado é decomposto originando celulose hidratada, diferindo da original nas características físicas e químicas (SALEM, 2000).



As peças de algodão adquirem com a mercerização um aspecto brilhante e tem um aumento de resistência e de afinidade para com os corantes, já que a fibra mercerizada requer menos corante para uma mesma intensidade de coloração do que a fibra não mercerizada (IMMICH, 2006; ALCÂNTARA & DALVIN, 1996).

#### ➤ **Purga (ou cozimento alcalino ou limpeza)**

A fibra de algodão é em média constituída por 90% de celulose e 10% de impurezas. Entre estas impurezas estão gorduras, ceras, pectinas e sais minerais, que concedem à fibra um caráter hidrofóbico e impedem as operações de beneficiamento (ARAÚJO & CASTRO, 1987).

A purga é um processo de limpeza do tecido, da malha ou fios capaz de remover as impurezas dos substratos têxteis com o óleo, ceras e gorduras oriundas da natureza da fibra ou do seu processo de fabricação. Normalmente, este processo consiste na fervura do tecido com tensoativos e hidróxido de sódio. O surfactante possui a função de promover emulsão e suspensão das impurezas não saponificáveis, e o álcali tem a função de saponificar os óleos naturais. Após o banho de purga, o tecido é submetido a lavagem a quente e a frio, a fim de que o álcali residual seja removido (IMMICH, 2006).

A purga torna a fibra mais absorvente, o que melhora a eficácia dos tratamentos subsequentes, com alvejamento e tingimento (IMMICH, 2006). Considerando que nos processos de tingimentos e estamparia as fibras interagem com a solução de corante é necessário, portanto, que o material

fibroso esteja limpo para assegurar a livre penetração dos corantes (ALCANTÁRA & DALTIM, 1996).

#### ➤ **Alvejamento**

É o tratamento do material têxtil com produtos químicos objetivando conferir-lhes brancura, preparando o substrato têxtil para tratamento subsequente com o tingimento ou estampagem. Com o processo de alvejamento elimina-se a coloração amarelada do material têxtil, possibilitando chegar ao branco total ou a tingimentos claros e limpos. Os alvejantes químicos mais comuns são o hipoclorito de sódio, o peróxido de hidrogênio e o clorito de sódio. A seleção do alvejante depende do tipo e do equipamento disponível (ANDRADE FILHO & SANTOS, 1987).

#### ➤ **Tingimento**

O tingimento consiste em um processo de tinturas de tecidos, variando sobre uma infinidade de cores, muitas vezes semelhantes, com pouca diversidade no tom, mas que exigem uma especificação toda própria para sua confecção. Esta etapa é a principal responsável pela intensa coloração dos resíduos gerados. As concentrações dos corantes presentes nos efluentes têxteis provenientes do tingimento e estamparia podem variar de 10,0 mg L<sup>-1</sup> a 25,0 mg L<sup>-1</sup>, dependendo do tipo de corante e processo utilizado (RAMOS, 2002).

Na Tabela 1 encontram-se alguns dos valores estimados para a percentagem de corantes não fixados à fibra, para os principais grupos de corantes que apresentam maiores perdas para o efluente.

#### ➤ **Estamparia**

O processo de estamparia pode ser o toque final para os produtos já confeccionados. A estamparia difere do tingimento por produzir nos materiais têxteis cores ou desenhos localizados. É uma das mais exigentes

técnicas têxteis e a que mais se aproxima da arte (BELTRAME, 2006; OLIVEIRA, 2006).

**Tabela 1** - Percentagens de corantes não fixados as fibra descarregados no efluente.

Classe de corante	Tipo de fibras	Perdas para o efluente (%)
Ácidos	Poliamida	5 - 20
Diretos	Celulose	5 - 30
Reativos	Celulose	10 - 50
Dispersos	Poliéster	0 - 10

Fonte: Adaptado de RAMOS, 2002

### ➤ Acabamento final

O acabamento visa conferir aos tecidos aspectos que atendam aos desejos do consumidor, além de garantir diversos tipos de resistência ao uso.

Segundo IMMICH (2006), o acabamento pode ser de dois tipos:

- I. Acabamento mecânico: envolve processos como chamuscagem, ciré, lixagem, felpagem, decatissagem, foulonagem, sanforização, etc;
- II. Acabamento químico: compreende processos como amaciamento, adição de produtos que conferem ao tecido repelência a água e outros capazes de evitar rugas.

Em seu conjunto, o potencial poluidor da indústria têxtil é considerado bastante elevado (BALCIUNAS, 1990; CERVANTES *et al.*, 2009). Especificamente, a tinturaria e o acabamento são considerados mais contaminantes do que a fiação e a tecelagem, em função de estarem constituídas por processos que são realizados em meio aquoso, o qual atua como suporte dos agentes químicos utilizados como insumos. Tais agentes químicos não são utilizados em sua totalidade, permanecendo como efluentes do processo (MORELL *et al.*, 1996). De acordo com informações de SILVA FILHO (1994), esse resíduo aquoso pode conter até 50% dos produtos químicos utilizados no beneficiamento, o que faz com que o seu tratamento seja essencial.

## 2.2 Corantes têxteis

Os corantes são substâncias químicas intensamente coloridas, que podem absorver luz visível nos comprimentos de onda entre 400 e 800 nm, cuja finalidade é conferir coloração a um determinado material. O uso de corantes pelo homem começou a milhares de anos, os quais utilizavam pigmentos obtidos de fontes naturais, para fazer gravuras rupestres nos interiores das cavernas, além de utilizá-los no tingimento de tecido, uma vez que existem relatos sobre tecidos coloridos encontrados em múmias egípcias de 2500 a.C. Ainda hoje, são empregados muitos corantes naturais utilizados na antiguidade, alguns exemplos são o índigo, alizarina e a hena.

É importante ressaltar que há diferenças conceituais entre corantes e pigmentos. Os pigmentos são partículas sólidas orgânicas ou inorgânicas, coloridas, brancas, pretas ou fluorescentes, que geralmente são insolúveis no meio ao qual são aplicados, se dispersando em substâncias auxiliares ou sobre os substratos, enquanto que os corantes são aplicados em diversas fibras, a partir de um líquido no qual é totalmente, ou pelo menos parcialmente solúvel, devendo possuir uma afinidade específica com a fibra a qual são ligados (GOMES, 2009).

Até a metade do século XIX, só existiam corantes naturais provenientes de vegetais, insetos, moluscos e minerais, cujas fórmulas de extração e aplicação eram guardadas secretamente. A grande revolução na obtenção desses compostos ocorreu quando o químico inglês William H. Perkin, em 1856, tentando sintetizar quinino descobriu o primeiro corante sintético, conhecido como mauvein (cor violeta), obtido acidentalmente pela oxidação de anilina com dicromato de potássio. Foi o primeiro passo para a produção de corantes orgânicos sintéticos em grande escala (KARKMAZ *et al.*, 2004). Os corantes sintéticos são extensivamente utilizados nas indústrias têxtil, gráfica, alimentícia, fotográfica, e como aditivos em derivados de petróleo (ARAMI *et al.*, 2005; CONCHON, 1995).

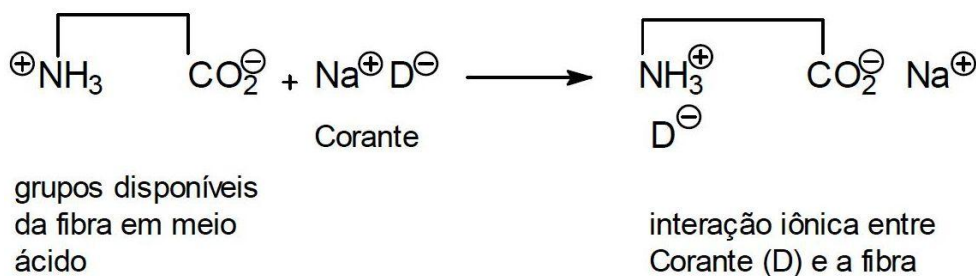
### 2.2.1 Fixação dos corantes ao substrato têxtil

Milhões de compostos químicos coloridos têm sido sintetizados nos últimos 100 anos, dos quais cerca de 10.000 são produzidos em escala industrial. Entretanto, estima-se que apenas aproximadamente 2000 tipos de corantes estão disponíveis para a indústria têxtil (GUARATINI & ZANONI, 2000). Essa diversidade é justificada, uma vez que cada tipo de fibra a ser colorida requer corantes com características próprias e bem definidas. Além disso, a fibra colorida deve atender a demanda do consumidor.

A estabilidade da molécula do corante está diretamente associada à força da ligação química entre os átomos presentes nos grupos cromóforos e nos auxocromos (HAO *et al.*, 2000). Por outro lado, os grupos auxocromos (em geral, grupos sulfônicos) tornam a molécula do corante solúvel em meio aquoso e aumentam a afinidade pelas fibras no processo de tingimento. Um dos aspectos mais importantes dos corantes é a sua durabilidade, ou sua propriedade de permanência sem alteração da cor, cuja propriedade é denominada de resistência ou solidez a luz.

A forma de fixação da molécula do corante às fibras geralmente é realizada em solução aquosa e pode envolver basicamente 4 tipos de interação (GUARATINI & ZANONI, 2000):

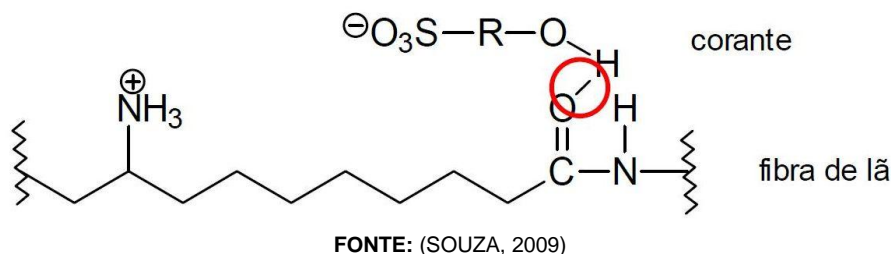
- I. **Interações Iônicas:** são tingimentos baseados em interações mútuas entre o centro positivo dos sais de amônio e carboxilatos presentes na fibra e a carga iônica da molécula do corante ou vice-versa (Figura 3). Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados no tingimento de fibras do tipo lã, seda e poliamida.



Fonte: SOUZA, 2009

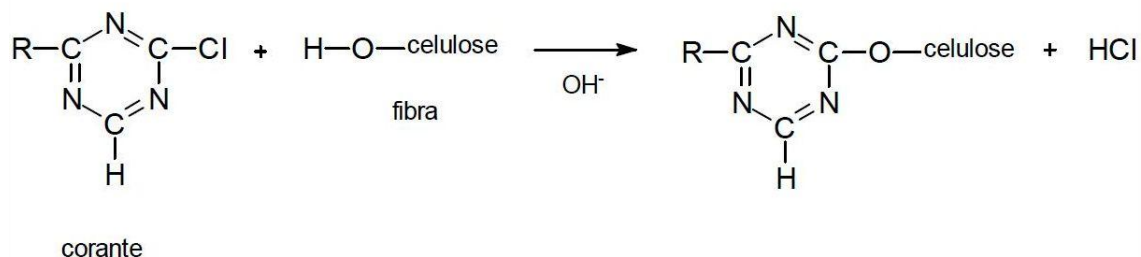
**Figura 3** - Ilustração da interação iônica entre o corante (D) e os sais de amônio da fibra de lã.

- II. **Interações de Van der Waals:** são tingimentos baseados na interação proveniente da aproximação máxima entre orbitais  $\pi$  do corante e da molécula da fibra, de tal modo que as moléculas do corante são “ancoradas” firmemente sobre a fibra por um processo de afinidade, sem formar uma ligação propriamente dita. Esta atração é especialmente efetiva quando a molécula do corante é linear e longa e pode, assim, se aproximar o máximo possível da molécula da fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados no tingimento da lã e poliéster com corantes que possuem alta afinidade.
- III. **Interações de Hidrogênio:** são tingimentos provenientes da ligação entre átomos de hidrogênio covalentemente ligados ao corante e pares de elétrons livres de átomos doadores em centros presentes na fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados no tingimento de lã, de seda e de fibras sintéticas como acetato de celulose (Figura 4).



**Figura 4** - Representação esquemática da interação de hidrogênio entre o corante sulfonado e os grupos carbonila da fibra de lã.

- IV. **Interações Covalentes:** são provenientes da formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante contendo um grupo reativo (grupo eletrofílico) e resíduo nucleofílicos da fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são o tingimento da fibra de algodão (Figura 5).



**Figura 5** - Representação esquemática da interação covalente entre um corante contendo grupos reativos (triazina) e grupos hidroxila presentes na celulose da fibra de algodão.

### 2.2.2 Composição química e classificação

Corantes e pigmentos são projetados para conferir cor a um material, e assim, sua estrutura molecular possui um ou mais grupos químicos responsáveis pela emissão de cor. Os corantes compreendem dois componentes principais: o grupo cromóforo, responsável pela cor que absorve luz, e o grupo funcional que permite a fixação nas fibras do tecido (SAUER, 2002). Este grupo funcional é chamado de auxocromo e além de permitir uma maior aderência ao tecido, confere ao corante solubilidade e pode intensificar a cor dos cromóforos. Os mais importantes grupos auxocromos são  $-NH_2$ ,  $-NR_2$ ,  $-NHR$ ,  $-COOH$ ,  $-SO_3H$ ,  $-OH$  e  $-OCH_3$  (ZILLE, 2005).

Os grupos cromóforos são átomos que controlam a cor do corante e são geralmente receptores de elétrons. Os mais importantes grupos cromóforos são  $-C=C-$ ,  $-C=N-$ ,  $-NR_2$ ,  $-C=O$ ,  $-N=N-$ ,  $-CH=$ ,  $-NO_2$  e  $-NO$  (ZILLE, 2005).

Os grupos cromóforos de corantes e pigmentos orgânicos normalmente possuem ligações duplas conjugadas a anéis aromáticos, com elétrons de valência de menor energia de excitação, o que permite a absorção de radiação de luz visível e ultravioleta de maior comprimento de onda. Ao absorver energia incidente, seja ela visível ou não, a molécula sofre uma transição eletrônica, com a promoção de elétrons do estado fundamental para um estado excitado. No caso de um corante absorver a luz visível, ele vai emitir o complemento da cor absorvida (ILHA, 2004 *apud* DUTRA, 2010).

O requerimento para ambos os tipos de corantes são que eles devam possuir as cores desejadas, em termos de matiz, força, brilho e a habilidade de resistir à exposição à luz, calor, lavagens e solventes ou agentes ácidos e alcalinos (CHRISTIE, 2001). Esta especificidade dos corantes confere ao

efluente a característica de recalcitrância, uma vez que estes são projetados para resistir a diversas formas de degradação (DUTRA, 2010).

A classificação dos corantes pode ser feita de acordo com a sua estrutura química ou de acordo com a fixação do corante à fibra têxtil (GUARATINI & ZANONI, 2000). A fixação do corante à fibra pode ocorrer por meio de reações químicas, como a ligação iônica, ligações de hidrogênio e de Van der Waals, além das covalentes (ALMEIDA, 2006). Para a indústria têxtil, a classificação de acordo com o método de aplicação é mais adequada uma vez que cada classe de corante tem afinidade com fibras específicas (LEÃO *et al.*, 2002; CHRISTIE, 2001).

A classificação mais recente dos corantes pela fixação à fibra é dada por BASTIAN (2009):

- I. **Corantes a tina:** essa tipologia de corante é subdividida em dois grupos: os indigóides e os antraquinônicos. Além da insolubilidade em água, a presença de um grupo cetônico é outra característica destes corantes.
- II. **Corantes reativos:** os corantes reativos caracterizam-se por terem pelo menos um grupo cromóforo e um grupo reativo, tendo como principal característica a solubilidade em água. O grupo cromóforo é o responsável pela cor do produto, e o grupo reativo é a parte química do corante que reage com os grupamentos hidroxílicos (-OH).
- III. **Corantes dispersos ou plasto solúveis:** a característica mais notória deste corante é a insolubilidade em água e o caráter não iônico, possuindo afinidade com fibras hidrofóbicas. São empregados geralmente no tingimento de tecidos tipo poliéster, acetato, triacetato e em alguns casos poliamida e acrílicas.
- IV. **Corantes diretos:** são corantes que tiveram como concepção original o tingimento do algodão. São definidos como corantes aniônicos, com grande afinidade para a celulose.
- V. **Corantes ácidos:** são corantes com características aniônicas e de solubilidade em água, sendo aplicados para o tingimento de lã, seda, couro e algumas fibras acrílicas modificadas; são largamente empregados para a poliamida.

**VI. Corantes catiônicos (básicos modificados):** são corantes solúveis em água que produzem soluções coloridas catiônicas devido à presença de grupamento amino ( $\text{NH}_2$ ). Geralmente aplicados em fibras acrílicas, fornecendo cores vivas e algumas até mesmo fluorescentes de boa solidez.

**VII. Corantes ao enxofre (sulfurosos):** estes corantes são insolúveis em água e sua aplicação assemelha-se a dos corantes a tina. Tem como característica a existência de compostos macromoleculares com pontes dissulfídicas (-S-S-).

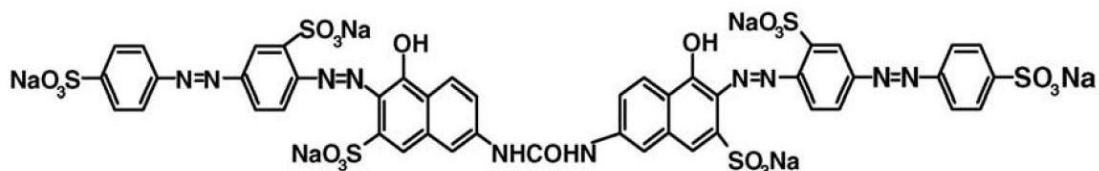
**VIII. Corantes naturais:** são corantes obtidos a partir de substâncias vegetais ou animais, com pouco ou nenhum processamento químico, e são principalmente do tipo mordente, embora existam alguns a tina, solventes, pigmentos, diretos e ácidos. Sua principal aplicação ocorre em tingimentos do tipo mordente, ou seja, esses corantes não liberam sua cor nas fibras, a menos que estejam na presença de certos metais.

### 2.2.3 O corante direct red 80 (DR80)

Com a descoberta dos corantes diretos, por volta do século XIX, deu-se o início a uma nova era no que diz respeito ao tingimento, uma vez que a principal característica desta classe é a sua aplicação direta sobre a fibra, sem a necessidade de mordentes. Isto favoreceu também o custo do processo tornando-os mais baratos pelo fato dos corantes diretos serem de fácil aplicação.

Dentre os diversos tipos de corantes empregados pela indústria têxtil, os corantes diretos caracterizam-se como compostos solúveis em água, aniônicos, capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) através de interações de Van der Waals. A afinidade do corante direto com as fibras celulósicas é acrescida pelo uso de eletrólitos (cloreto de sódio ou sulfato de sódio) para aumentar a força iônica do meio, auxiliada pela planaridade na configuração da molécula do corante ou a dupla ligação conjugada que aumenta a adsorção do corante sobre a fibra. Esta classe é constituída principalmente por corantes contendo mais de um grupo azo (díazo, triazo e etc.) (ALCÂNTARA & DALTIM, 1996; GUARANTINI & ZANONI, 2000).

Classificado como um corante direto, o DR80 (Figura 6); consta no *Colour Index* (catálogo da *Society of Dyers and Colourists*); apresenta 4 grupos cromóforos do tipo azo (-N=N-) como constituintes molecular. Apresenta seu peso molecular igual a 1373,07 g mol<sup>-1</sup> e fórmula molecular C<sub>45</sub>H<sub>26</sub>N<sub>10</sub>Na<sub>6</sub>O<sub>21</sub>S<sub>6</sub>.



**Figura 6** - Estrutura molecular do corante DR80 (MAHMOODI *et al.*, 2005)

#### 2.2.4 O corante reactive blue 21 (RB21)

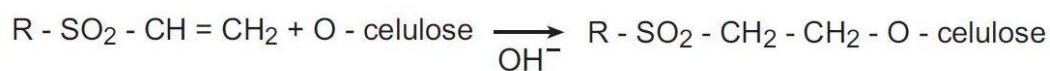
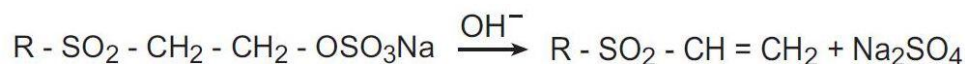
Das mais variadas classes de corantes, destacam-se os corantes reativos, os quais constituem uma classe que vem sendo utilizada em escala crescente pelas indústrias têxteis devido a sua reatividade com as fibras e estabilidade da cor. Os corantes reativos são empregados 93% para o tingimento do algodão, 5% para a viscose e 2% para o linho (LEE & PAVLOSTATHES, 2004; LOURENCO *et al.*, 2001).

Entretanto, existem numerosos tipos de corantes reativos, porém os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos. Neste tipo de corante, a reação química se processa diretamente através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose. Um exemplo é aquele do tingimento usando compostos contendo sulfatoetilsulfona, cuja adição do corante à fibra requer apenas a prévia eliminação do grupo sulfato em meio alcalino gerando o composto vinilsulfona, conforme pode ser visto na Figura 7.

O maior problema com relação aos corantes reativos está na competição entre a reação de tingimento com o substrato têxtil e a reação do corante com a água. A taxa de fixação do varia entre 60,0% a 90,0%, portanto, grandes concentrações de corantes não fixados encontram-se nos despejos (MARTINS, 1997).

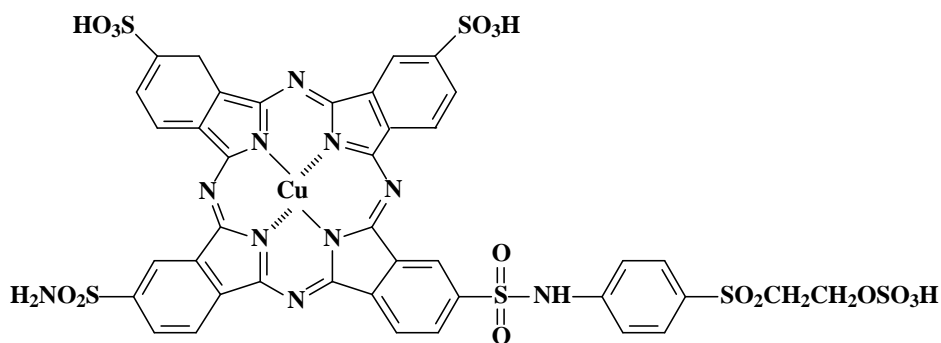
Os corantes reativos são os que apresentam uma maior estabilidade e persistência no meio ambiente devido a sua estrutura complexa e sua origem

sintética, o que resulta numa baixa biodegradabilidade do efluente a ser tratado (DUTRA, 2010).



**Figura 7** - Exemplo do processo de tintura de algodão com corante contendo o grupo sulfatoetilsufona como centro reativo da molécula (GUARANTINI & ZANONI, 2000).

O RB21 é um exemplo de corante reativo, representado pela Figura 8, possui peso molecular igual a 1159,62 g mol<sup>-1</sup> e sua fórmula molecular é C<sub>40</sub>H<sub>26</sub>CuN<sub>10</sub>O<sub>16</sub>S<sub>6</sub>.



**Figura 8:** Estrutura molecular do corante RB21 (MATTEWS, 2003).

### 2.2.5 Aspectos toxicológicos

Dois aspectos devem ser avaliados com relação à toxicidade dos corantes: os efeitos agudos e crônicos que estes podem trazer à saúde e ao meio ambiente. Enquanto o efeito agudo ocorre após uma exposição de curta duração, o efeito crônico surge após um longo período de exposição ao produto.

Embora não haja evidências que permitam correlacionar o descarte de corantes com a manifestação de toxicidade aguda, já foi comprovado que o processo de degradação natural de corantes azo leva a formação de subprodutos mais tóxicos que o corante de partida, tipicamente aminas, benzidinas e outros intermediários com potencial mutagênico e carcinogênico (OZTURK & ABDULLAH, 2006; PINHEIRO *et al.*, 2004; GOTTIEB *et al.*, 2003; GUARANTINI

& ZANONI, 2000). Por este motivo, é importante minimizar a exposição aos mesmos, uma vez que os efeitos nocivos à saúde podem levar meses ou até anos para se desenvolver (SILVA FILHO, 1994; BROWN & De VITO, 1993).

O grau de toxicidade de efluentes têxteis pode variar de acordo com as instalações e processos. Essa toxicidade pode apresentar-se alta ou até mesmo nula, dependendo dos insumos utilizados (LEÃO, 2002). Tanto podem existir rejeitos indústrias com alta toxicidade, quantas outras com baixa toxicidade. No entanto, a exata composição ou toxicidade de muitos corantes e reagentes auxiliares usados na indústria têxtil é incerta, e certos grupos de agentes químicos contribuem para aumentar o problema. Notáveis exemplos desses agentes são corantes, sais (NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), agentes tensoativos (etoxilatodefenol), metais (cobre, zinco, etc.), orgânicos tóxicos (solventes clorados), biocidas (pentaclorofenol) e ânions tóxicos (sulfeto) (IMMICH *et al.*, 2009; U.S.EPA, 1996).

Os metais pesados estão presentes por duas razões em corantes: atuam como catalisadores durante a sua manufatura ou constituem parte integrante da molécula (LEÃO *et al.*, 2002). Estes apresentam toxicidade, não simplesmente em função de sua concentração no meio, mas também devido a sua biodisponibilidade. Em sistemas aquáticos íons metálicos podem estar presentes em diferentes formas físico-químicas (DUTRA, 2010).

Apesar de agentes complexantes como EDTA, utilizado em indústrias têxteis, não apresentarem risco ecológico, deve-se atentar ao seu potencial de interação com outros compostos. Estes podem mascarar a toxicidade de metais já que podem estar complexados com os mesmos. A complexação de alguns metais pode inibir sua toxicidade uma vez que o agente complexante se liga aos sítios reativos dos íons dos metais pesados e previne sua ação normal (OIKARI & SILLANPÄÄ, 1996). No entanto, os metais podem ser novamente liberados por reações com substâncias presentes no meio ambiente, vindo a expressar sua toxicidade.

### **2.3 Legislação referente ao lançamento de efluentes líquidos**

A coloração em efluentes têxteis é facilmente detectada pelos olhos, e tem sido o principal alvo de reclamações e denúncias por parte da população

(GUARATINI & ZANONI, 2000). Com o aumento na preocupação com a escassez e poluição de águas naturais cada vez mais crescentes, levou-se a necessidade de se estabelecer padrões para o lançamento de efluentes em corpos receptores.

As restrições sobre descargas coloridas já entraram em vigor na Europa, acentuando-se sistematicamente. No Brasil, a Resolução CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) 357/2005 estabelece condições e padrões para lançamento de efluentes. Com relação à cor, dispõe-se que o lançamento de efluentes não pode alterar a cor natural do corpo de água.

Segundo o artigo 28, §1, §2 e §3, entende-se que na ausência de padrões, podem ser utilizados os padrões de qualidade da classe em que o corpo receptor estiver enquadrado. Neste caso, para os corpos receptores de classe 2 e 3 (águas doces), o padrão de cor é de 75 mg de Pt/L (cor verdadeira).

De acordo com a resolução CONAMA nº 357/2005, ratificada pelo Decreto Legislativo nº 204, de 7 de maio de 2004, e citado pela Convenção de Estocolmo, é proibido o lançamento nos corpos receptores de poluentes orgânicos persistentes (POPs). Os POPs são compostos orgânicos de origem natural ou antropogênica que persistem no meio ambiente, resistindo à degradação fotoquímica, química e biológica. Eles são caracterizados pela baixa solubilidade em água e elevada solubilidade em meio lipídico, resultando na sua bioacumulação nos tecidos gordurosos dos organismos vivos. São compostos semivoláteis, possuindo a capacidade de percorrer longas distâncias na atmosfera. Estes compostos e suas fontes de emissão estão devidamente descritas no anexo C da Convenção de Estocolmo, sendo que algumas destas substâncias podem ser formadas e liberadas não intencionalmente pela indústria têxtil no processo de tingimento e no acabamento com extração alcalina (STOCKHOLM CONVENTION, 2001; DUTRA, 2010).

Assim, de acordo com a resolução CONAMA nº. 357/2005 fica proibido o lançamento de efluentes em desacordo com os padrões estabelecidos. Porém, se a fonte geradora apresentar relevante interesse público, ou se atender ao enquadramento e às metas intermediárias e finais, progressivas e obrigatórias, o padrão de lançamento poderá ser reavaliado. Esta reavaliação também

poderá ocorrer mediante a realização de Estudo de Impacto Ambiental - EIA. Cabe então aos órgãos federais, estaduais e, ou municipais estabelecer a carga poluidora máxima para o lançamento destas substâncias, seja por meio de norma específica ou por licença de operação.

No entanto, em relação ao estado de Minas Gerais, a Deliberação Normativa Conjunta nº 1 de 2008 do Conselho Estadual de Política Ambiental (COPAM) e Conselho Estadual de Recursos Hídricos de Minas Gerais (CERH-MG), substituta e menos restritiva que a COPAM nº 10 de 1986, estabelece normas e padrões mais específicos para o lançamento de efluentes do que a resolução nº 357/2005 do CONAMA. Foi estabelecido um limite máximo para demanda química de oxigênio (DQO) de 180 mg L<sup>-1</sup> (ou remoção em no mínimo de 70% e média anual igual ou superior a 75% de DQO para sistemas industriais) e limite máximo para DQO de 250 mg L<sup>-1</sup> para DQO de efluentes da indústria têxtil, devido à dificuldade em se tratar esses efluentes (DUTRA, 2010).

#### **2.4 Métodos analíticos para determinação da cor**

Existem métodos analíticos diferentes para mensurar a cor de águas e efluentes. Métodos visuais e espectrofotométricos podem ser empregados.

A determinação de cor em águas é tradicionalmente realizada através de comparação com padrões de platina-cobalto, metodologia válida para águas de coloração próxima à natural. Entretanto os efluentes de processos de tingimento apresentam uma variedade de colorações que dependem do tipo de corante aplicado, tornando a metodologia tradicional não tão apropriada (APHA, 1998).

Para a quantificação da eficiência dos tratamentos pesquisados, quando se trata de redução de cor, costuma se utilizar a análise do espectro de absorção de luz visível da amostra pesquisada (MARMAGNE, 1996). Quando um material interage com a radiação eletromagnética, uma série de processos pode ocorrer como dispersão, absorção, fluorescência/fosforescência e reação fotoquímica. Em geral, quando se utiliza radiação na faixa do UV-Visível (190-800 nm) mede-se a absorção da radiação pelas moléculas dos compostos

químicos. A redução de cor obtida pelos processos de tratamento em efluentes pode ser determinada por comparação com a amostra não tratada.

## **2.5 Processos de tratamento de efluentes convencionais**

O descoloramento dos efluentes têxteis antes da sua disposição final vem sendo um dos principais desafios enfrentado pelas indústrias. Quando descartado sem o devido tratamento, a intensa coloração causa uma perturbação na vida aquática, além de ser fonte de poluição estética e de eutrofização (PRIGIONE *et al.*, 2008). De acordo com BANAT (1996), concentrações menores do que  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  para alguns corantes são suficientes para causar os problemas mencionados.

Devido à grande complexidade dos efluentes industriais e a diversidade de compostos que podem ser encontrados nos mesmos, cada estudo de viabilidade de tratamento deve ser realizado de maneira isolada, ou seja, os processos desenvolvidos devem ser direcionados a um tipo particular de efluente. Em função disso, muitas alternativas têm sido utilizadas, destacando os processos físicos, físico-químicos e biológicos que são amplamente utilizados no tratamento de efluentes industriais têxteis.

### **2.5.1 Os tratamentos físicos e físico-químicos**

Em geral, os processos físicos são representados por processos de separação de fases (decantação, filtração, centrifugação), transição de fases (destilação, evaporação, cristalização) e separação molecular (osmose reversa, ultra-filtração). Porém, esses processos fundamentam-se apenas em separar substâncias de propriedades distintas; entretanto, as espécies contaminantes presentes são apenas transferidas de uma fase à outra não sendo degradadas (TORRADES *et al.*, 2004).

O processo físico-químico de coagulação/floculação permite que os contaminantes presentes no efluente se aglomerem em flocos capazes de serem removidos por sedimentação ou filtração. Em geral, estes processos permitem uma depuração dos efluentes, com uma redução significativa de volume; entretanto, baseiam-se somente em uma transferência de fase do

contaminante, sem que este seja totalmente destruído. Por se tratar de um processo não destrutivo, a disposição final dos lodos que contém uma elevada concentração de contaminantes adsorvidos torna-se um problema crítico, pois a disposição final deste lodo contendo o corante passa a ser um novo problema (GEORGIU *et al.*, 2002).

O sulfato de alumínio é amplamente usado no tratamento de água, assim como os sais de Fe (II e III) tanto para coagulação quanto para precipitação. Este método tem demonstrado bons resultados na remoção de cor e turbidez, da ordem de 98% e 95%, respectivamente (HASSEMER & SENS, 2002). Contudo, para corantes muito solúveis, não é um método eficiente na remoção de cor e, em geral, há uma grande geração de lodo (AZBAR *et al.*, 2004).

O tratamento por adsorção é um dos mais empregados para uma remoção efetiva da cor (IMMICH, 2006), devido a sua eficiência para retirada de contaminantes presentes em efluentes. A adsorção é um processo de acumulação de substâncias que estão em solução em uma determinada interface. Em geral é um processo lento, não econômico, porém efetivo principalmente para volumes de pequena escala (GUARATINI e ZANONI, 2000). O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado dentre vários existentes, como sílica-gel, zeólitas, resinas poliméricas, bauxita, derivados de celulose e quitosana, entre outros.

A remoção de cor por adsorção é influenciada por alguns fatores físico-químicos como interações corante-adsorvente, área superficial do adsorvente, tamanho da partícula, temperatura, pH e tempo de contato (ANJANEYULU *et al.*, 2005).

Devido às diferentes forças de interações envolvidas no fenômeno de adsorção, este é comumente distinguido em adsorção física (fisissorção) ou química (quimissorção).

As forças envolvidas na adsorção física incluem as forças de Van der Waals (repulsão e dispersão) e interações eletrostáticas compreendendo as interações de polarização, dipolo e quadrupolo. As contribuições de Van der Waals estão sempre presentes enquanto as contribuições eletrostáticas são significativas apenas no caso de adsorventes tais como as zeólitas, que possuem uma estrutura iônica (RUTHVEN, 1984).

Por outro lado, a adsorção química (quimissorção) envolve a interação química entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, conduzindo à formação de um composto químico de superfície ou complexo de adsorção. Neste caso, o calor de adsorção é da mesma ordem de grandeza dos calores de reação. Por esta razão, somente a adsorção física é apropriada a uma operação contínua em estágios. Além disso, na adsorção física podem formar-se camadas moleculares sobrepostas, enquanto que na adsorção química se forma uma única camada molecular adsorvida (monocamada) (RUTHVEN, 1984).

### **2.5.2 Tratamentos biológicos**

Os processos biológicos fundamentam-se na utilização de microrganismos, os quais proliferam na presença de resíduos utilizando-os como fonte de carbono e nitrogênio.

A capacidade de certos microrganismos para degradar substâncias orgânicas tóxicas é um fato documentado (FREIRE, 2002). O tratamento biológico é fundamentado na utilização dos compostos tóxicos de interesse como substrato para o crescimento e a manutenção de microrganismos. Os processos biológicos mais utilizados são as lagoas aeróbias e os sistemas de lodo ativado (SOUZA, 2009).

As lagoas aeróbias são usadas como tratamento de descargas orgânicas leves provenientes de efluentes de outras lagoas. A eficiência de remoções de DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) e DQO é geralmente baixa. Porém, a função principal é a destruição de microrganismos patogênicos, além da redução de nutrientes e sólidos em suspensão.

Este tipo de lagoa para tratamento de águas residuárias compreende unidades rasas necessárias para manter as condições aeróbias. O desempenho da lagoa depende exclusivamente do oxigênio produzido pelas algas, sendo ele transferido quase que por toda a lagoa através da turbulência dos ventos.

Os sistemas de lodos ativados consistem na agitação dos efluentes na presença de microrganismos e ar, durante o tempo necessário para metabolizar e flocular uma grande parte da matéria orgânica (LOURENCO *et*

*al.*, 2001). Infelizmente, o processo apresenta o grande inconveniente de ser bastante susceptível à variação da composição do efluente (cargas de choque), além de produzir um grande volume de lodo.

Sendo assim, uma das preocupações relacionadas a este tipo de tratamento oxidativo convencional, está associada ao tipo de efluente de difícil degradação. Em virtude da presença de corantes, pigmentos, surfactantes, entre outros, que comprometem a viabilidade da implantação deste tipo de tratamento por não serem biodegradáveis, e, adicionalmente, as espécies contaminantes podem ficar adsorvidas no lodo gerado, fazendo com que o mesmo não possa ser reaproveitado (ZAMORA, *et al.*, 2002).

Os processos biológicos, embora bastante utilizados devido ao baixo custo e a possibilidade de tratamento de grandes volumes de efluente, podem apresentar dificuldades operacionais, por serem sensíveis às condições ambientais e às características do efluente. No caso dos efluentes têxteis, a utilização dos processos biológicos para a degradação dos corantes fica comprometida uma vez que os corantes reativos costumam ser resistentes a este tipo de tratamento, mesmo após tempos de retenção prolongados (MERIC *et al.*, 2004).

Nesse sentido, cresce o interesse em desenvolver novos tratamentos para degradarem de maneira satisfatória e eficaz os compostos tóxicos e biorrefratários. Em função dos inconvenientes já salientados, novos métodos de tratamento estão sendo estudados com o objetivo de remediar com mais eficácia os efluentes industriais. Dentre estes métodos, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POA's), que são uma das alternativas mais eficazes na degradação de compostos orgânicos tóxicos e resistentes, portanto, uma forma de despoluir com qualidade, além de não gerarem resíduos secundários, visando uma tecnologia limpa (GEORGIU *et al.*, 2002).

## **2.6 Processos Oxidativos Avançados (POA's)**

A busca por tecnologias limpas e altamente eficientes com alto poder de destruição de poluentes e com menor custo possível vem se tornando constante, devido às imposições legais cada vez mais rigorosas no que diz respeito à qualidade do descarte líquido. Neste contexto, processos oxidativos

avançados (POA's) se apresentam como tecnologias capazes de reduzir os problemas ambientais gerados por estes efluentes (SHU & CHANG, 2005). Os POA's se destacam por efetivamente poderem ser usados na eliminação (mineralização) de componentes tóxicos e danosos, uma vez que destroem as moléculas orgânicas poluentes ao invés de simplesmente removê-las para outra fase.

A utilização de oxidantes fortes para o tratamento e desinfecção de água é bastante antiga e iniciou em 1886. No entanto, somente em 1973 é que foi usada, pela primeira vez, a terminologia "Tecnologias de Oxidação Avançada", em um trabalho apresentado no Simpósio Internacional de Ozônio para Tratamento de Águas e Efluentes. Neste trabalho foi utilizada a combinação de ozônio e radiação ultravioleta para oxidar complexos de cianeto. Pouco tempo antes, Fujishima e Honda descreveram a oxidação da água em suspensão de  $\text{TiO}_2$  gerando hidrogênio e, em 1976, foi publicado o primeiro trabalho utilizando fotocatalise heterogênea na degradação de contaminantes, tanto em fase aquosa quanto em gasosa (TEIXEIRA & JARDIM, 2004). Estes trabalhos foram o ponto de partida para que estas tecnologias fossem conhecidas e difundidas.

Os POAs, por definição, são processos em que o principal agente oxidante corresponde ao radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), um poderoso agente oxidante com potencial padrão de redução de 2,80 V (verso o eletrodo padrão de hidrogênio, EPH) perdendo apenas para o flúor, como pode ser observado na Tabela 2. Este radical é não seletivo e promove a degradação de todos os compostos orgânicos, reagindo de 106 a 1012 vezes mais rápido que oxidantes como o ozônio (MALATO, 2002; PERALTA-ZAMORA *et. al.*, 1999).

Todos os processos têm como principal característica a geração de radicais hidroxilas. Estes, quando gerados, reagem rápida e indiscriminadamente com muitos compostos orgânicos, ou por adição as duplas ligações ou por abstração de um átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas, resultando em radicais orgânicos que reagem com o oxigênio para iniciar uma serie de reações de degradação terminando nos produtos de mineralização (Equações 2 e 3), como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e produtos de menor massa molar (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

**Tabela 2 - Poder oxidante de algumas espécies.**

Oxidante	Potencial Padrão de Redução V (vs. EPH)
Flúor (F <sub>2</sub> )	3,03
Radical Hidroxila (·OH)	2,80
Oxigênio atômico (O <sub>2</sub> )	2,42
Ozônio (O <sub>3</sub> )	2,07
Peróxido de Hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	1,77
Radical Peridroxila (·O <sub>2</sub> H)	1,70
Permanganato de Potássio (KMnO <sub>4</sub> )	1,68
Ácido Hipobromoso (HBrO)	1,59
Dióxido de Cloro (ClO <sub>2</sub> )	1,50
Ácido Hipocloroso (HClO)	1,49
Cloro elementar (Cl <sub>2</sub> )	1,36
Bromo (Br <sub>2</sub> )	1,09

FONTE: TITUS et al., 2004.



Os POA's apresentam uma série de vantagens, podendo-se citar:

- Mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase;
- São muito usados para compostos refratários a outros tratamentos;
- Transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis;
- Podem ser usados com outros processos não avançados (convencionais) no pré e/ou pós-tratamento;
- Tem forte poder oxidante, com cinética de reação elevada;
- Geralmente não necessitam um pós-tratamento ou disposição final;
- Geralmente melhoram as qualidades organolépticas da água tratada;
- Possibilitam tratamento *in situ*.

Dentre os vários POA's mencionados na Tabela 3 para a aplicação no tratamento de efluentes, tem-se a fotocatalise heterogênea catalisada por dióxido de titânio (UV/TiO<sub>2</sub>). A aplicação da fotocatalise no tratamento de efluentes têxteis tem sido relativamente pouco estudada, embora vários artigos tenham demonstrado o potencial do tratamento para a degradação de corantes (AKSU & GÜÇER, 2010; KHATAMIAN *et al.*, 2010; NIEHUES, 2010; SATUF *et al.*, 2011).

**Tabela 3** - Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.

	<b>COM IRRADIAÇÃO</b>
	O <sub>3</sub> /UV <sup>a</sup>
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV
	FEIXE DE ELÉTRONS
	US <sup>b</sup>
<b>SISTEMAS HOMOGÊNEOS</b>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /US
	UV/US
	<b>SEM IRRADIAÇÃO</b>
	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	O <sub>3</sub> /HO <sup>-</sup>
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> (FENTON)
	<b>COM IRRADIAÇÃO</b>
	TiO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /UV
<b>SISTEMAS HETEROGÊNEOS</b>	TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV
	<b>SEM IRRADIAÇÃO</b>
	ELETRO-FENTON

<sup>a</sup> ultra violeta, <sup>b</sup> ultra som, **FONTE:** TEIXEIRA e JARDIM, 2004.

### 2.6.1 Sistema heterogêneo

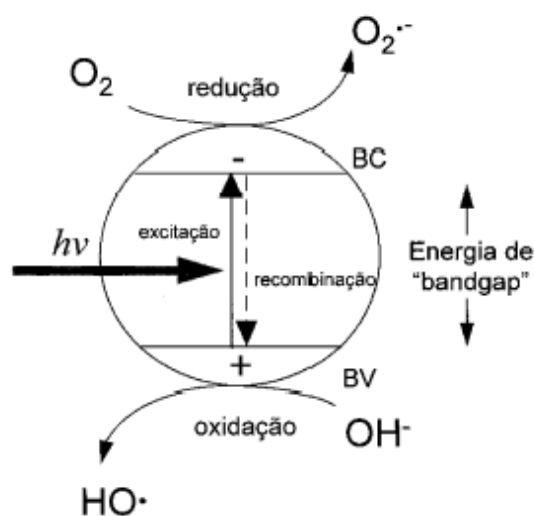
#### 2.6.1.1 TiO<sub>2</sub>/ UV

O processo é baseado na irradiação de um fotocatalisador, geralmente um semicondutor inorgânico tal como TiO<sub>2</sub>, ZnO, ou CdS, cuja energia do fóton deve ser maior ou igual à energia do “band-gap” do semicondutor para provocar uma transição eletrônica (excitação). Assim, sob irradiação, um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução formando sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas, oxidando os compostos orgânicos à CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O e reduzindo metais dissolvidos ou outras

espécies presentes. Esta tecnologia teve início aproximadamente há duas décadas (ZIOELLI & JARDIM, 1997) sendo reconhecida pela primeira vez como tecnologia que poderia ser aplicada na remediação ambiental em 1983, onde foi demonstrada a mineralização de clorofórmio e tricloroetileno através da irradiação de suspensão de  $\text{TiO}_2$  (PRUDEN *et al*, 1983 *apud* ZIOELLI & JARDIM, 1997). Desde então, a fotocatalise heterogênea tem sido bastante estudada como método de destruição de poluentes orgânicos e inorgânicos.

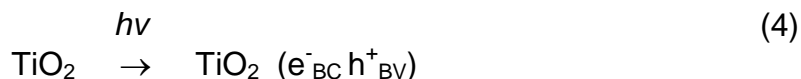
Este processo inicia-se com a absorção de fótons, por luz solar ou artificial, em um sólido, geralmente  $\text{TiO}_2$ , gerando pares elétron/lacuna ( $e^-/h^+$ ). Para se obter a atividade catalítica esperada, o sólido em questão deve ser um semicondutor ou um isolante porque os metais dissipam rapidamente a energia dos elétrons excitados, energia esta utilizada nas reações fotoquímicas. Tais estados excitados favorecem a fotodecomposição das ligações atômicas internas do sólido (ZIOELLI & JARDIM, 1997).

Um semicondutor que atua como catalisador possui duas regiões energéticas: a região de mais baixa energia é a banda de valência (BV), onde os elétrons não possuem movimento livre, e a região de energia mais alta é a banda de condução (BC), onde os elétrons são livres para se moverem através do cristal, produzindo condutividade elétrica similar aos metais (DAVIS *et al.*, 1989), sendo a região entre elas chamada de “band-gap”. Uma representação esquemática da partícula do semicondutor é mostrada na Figura 9.



**Figura 9** - Esquema representativo da partícula de um semicondutor BV: banda de valência; BC: banda de condução.

A absorção de fótons com energia superior à energia de “bandgap” resulta na remoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna ( $h^+$ ) na banda de valência, Equação 4.



Estas lacunas mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 eV, medidos contra um eletrodo de calomelano saturado, dependendo do semicondutor e do pH. Esse potencial é suficientemente positivo para gerar radicais  $\text{HO}^\bullet$  a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do condutor, segundo as Equações (4 - 6), os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico (NOGUEIRA & JARDIM,1997).

O par ( $e^-_{\text{BC}} / h^+_{\text{BV}}$ ) pode sofrer recombinação interna ou se deslocar para a superfície do semicondutor. Na superfície pode sofrer recombinação, combinação externa ou participar de reações de oxi-redução, com a absorção de espécies como  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{OH}^-$ , segundo as Equações 5 e 6 que representam as reações (MATTEWS *et al*;1984).

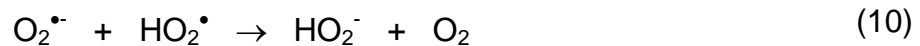
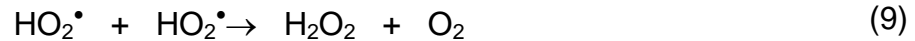
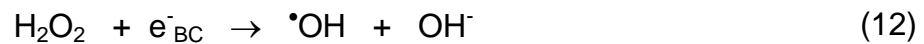
**Reação entre a lacuna da banda de valência e a água adsorvida (ads):**



**Reação entre a lacuna da banda de valência e os grupos  $\text{OH}^-$  na superfície (sup) de  $\text{TiO}_2$ :**



TEIXEIRA & JARDIM (2004) relatam que o mecanismo de degradação não se dá exclusivamente através do radical hidroxila, mas também através de outras espécies radicalares derivadas de oxigênio ( $\text{O}_2^\bullet$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$ , etc) que evitam o processo de recombinação elétron lacuna e desencadeando uma série de reações, que levam a formação e quebra de peróxido de hidrogênio, como mostram as equações abaixo:

**Formação do íon radical superóxido:****Formação de peróxido de hidrogênio:****Geração de radicais hidroxilas pela quebra de peróxido de hidrogênio:**

Apesar da incontestável vantagem do processo no que diz respeito às altas taxas de degradação obtidas por cientistas e pesquisadores da área de destruição de vários tipos de compostos como chorume, surfactantes, corantes e na remoção de prata em águas residuais de processos fotográficos, estes resultados ainda não são considerados suficientes pelo setor tecnológico para a comercialização desta técnica. Na verdade, a maior dificuldade enfrentada para que a fotocatalise atinja níveis de comercialização está centrada no problema de ampliação de escala, ou seja, sair da escala de bancada para piloto e industrial (ZIOLLI & JARDIM, 1997).

**2.6.1.2 O dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>)**

Geralmente os fotocatalisadores utilizados na fotocatalise heterogênea são óxidos de metais de transição, tais como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnS, CdS e TiO<sub>2</sub> (BAHNEMANN, 2004). Entretanto, a combinação de fotoatividade e fotoestabilidade não é muitas vezes satisfeita, como por exemplo, o semicondutor CdS que apesar de absorver radiação de até 510 nm, sofre fotocorrosão quando irradiado, gerando Cd<sup>2+</sup> e enxofre, inviabilizando sua utilização em processos de descontaminação (WILLIAMS, 1960 *apud* NOGUEIRA & JARDIM, 1997). Entre os semicondutores, o dióxido de titânio é

o mais utilizado devido a algumas propriedades, como: alta fotosensibilidade, natureza não tóxica, valor de “band-gap” ideal para utilização com radiação UV, inclusive luz solar, elevada estabilidade química, é normalmente empregado à pressão e temperatura ambientes, apresenta custo relativamente baixo, dispensa o uso de reagentes coadjuvantes (SAKTHIVEL *et al*, 2004).

O TiO<sub>2</sub> existe em três formas cristalinas, anatásio, rutilo e brucita, sendo as 2 primeiras as mais comuns (NOGUEIRA & JARDIM, 1997). A anatásio é a forma que apresenta maior fotoatividade, sendo o componente principal do material mais empregado em fotocatalise heterogênea, o TiO<sub>2</sub> P-25 da Degussa, constituído basicamente de 70% de anatásio e 30% de rutilo, com partículas muito pequenas e área superficial alta (~50 m<sup>2</sup>/g) (ZIOLLI & JARDIM; 1997). Sua complexa microestrutura cristalina resultante do método de preparação que, de acordo com alguns autores promove maior separação de cargas inibindo recombinação. No entanto, apesar de o TiO<sub>2</sub> ser considerado o semiconductor mais fotoativo, a recombinação eletro-lacuna é apontada como o principal limitante para o rendimento total do processo. Algumas tentativas para minimizar tal recombinação têm sido estudadas tal como a incorporação de metais à sua estrutura cristalina ou à sua superfície (ALBERICI & JARDIM, 1994; KONDO & JARDIM, 1991; SERPONE *et al.*, 1994).

Tem sido mostrado que a atividade fotocatalítica e o mecanismo de reação do TiO<sub>2</sub> são influenciados pela estrutura, defeitos e impurezas, morfologia da superfície e interface, entre outros fatores. Dependendo das faces cristalinas presentes, as quais vão variar com o pré-tratamento e preparação do TiO<sub>2</sub>, partículas com estruturas anatásio ou rutilo são obtidas (HOFFMANN *et al.*, 1995; FOX & DULAY, 1993; LINSEBIGLER *et al.*, 1995). Muitos pesquisadores argumentam que a forma rutilo é menos fotoativa que a anatásio ou até mesmo que não possui atividade fotocatalítica, enquanto outros atribuem uma atividade seletiva junto a certos substratos. Em consequência do exposto, a forma anatásio é preferencialmente usada porque tem uma maior eficiência como fotocatalítico como outros tipos de TiO<sub>2</sub> (MGUIG & MINOT, 2004).

A forma anatásio também é conhecida como octaedrita, sendo um produto da alteração do rutilo e da brookita. Contém 98,4% a 99,8% de TiO<sub>2</sub> (MAIA, 2001). Conforme SUWA e colaboradores (1984), a forma rutilo pode

absorver luz em um espectro mais amplo do que a anatásio. Logo, pode-se achar que o rutilo é o mais ativo como fotocatalisador. Contudo, na realidade, a anatásio exibe uma atividade fotocatalítica maior. Uma das razões para esta diferença é que a banda de condução da anatásio é mais negativa que a do rutilo e, por isso, o poder redutor da forma anatásio é superior ao do rutilo. Devido a esta diferença na posição da banda de condução, a anatásio exibe em geral uma maior atividade fotocatalítica do que o rutilo (MELO, 2011)

A energia de “band-gap” da forma anatásio é de 3,32 eV (384 nm) e na forma rutilo é de 3,02 eV (411 nm). Isto contribui para que a recombinação elétrons/lacuna ocorra com maior frequência e probabilidade na forma rutilo, e tem sido considerada como a causa principal para explicar a maior atividade fotocatalítica da forma anatásio (LITTER, 1999).

O  $\text{TiO}_2$  apresenta-se como um pó branco e fino podendo ser usado suportado ou em suspensão. No caso do catalisador suportado, os métodos normalmente utilizados para preparo são os processos sol – gel (GUILLARD *et al.*, 2002; AIROLDI & FARIAS, 2004) a partir de alcóxidos de titânio, ou ainda a simples diluição do catalisador em água e outros solventes, seguidas da deposição num substrato, finalizando com a remoção do solvente (ALBERICI & JARDIM, 1997; KONDO *et al.*, 2003; CHO *et al.*, 2004). Novos estudos também têm reportado a incorporação do catalisador em superfícies poliméricas, onde é geralmente necessário um pós - tratamento da superfície antes do uso.

Para aplicação prática, entretanto, o uso do catalisador em suspensão apresenta a desvantagem de que as partículas do semiconductor devem ser separadas da fase líquida após o tratamento por filtração, centrifugação ou coagulação e floculação (TEIXEIRA & JARDIM, 2004). Estes passos adicionais aumentam o nível de complexidade e diminuem a viabilidade econômica dos reatores (HOFFMANN *et al.*, 1995). Esse é o motivo pelo qual tem sido registrado um grande número de trabalhos nos quais o objetivo é imobilizar o catalisador em diversas matrizes inertes.

O uso do fotocatalisador suportado, por sua vez, tem algumas vantagens, como: não precisa ser recuperado no final do processo e possibilita a modificação da sua atividade catalítica, além de permitir o manuseio do catalisador mais facilmente, uma vez que a sua forma comercial se assemelha a um talco fino e branco (LEPORE *et al.*, 1996).

A aderência do catalisador ao suporte pode ser feita através de técnicas de nebulização ou pirólise e em diversos tipos de substratos, como silicone, sílica, vidro pyrex, aço inoxidável (GAO *et al.*, 1992), em vidro, metais, fibra de vidro (POZZO *et al.*, 1997), sílica gel e sílica gel modificada hidrofobicamente por esterificação com etanol (LEPORE *et al.*, 1996), zeólitos, alumina, carvão ativo (TAKEDA *et al.*, 1995) quartzo (FERNANDEZ *et al.*, 1995), areia (MATTHEWS, 1984) em membranas cerâmicas (TUNESI & ANDERSON, 1991) e quitosana (ZAINAL *et al.*, 2009).

## 2.7 Processos combinados

Para o tratamento de um dado efluente muitas vezes uma solução bastante inteligente é a utilização de processos combinados para uma melhor eficiência do sistema. Estes métodos podem ser utilizados de maneira complementar, de tal forma que possam suprir deficiências apresentadas pelos processos quando aplicados isoladamente.

Atualmente dispomos de vários métodos para tratamento de efluentes, podendo ser classificados principalmente em físicos, químicos e biológicos. A combinação destes para tratamento de um dado efluente vai depender muito dos objetivos que se quer atingir no tratamento.

Para o tratamento de efluentes têxteis, a combinação de métodos mostra-se mais adequada, devido à presença de corantes que normalmente são resistentes a degradação nos sistemas convencionais de tratamento. Em geral, maior ênfase tem sido dada ao estabelecimento de metodologias que combinam os processos biológicos com outras alternativas físicas ou físico-químicas, tais como floculação, adsorção ou oxidação eletroquímica (VANDEVIVERE, 1998).

A combinação de processos oxidativos avançados (POA's) utilizando  $TiO_2$  (UV) tem sido testado recentemente como alternativas aos processos de tratamento estabelecidos atualmente, com resultados promissores.

Processos físicos utilizando-se adsorção de corantes de efluentes têxteis têm sido relatados em vários trabalhos. A grande vantagem deste processo é a possibilidade de recuperação do corante na forma concentrada e a reutilização do adsorvente no processo. Uma variedade de adsorventes tem sido

empregada, destacando-se carvão ativo (SANDEMAN *et al.*, 2011), turfa (SEPULVEDA *et al.*, 2008), sílica (ANDRZEJEWSKA *et al.*, 2007), alumina (REHMAN *et al.*, 2011), celulose (LUO & ZHANG, 2009) e, mais recentemente, quitina e quitosana (GEORGE *et al.*, 2011).

O emprego do  $\text{TiO}_2$  associado a quitosana possibilitará a fotodegradação de compostos como corantes e sua adsorção simultânea. A associação da adsorção/fotodegradação com  $\text{TiO}_2$ -quitosana no tratamento do efluente de uma indústria têxtil, apresenta-se como uma alternativa eficiente. A remoção de cor e DQO proporcionará melhorias na qualidade final do efluente, o que torna possível a sua reutilização, seja na irrigação de espaços verdes, nos setores de limpeza ou até mesmo em alguma etapa do processo fabril.

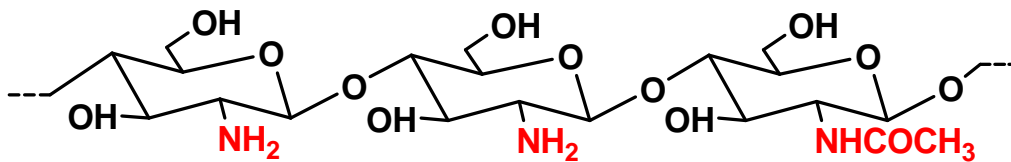
ZAINAL (2009) em estudo semelhante aplicando  $\text{TiO}_2$ -quitosana para remoção de alaranjado de metila obteve com eficiência satisfatória. No entanto, não se encontra atualmente vasta experimentação deste processo combinado, sendo necessária maior verificação do potencial da aplicação combinada dessa técnica no tratamento de efluentes têxteis.

Assim, surge a necessidade de estudar processos combinados de adsorção-fotodegradação para tratamento de efluentes, e que venham a proporcionar maior eficiência no tratamento de compostos orgânicos poluentes, melhorando a qualidade dos efluentes lançados em corpos d'água.

## 2.8 Quitosana

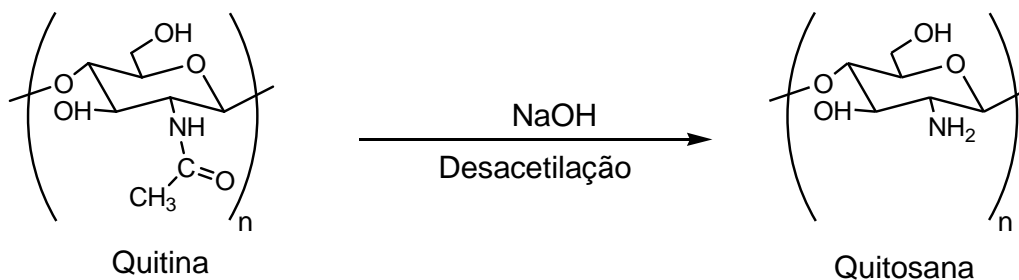
A quitosana é um polissacarídeo de cadeia linear, que ocorre naturalmente ou pode ser obtido por desacetilação alcalina da quitina (Figura 10) (GUIBAL, 2004).

A quitina é um polissacarídeo constituído por uma sequência linear de açúcares monoméricos do tipo  $\beta$ -(1-4)2-acetamido-2-deoxi-D-glicose (N-acetilglicosamina). Este polissacarídeo natural é um dos mais abundantes na natureza. Sua principal fonte natural de obtenção é a carapaça de crustáceos (caranguejos, camarões, lagostas e siris), podendo também ser encontrada em insetos, moluscos e na parede celular de fungos.



**Figura 10** - Estrutura química da quitosana.

A maioria dos grupamentos acetamido ( $-\text{NHCOCH}_3$ ) na quitina durante a reação de hidrólise alcalina é transformado parcialmente em grupos amino ( $-\text{NH}_2$ ) ao longo da cadeia polimérica (Figura 11).



**Figura 11** - Conversão da quitina em quitosana através da desacetilação.

Esse biopolímero apresenta características importantes, tais como biodegradabilidade, biocompatibilidade, e bioatividade (VARMA *et al.*, 2004, SANKARARAMAKRISHNAN & SANGHI, 2006), não é tóxico ao corpo humano e é muito reativo, devido aos grupos aminos (GUIBAL, 2004).

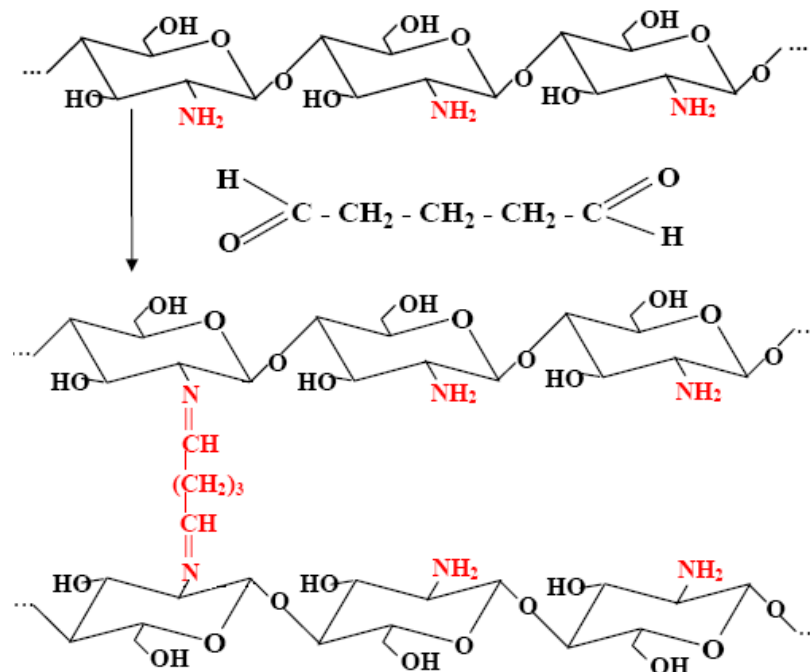
Os grupos aminos são fortemente reativos, devido à presença dos pares eletrônicos livres no átomo de nitrogênio. Estes grupos são os responsáveis pela interação com cátions metálicos por um mecanismo de quelação em meio próximo de neutro. Contudo, os grupos amino são facilmente protonados em solução ácida. A protonação destes grupos pode causar uma atração eletrostática de compostos aniônicos, incluindo ânions metálicos ou corantes aniônicos (GUIBAL, 2004).

A quitosana pode ser facilmente modificada em diferentes formas físicas como pó, nanopartículas, microesferas, microcápsulas, gel, membranas, esponjas e fibras. Estas diferentes formas físicas podem ser usadas nos mais variados campos de aplicação (GUIBAL, 2004).

Depois de obtida a quitosana natural, diversos são os métodos de tratamento utilizados para modificá-la quimicamente, destacando-se a reticulação (Figura 12). Este processo objetiva melhorar a resistência mecânica, alterar a hidrofiliicidade, biocompatibilidade e estabilidade química,

tornar o material estável a extremos de pH, propriedade esta bastante importante para se definir um bom adsorvente (NGAH et al, 2002).

A reticulação da quitosana é uma modificação química que pode ser feita pela reação da mesma com diferentes agentes reticulantes bifuncional como, glutaraldeído (através do bloqueio dos grupos amino presentes na quitosana pelos grupos aldeídos) (GUIBAL, 2004), podendo ser realizada em condições homogêneas (na qual o polímero é dissolvido em ácido acético e reagido com o glutaraldeído na forma de gel) ou heterogêneas (que normalmente envolvem microesferas de quitosana) (VARMA et al., 2004).



**Figura 12:** Reticulação da quitosana utilizando glutaraldeído.

A quitosana, quando tratada com um reagente com dois ou mais grupos funcionais reativos (grupos aldeídos) poderá formar ligações intermoleculares ou cruzadas ou reticuladas (*cross-linked*) entre os grupos amino do polímero e os grupos aldeídos do reagente (FÁVERE, 1994).

As ligações covalentes entre os grupos amino e os grupos aldeídos terminais do agente reticulante são irreversíveis e resistentes a valores de pH extremos. Assim, o agente reticulante bifuncional glutaraldeído (1,5-pentanodial) pode ser usado para inibir a solubilização através da formação da base de Schiff com os grupos amino livres da unidade glucosamina do polímero (YANG, 1984).

A quitosana é quimicamente mais versátil do que quitina, devido à presença de seus grupos amino livres que permite a sua solubilização em soluções ácidas diluídas.

A grande quantidade de grupamentos funcionais amino e hidroxila em sua estrutura são responsáveis pela sua alta capacidade adsortiva para com os mais diversos corantes (CHIOU & LI, 2002). Sua capacidade adsortiva para agentes de coloração já foi capaz de superar o carvão ativado em alguns estudos (CHATTERJEE *et al.*, 2005).

Geralmente os estudos de adsorção realizados com quitosana abordam aplicações gerais para o tratamento de efluentes. Em virtude da sua alta capacidade adsortiva da quitosana para os mais diversos tipos de resíduos (WONG *et al.*, 2004).

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência do processo de adsorção e fotooxidação empregando esferas de quitosana-TiO<sub>2</sub>-reticulada no tratamento de efluentes de indústrias têxteis coletados após o tratamento secundário e fortificados com corantes.

#### 3.2 Objetivos específicos

- 1) Preparação das esferas de quitosana-TiO<sub>2</sub>-reticulada (QTS-TiO<sub>2</sub>-R);
- 2) Caracterizar o efluente da indústria têxtil;
- 3) Caracterizar o adsorvente e o fotocatalisador TiO<sub>2</sub>;
- 4) Construir uma câmara fotooxidativa;
- 5) Estudar os parâmetros relacionados ao processo de adsorção/fotooxidação das esferas de quitosana-TiO<sub>2</sub>-reticulada (em soluções aquosas de corantes de indústrias têxteis do tipo direct red 80 (DR80) e reactive blue 21 (RB21));
- 6) Avaliação das esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R no tratamento de efluente têxtil coletados após tratamento secundário e fortificado com os corantes DR80 e RB21;
- 7) Avaliar a reutilização das esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Preparo de soluções

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico, P.A. As vidrarias e recipientes para armazenamento das soluções foram lavados com detergente neutro, imersos em solução de ácido nítrico 10% (v/v) e enxaguados com água deionizada.

Utilizou-se a quitosana comercial (Aldrich<sup>®</sup>) que, segundo o fabricante, foi obtida de cascas de caranguejo e apresenta baixa massa molar e grau médio de desacetilação (GD) de 84,7%. Utilizou-se TiO<sub>2</sub> (Aldrich<sup>®</sup>), 99,7% anatásio. Os corantes DR80 e RB21 foram cedidos pela indústria têxtil.

Em todos os estudos de fotooxidação/adsorção com a esfera de quitosana-TiO<sub>2</sub>-reticulada, a separação do adsorvente da solução foi feita por filtração, em papel de filtro faixa preta.

### 4.2 Coleta e preservação do efluente

O efluente utilizado neste trabalho foi coletado em uma indústria têxtil do Estado de Minas Gerais após o seu tratamento por sistema de lodos ativados (tratamento secundário). A indústria têxtil é produtora de tecidos estampados e fios tintos. Em sua linha de produção, o primeiro tingimento ocorre no próprio fio e outro tingimento é feito pela etapa de estamparia rotativa. O processo produtivo da empresa é de ciclos completos, ou seja, transcorrem todas as etapas desde a fiação até o acabamento do tecido.

Com uma produção de cerca de 90 m<sup>3</sup>/h de efluentes líquidos, opera 24 horas/dia, os 7 dias da semana. São utilizados em seu processo corantes reativos, azóicos e cuba. As etapas que mais geram efluentes líquidos são a mercerização e o tingimento. Este efluente é tratado por sistema de lodos ativados operado em regime de aeração prolongada (tempo de detenção hidráulica = 30 horas e tempo de residência celular ( $\theta_c$ ) de 23 dias (idade do lodo)).

O efluente coletado foi armazenado em galões de polietileno de capacidade 50 litros e transportado até Viçosa-MG, onde foram mantidos congelados a -4 °C. Durante os experimentos, as amostras de efluente eram transferidas para uma geladeira, onde permaneceram armazenados a uma temperatura de aproximadamente 8 °C.

### **4.3 Caracterização do efluente**

#### **4.3.1 Espectroscopia na região UV/Vis**

Foi realizada uma varredura espectral para o efluente tratado, na faixa de comprimento de onda de 200-800 nm, utilizando um espectrofotômetro na região do UV/visível marca VARIAN, modelo Cary 50 conc. A determinação da cor do efluente foi realizada no comprimento de onda de 569 nm, onde se obteve a máxima absorbância.

Para avaliar a eficiência na remoção de cor no processo de fotodegradação/adsorção em efluentes fortificados com os corantes DR80 e RB21, foram feitas as determinações no comprimento de onda de máxima absorbância para cada corante respectivo em estudo.

#### **4.3.2 Determinação de parâmetros físico-químicos**

##### **4.3.2.1 Potencial hidrogeniônico (pH)**

As medidas de pH foram determinadas através de leitura direta em potenciômetro da HANNA Instruments (HI 223), utilizando eletrodo combinado de vidro, tendo o eletrodo Ag/AgCl como referência. A calibração foi realizada com soluções tampão de pH 7,00 e 4,01.

##### **4.3.2.2 Condutividade elétrica**

A determinação da condutividade, em  $\text{mS cm}^{-1}$ , foi realizada em condutivímetro Jenway 4010 Conductivity Meter. As medidas foram diretas,

após a calibração do eletrodo utilizando solução padrão de KCl 0,01 mol L<sup>-1</sup>, cuja condutividade padrão é de 1,413 mS cm<sup>-1</sup>.

#### **4.3.2.3 Alcalinidade total**

A alcalinidade é definida como sendo a capacidade de uma solução em neutralizar ácidos. A alcalinidade total de uma amostra é dada pelo somatório das diferentes formas de alcalinidade existentes, ou seja, é a soma da concentração de hidróxidos, carbonatos e bicarbonato. O resultado é expresso em miligramas de CaCO<sub>3</sub> por litro de solução.

Foram realizadas titulações com ácido sulfúrico padronizado na concentração de 0,01 mol L<sup>-1</sup>. As amostras foram filtradas em papel de filtro (faixa preta). Três alíquotas de 25,00 mL foram retiradas e transferidas para erlenmeyers de 250,0 mL juntamente com 3 gotas de solução indicadora de verde de bromocresol/vermelho de metila. Em seguida, fez-se a titulação com ácido sulfúrico até a mudança de cor azul esverdeado para amarelo.

#### **4.3.2.4 Cloretos**

A determinação de cloretos foi adotada segundo a metodologia proposta no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (1998), baseada na titulação argentimétrica dos íons cloreto. Os valores de pH das amostras foram ajustados para a faixa entre 7,0 e 10,0 com NaOH ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> quando necessário. Três alíquotas de 25,00 mL foram retiradas e transferidas para erlenmeyers de 250,00 mL juntamente com 1,00 mL de solução indicadora de cromato de potássio a 5,0 % (m/v). Em seguida, fez-se a titulação com solução padronizada de nitrato de prata 0,0141 mol L<sup>-1</sup> até o aparecimento da coloração avermelhada persistente. Foi realizada uma prova em branco da mesma maneira que a amostra.

#### **4.3.2.5 Sólidos totais (ST)**

Para determinação de sólidos totais foi adotado a metodologia descrita no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (1998). A

cápsula de porcelana foi lavada e seca em estufa a 105 °C por 60 minutos, então resfriada em dessecador por mais 60 minutos e pesada imediatamente antes do uso até peso constante, em balança analítica. Em seguida, foi colocado um volume de 25,00 mL da amostra do efluente e levado à secar em estufa à 105 °C. Finalmente, fez-se a pesagem da cápsula contendo o resíduo seco até peso constante.

#### 4.3.2.6 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO é uma medida do oxigênio consumido durante a oxidação química da matéria orgânica presente no efluente. É medido a quantidade de um oxidante químico dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) consumido por uma amostra de efluente, sendo expressa em  $mg\ O_2\ L^{-1}$ .

A metodologia descrita no *Standard Methods for Examination Water and Wastewater* (1998), é utilizada para determinação da DQO. A matéria orgânica contida em um volume de amostra de 2,5 mL é oxidada na presença de 1,5 mL de dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) em meio fortemente ácido. O sulfato de prata ( $Ag_2SO_4$ ) com ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) é adicionado (3,5 mL) como catalisador da oxidação, e o sulfato de mercúrio ( $HgSO_4$ ) elimina uma possível interferência de cloreto. O branco foi feito sob as mesmas condições anteriores, substituindo-se a amostra por água deionizada.

As cubetas de reação foram colocadas em um bloco digestor de DQO (Marconi MA 4004), por 2 horas, a 148 °C, sendo removidas e resfriadas por aproximadamente 15 minutos. A determinação foi realizada por espectrofotometria a um comprimento de onda de 605 nm. Os padrões utilizados na preparação da curva de calibração foram feitos a partir de soluções de biftalato de potássio.

### 4.4 Caracterização dos corantes

#### 4.4.1 Espectrofotometria na região do visível

Uma varredura espectral foi realizada para os corantes utilizados neste estudo: o DR80 e o RB21. As leituras foram feitas na faixa de comprimento de

onda de 200-800 nm, utilizando um espectrofotômetro na região do Visível, marca VARIAN, modelo Cary 50 conc.

As análises de cor foram realizadas para cada corante, através da leitura das absorvâncias nos comprimentos de onda de 524 nm para o corante DR80 e 664 nm para o corante RB21.

A partir de soluções com diferentes concentrações de corantes, foram construídas curvas analíticas de Absorvância (nm) x Concentração ( $\text{mol L}^{-1}$ ). Assim, as determinações da concentração de corantes nas soluções aquosas durante os ensaios realizados foram obtidas através dos valores de absorvância lidos em espectrofotômetro.

#### **4.4.2 Espectrofotometria de infravermelho**

Os espectros na região do infravermelho (IV) foram obtidos em espectrofotômetro Varian 660 - IR (FT - IR *Spectrometer*) na região compreendida entre  $4000$  e  $400 \text{ cm}^{-1}$  (SILVERSTEIN & WEBSTER, 2000). As amostras foram analisadas utilizando o acessório de refletância atenuada Gladi ATR da marca PIKE com número de scans igual a 16 e resolução  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

### **4.5 Caracterização das esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R**

#### **4.5.1 Difração de raios X**

As análises de difração de raios-X foram realizadas em difratômetro X-ray Diffraction System modelo X' Pert PRO (PANalytical) utilizando filtro de Ni e, radiação Co- $\alpha$  ( $\lambda = 1,78890 \text{ \AA}$ ) e variação angular de  $10-80^\circ$  ( $2\theta$ ).

#### **4.5.2 Determinação do ponto de carga zero (pcz)**

O pH do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) foi determinado pelo método do deslocamento do pH, proposto por SRIVASTAVA (2006), no qual amostras iguais do adsorvente são colocadas em contato com 50 mL de solução de  $\text{KNO}_3$ , sob diferentes valores de pH (2 – 12). Desta forma, mede-se o pH após um período de 48 horas de contato, sob agitação constante. Plotou-se um

gráfico em que o eixo das ordenadas é colocado os valores de pH inicial e no eixo das abcissas a diferença entre o pH inicial e o pH final ( $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{inicial}} - \text{pH}_{\text{final}}$ ). Realizou-se o experimento para duas concentrações de  $\text{KNO}_3$  0,01 e 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ . O  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  é o valor de pH no qual  $\text{pH}_{\text{inicial}}$  é igual ao  $\text{pH}_{\text{final}}$ ,  $\Delta\text{pH} = 0$ . Estudo realizado em triplicatas.

#### 4.5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica é uma técnica frequentemente utilizada na pesquisa tecnológica e científica, pois permite uma determinação visual do tamanho, da forma, além da distribuição de tamanho das partículas.

Para as análises de microscopia eletrônica de varredura as amostras foram previamente recobertas com um filme de ouro em metalizador (Sputter coating attachment), modelo SCA 010 e analisadas, em seguida, em um microscópio marca LEO, modelo 1430 VP.

#### 4.6 Preparação da esfera de QTS-TiO<sub>2</sub>-R

A preparação da esfera de QTS-TiO<sub>2</sub>-R foi feita através de uma adaptação do modelo proposto por VIEIRA (2004), onde a massa de 1,5000 g de quitosana foi dissolvida por agitação em 50,0 mL de solução aquosa de ácido acético 5% (v/v) por 12 horas. Em seguida foram adicionadas diferentes massas de TiO<sub>2</sub> nas soluções de quitosana e em agitação por mais 24 horas (Tabela 4).

**Tabela 4** - Proporções diferentes de TiO<sub>2</sub> em relação a massa de quitosana para o preparo das esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R.

Esfera	Massa de TiO <sub>2</sub> (g)	Massa de Quitosana (g)	Proporção de TiO <sub>2</sub> (%)
1	1,2000	1,5000	44,4
2	0,9000	1,5000	37,5
3	0,6000	1,5000	28,6
4	0,3000	1,5000	16,6
5	0,0000	1,5000	0
6	1,5000	1,5000	100

A mistura de quitosana e  $\text{TiO}_2$  foram gotejadas em uma solução de NaOH, numa vazão constante, através de um sistema formado por um tubo de bombeamento unido em uma das suas extremidades a um capilar de diâmetro de aproximadamente 1,0 mm, com o auxílio de uma bomba peristáltica MASTERFLEX L/S (modelo 7518-00). Após o término do gotejamento as esferas ficaram em contato com uma solução de NaOH por 6 horas.

Posteriormente, estas esferas foram retiradas da solução de NaOH e repetidamente lavadas com água milli-Q até o pH da água de lavagem das esferas estarem próximos a 7,0. As esferas ficaram em contato com uma solução de glutaraldeído 2,5% (v/v) por 24 horas para serem reticuladas, mantendo uma proporção de 1,0000 g de esferas úmidas para 1,5 mL de solução de glutaraldeído. As esferas após serem retiradas da solução de glutaraldeído foram filtradas e lavadas para eliminar o excesso de glutaraldeído e colocadas para secar a 45 °C por 18 horas.

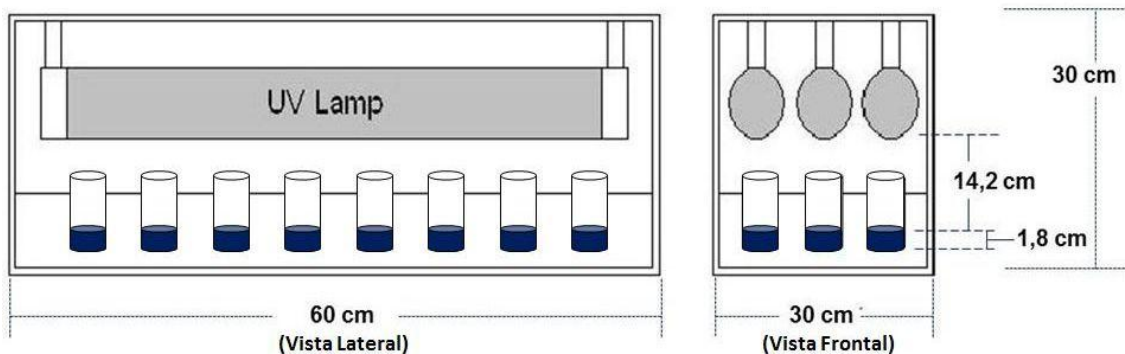
#### **4.6.1 Estudo da concentração ideal de NaOH**

Foram utilizadas concentrações distintas de NaOH com o intuito de definir a concentração ideal de hidróxido de sódio de maneira a obter esferas resistentes. As concentrações de NaOH estudadas foram 0,1; 0,5; 1,0 e 2,0 mol L<sup>-1</sup>.

#### **4.7 Construção e funcionamento da câmara fotooxidativa**

A câmara fotooxidativa é constituída por uma caixa de madeira contendo, em sua parte superior, três lâmpadas germicidas a vapor de mercúrio de 45,0 cm com 15 W de potência, que foram colocadas em cima de um banho termostaticado com agitação controlada e mantidas a temperatura de 30 °C. A parte superior da câmara é revestida com papel alumínio, visando o melhor aproveitamento da radiação UV a partir da reflexão da luz.

Os recipientes plásticos transparentes de 6,00 cm de altura e 2,80 cm de diâmetro contendo o adsorvente (QTS-TiO<sub>2</sub>-R) e a solução foram colocados no suporte do banho com agitação, conforme mostrado na Figura 13.



**Figura 13** - Câmara fotooxidativa com banho termostático (30 °C) com agitação empregada na fotooxidação/adsorção.

A distância da borda superior dos recipientes de plástico às lâmpadas foi fixada em 10,0 cm, enquanto que em relação à solução de corante no interior do recipiente de plástico corresponde a aproximadamente 14,2 cm. Os 10,0 mL de volume adicionados aos recipientes correspondem a exatamente 1,80 cm de coluna de líquido sobre as esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R. Assim, a distância das esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R no interior dos frascos de plástico no interior da câmara fotooxidativa às lâmpadas germicidas corresponde a 16,0 cm.

#### 4.8 Fotooxidação e adsorção de corantes

##### 4.8.1 Efeito da proporção de TiO<sub>2</sub> em quitosana na fotooxidação e adsorção de corantes DR80 e RB21

Os experimentos para avaliar a melhor proporção de TiO<sub>2</sub> em quitosana foram realizados em triplicatas, em frascos plástico transparentes de 50,0 mL contendo, em cada um deles, cerca de 50,0 mg das esferas produzidas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R e 10,0 mL de solução do corante na concentração 50,0 mg. L<sup>-1</sup> e no valor de pH selecionado para estudos. Os frascos foram expostos diretamente à irradiação, sob agitação na câmara fotooxidativa a 30 °C. Os experimentos de adsorção e fotooxidação foram feitos em batelada. A cada 2 horas foram retirados os frascos e feito a leitura da concentração do corante restante na solução, usando o espectrofotômetro na região do Visível, no comprimento de onda de máxima absorbância de cada corante.

#### **4.8.2 Dependência do pH na adsorção e oxidação dos corantes**

O estudo para avaliar a dependência do pH na adsorção e fotooxidação, foi feito para valores de pH que variaram de 2 a 12. Esses valores foram ajustados com soluções diluídas de ácido clorídrico e hidróxido de sódio.

Foram colocados dentro dos frascos de plástico 10,0 mL de corante com concentração de 50,0 mg L<sup>-1</sup> com pH previamente ajustadas com soluções diluídas de NaOH e HCl e 50,0 mg de esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R. Neste estudo foram utilizado as esferas com melhor resultado no processo de fotooxidação e adsorção dos corantes, conforme descrito no item 4.8.1. Estes frascos foram colocados em triplicatas no interior da câmara fotooxidativa e, em intervalos regulares de 2 horas, retiraram os frascos e as soluções foram lidas no espectrofotômetro na região do visível.

#### **4.8.3 Efeito da radiação no processo de adsorção e fotooxidação dos corantes**

Os experimentos para avaliar o efeito da radiação sobre a fotooxidação foram conduzidos em triplicatas, sob duas etapas: a primeira, o experimento foi realizado usando 50 mg das esferas de melhor proporção entre TiO<sub>2</sub> e quitosana (item 4.8.1) e 10 mL de solução de corante na concentração de 50 mg L<sup>-1</sup> em pH 7. Os frascos de plástico transparentes contendo as soluções dos corantes foram expostos diretamente à irradiação, sob agitação e a 30 °C na câmara fotooxidativa; na segunda etapa o diferencial é somente a ausência de luz. Os experimentos de adsorção e fotooxidação foram feitos em batelada. A cada 2 horas foram retirados frascos e realizada a determinação da concentração dos corantes na solução por espectrofotometria na região do visível.

#### **4.8.4 Efeito da quantidade de esferas na remoção de corantes**

O adsorvente QTS-TiO<sub>2</sub>-R foi colocado em quantidades 5, 10, 20, 30, 50, 70, 80 e 100 mg em recipientes transparentes de 50 mL e adicionados 10 mL de solução de corante 50,0 mg L<sup>-1</sup>. O estudo foi realizado em triplicata.

O pH foi ajustado para 7 (selecionado para estudo) com soluções diluídas de HCl e NaOH. Os recipientes foram colocados no interior da câmara fotooxidativa. Após 26 horas as alíquotas foram retiradas e realizadas as determinações das concentrações do corante por espectrofotometria na região do Visível.

#### **4.8.5 Cinética de fotooxidação/adsorção do corante pelas esferas de quitosana-TiO<sub>2</sub>-reticulada**

As cinéticas de adsorção foram realizadas em triplicatas, com recipientes de plástico transparentes, contendo 50 mg de esferas (QTS-TiO<sub>2</sub>-R) e 10 mL da solução de corante na concentração de 50 mg L<sup>-1</sup>, ajustado ao pH ótimo de adsorção.

Os frascos foram mantidos na câmara fotooxidativa, sob radiação UV, e em intervalos de tempo regulares de 2 - 30 horas as concentrações dos corantes eram determinadas por espectrofotometria UV/Vis.

#### **4.8.6 Estudo de reutilização das esferas de quitosana-TiO<sub>2</sub>-reticulada**

O experimento de reutilização foi avaliado da seguinte forma. Amostras de 50 mg de adsorvente foram colocadas em contato com 10,0 mL de solução de corante com concentração de 50,0 mg L<sup>-1</sup>, previamente ajustada à pH 7. Após o período de tempo necessário para atingir o equilíbrio de fotooxidação/adsorção para o corante (26 horas), as esferas foram filtradas, lavadas cuidadosamente e reutilizadas novamente no processo de adsorção/fotooxidação. As esferas foram testadas por quatro processos consecutivos de adsorção/fotooxidação. Estudo realizado em triplicatas.

#### **4.9 Emprego do processo de fotooxidação/adsorção em efluente de indústria têxtil coletado após tratamento biológico e fortificado com corante**

Estudos realizados com os efluentes têxteis fortificados com os corantes possibilitaram avaliar o efeito de matriz destes efluentes no processo de

adsorção/fotooxidação. Esses efluentes apresentam espécies orgânicas e inorgânicas que levam a possíveis complexação de intermediários, que podem levar à redução da eficiência na degradação.

#### **4.9.1 Cinética fotodegradação/adsorção de corante no efluente de indústria têxtil**

As cinéticas de fotodegradação foram realizadas em recipientes de plástico transparentes, contendo 50,0 mg de esferas de quitosana-TiO<sub>2</sub>-reticulada (dosagem ótima) e 10,0 mL da solução de efluente têxtil fortificado. O efluente foi fortificado com 1,0 mL de corante DR80 e RB21 de concentração 500,0 mg L<sup>-1</sup>, resultando em uma concentração final de 50,0 mg L<sup>-1</sup>. Os estudos para cada corantes foram realizados individualmente. Posteriormente estes efluentes fortificados tiveram seus valores de pH ajustados para 7 (valor selecionado para estudo).

Os frascos foram mantidos na câmara fotooxidativa e em intervalos de tempos regulares as alíquotas contidas nos frascos foram retiradas e tiveram suas concentrações determinadas por espectrofotometria na região do visível. O experimento foi realizado até não mais se observar o decaimento de cor do efluente.

#### **4.9.2 Efeito da concentração, pH e do tempo de fotooxidação/adsorção de efluente têxtil fortificado com corantes**

Os efeitos cinéticos da fotodegradação/adsorção foram realizados em recipientes de plástico transparentes, contendo 50,0 mg de esferas (QTS-TiO<sub>2</sub>-R) e 10,0 mL da solução de efluente têxtil fortificado. O efluente foi fortificado com 1,0, 10,0, 25,0 e 50,0 mg L<sup>-1</sup> dos corantes em estudo. Posteriormente cada concentração de efluentes fortificados teve seus valores de pH ajustados para 3, 7 e 10. Em tempos regulares eram retiradas alíquotas e analisadas por espectrofotometria UV/Vis no comprimento de onda de máxima absorbância de cada corante. Este estudo foi conduzido até se observar que não mais ocorria mudança de intensidade da cor do efluente.

#### 4.9.3 Efeito do tempo de radiação no processo de fotooxidação/adsorção

Os experimentos para avaliar o efeito da radiação sobre a fotooxidação foi conduzida em duas etapas: a primeira, o experimento foi realizado usando 50,0 mg das esferas de melhor proporção entre  $\text{TiO}_2$  e quitosana obtida no item 4.8.1 e 10,0 mL de solução de efluente fortificado com 50,0  $\text{mg.L}^{-1}$  de corante. O efluente foi adicionado em frascos de plástico transparentes e exposto diretamente à luz sob agitação a 30°C na câmara fotooxidativa; na segunda etapa tem-se as mesmas condições, exceto a ausência de luz. Os experimentos foram realizados em pH 7.

Os experimentos de adsorção e fotooxidação foram feitos em batelada. A cada 13 horas eram retirados os frascos e foram realizadas as leituras dos corantes restantes na solução, nos comprimentos de onda de máxima absorvância, por espectrofotometria UV/Vis.

#### 4.9.4 Efeito da adsorção na remoção de corantes

As cinéticas de adsorção foram realizadas em recipientes de plástico transparentes, contendo 50,0 mg de esferas de quitosana- $\text{TiO}_2$ -reticulada e 10,0 mL da solução de efluente têxtil fortificado com a corante (50  $\text{mg L}^{-1}$ ) e ajustado para pH 7.

Os frascos foram mantidos na câmara fotooxidativa, no escuro, e em intervalos de tempo regulares de 13 horas as concentrações dos corantes eram determinadas por espectrofotômetro UV.

#### 4.9.5 Estudo de reutilização das esferas de QTS- $\text{TiO}_2$ -R

O experimento de reutilização foi avaliado reutilizando as esferas sem nenhum tratamento prévio.

Amostras de 50,0 mg de adsorvente foram colocadas em contato com 10,0 mL de solução de efluente tratado fortificado com o corante na concentração de 50,0  $\text{mg L}^{-1}$ . O pH foi ajustado para 7. Após o período de tempo necessário para atingir o equilíbrio de fotooxidação/adsorção para os corantes (91 horas), as esferas eram filtradas, lavadas cuidadosamente e se

encontravam prontas para reutilização. As esferas foram testadas por quatro processos consecutivos de adsorção/fotooxidação.

#### **4.9.6 Estudo da DQO antes e após o uso das esferas de quitosana-TiO<sub>2</sub>-reticulada**

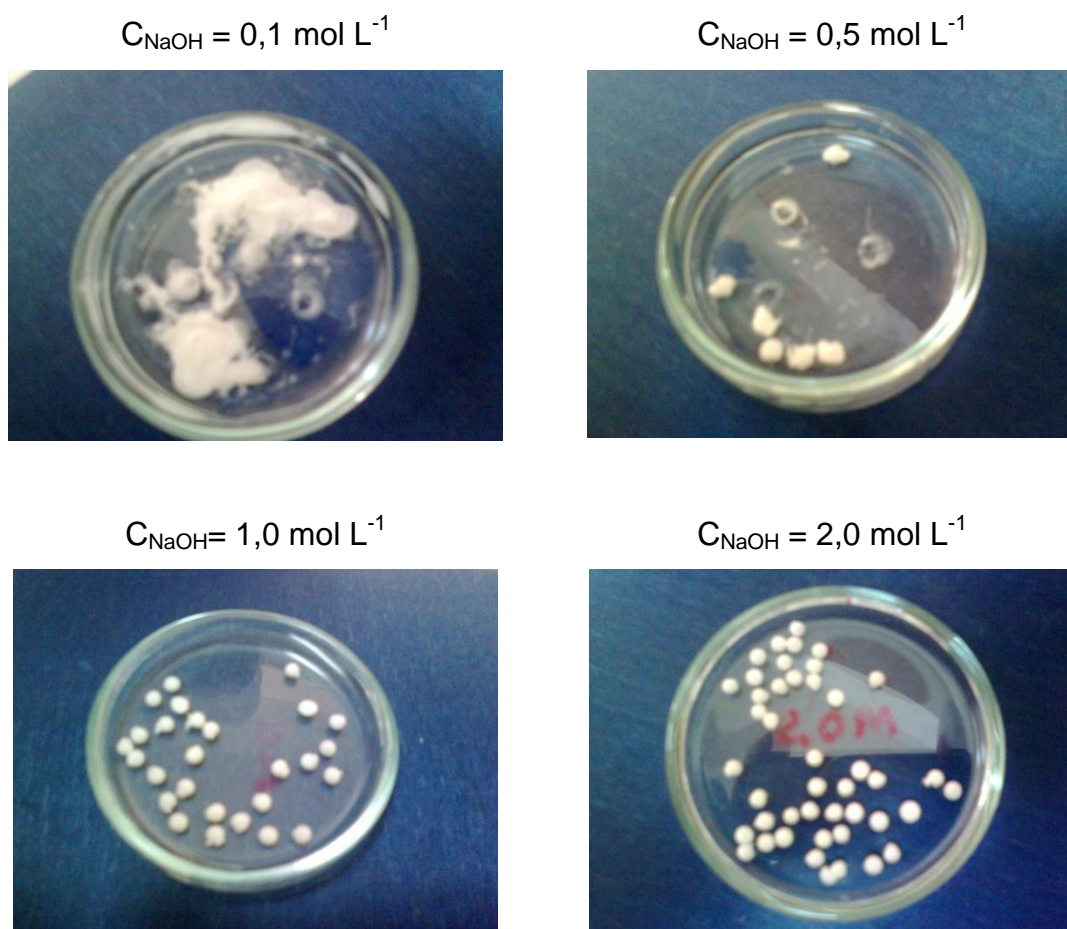
Amostras de 50,0 mg de adsorvente foram colocadas em contato com 10,0 mL de solução de efluente tratado fortificado com o corante na concentração 50,0 mg L<sup>-1</sup>. Os valores de pH de estudo foram 3, 7 e 10. Após o período de tempo necessário para atingir o equilíbrio de fotooxidação/adsorção para o corante (91 horas), realizou-se a determinação da DQO conforme o item 4.3.2.6. As amostras foram analisadas antes e após o procedimento de fotooxidação.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Estudo da melhor concentração de NaOH

As esferas foram preparadas conforme o item 4.6; uma solução de quitosana em ácido acético 5% m/v foi solubilizada e então 0,9000 g  $\text{TiO}_2$  foi adicionado.

Os resultados demonstraram que, na concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  não ocorreu formação de esferas. Já em  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  um aglomerado de quitosana- $\text{TiO}_2$  foi formado. Em  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  começam a serem formadas as estruturas de quitosana- $\text{TiO}_2$  com formado aparentemente esférico, porém muito irregulares e frágeis. Já na concentração de  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$  ocorreu a formação efetiva das esferas, além de apresentarem maior resistência no manuseio (Figura 14).



**Figura 14** – Imagens dos materiais obtidos a partir de uma solução de quitosana- $\text{TiO}_2$  gotejada em soluções de NaOH nas seguintes concentrações: 0,1; 0,5; 1,0 e  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ .

Apesar de formadas, as esferas precipitadas com banho de coagulação constituído da solução de NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup> não apresentaram boa resistência mecânica na etapa de lavagem para correção do pH até 7. Desta forma, foi utilizado o valor da solução de NaOH de 2,0 mol L<sup>-1</sup> como ideal para a formação das esferas de quitosana-TiO<sub>2</sub> (QTS-TiO<sub>2</sub>).

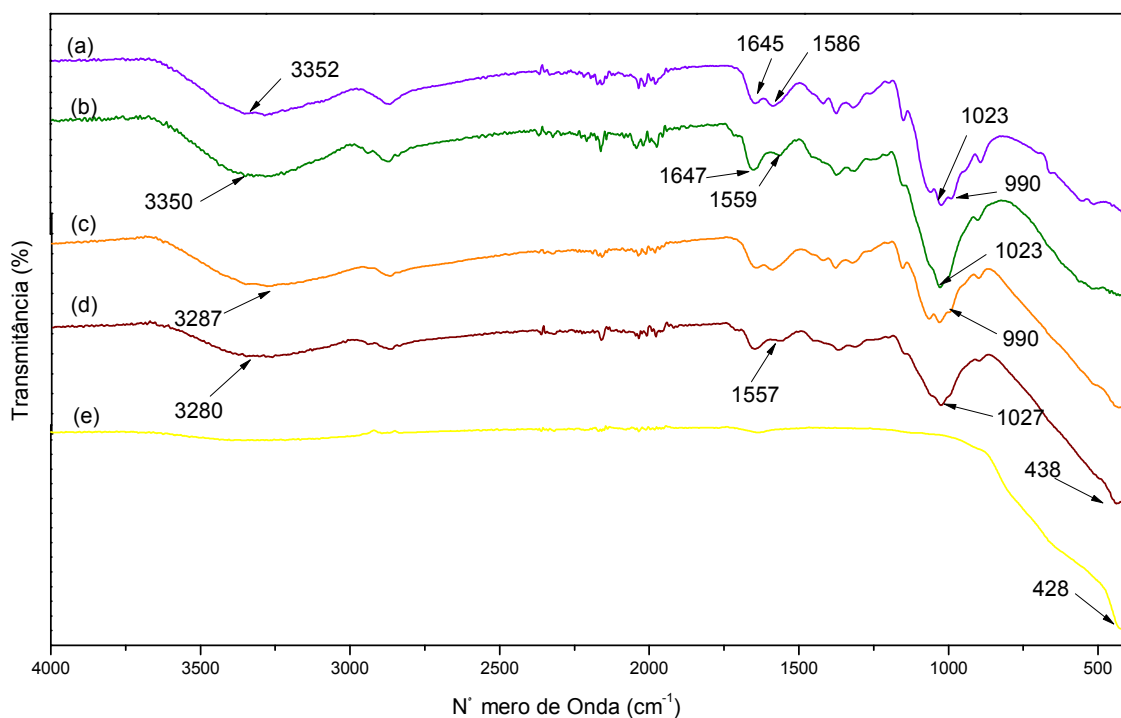
Logo após o procedimento de formação das esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>, as mesmas foram submetidas a uma reação com glutaraldeído com o intuito de obter as mesmas vantagens quanto este é aplicado para reticulação das esferas de quitosana, ou seja, melhorar a resistência a degradação química e biológica, aumentar a força mecânica e a resistência a valores de pH extremos.

## 5.2 Caracterização das esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R

### 5.2.1 Espectros de infravermelho para amostras de QTS, TiO<sub>2</sub>, QTS-TiO<sub>2</sub>, QTS-TiO<sub>2</sub>-R e QTS-R.

A Figura 15 mostra os espectros na região do infravermelho para a QTS (pura, sem reticulação) e o TiO<sub>2</sub>, além das esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>, QTS-TiO<sub>2</sub>-R e QTS-R. As principais bandas observadas para a QTS (Figura 15 (a)) foram: banda de estiramento de O-H em 3352 cm<sup>-1</sup>, a qual aparece sobreposta à banda de estiramento N-H; deformação axial de amida I (C=O) em 1645 cm<sup>-1</sup>; deformação angular N-H de amina primaria em 1586 cm<sup>-1</sup>; em 990 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento C-O e estiramento da ligação C-N em 1023 cm<sup>-1</sup>. Na amostra de QTS-R (Figura 15 (b)) pode-se observar que a intensidade da banda referente à amina primaria diminuiu (1559 cm<sup>-1</sup>), denotando que estes grupos foram ligados às moléculas de glutaraldeído, formando uma nova estrutura denominada imina (N=C). A presença deste grupo resultou numa absorção em 1647 cm<sup>-1</sup>, sobreposta à banda de amida primária. Não houve o aparecimento de bandas características entre 1700-1750 cm<sup>-1</sup>, relacionadas aos grupos aldeído, sugerindo que não existem aldeídos sem reagir na cadeia do polímero reticulado. Este dado também pode ser indicativo de que não há grupos aldeídos pendentos (livres) como ramificações na cadeia da quitosana, conforme mencionado anteriormente, indicando que apenas a reticulação ocorreu (TORRES *et al.*, 2005).

Em relação associação de  $\text{TiO}_2$  (Figura 15 (e)) com QTS-R, uma nova banda Ti-O em  $438\text{ cm}^{-1}$  foi observada na associação QTS- $\text{TiO}_2$ -R (Figura 15 (d)), o que pode ser atribuído à imobilização de  $\text{TiO}_2$  na matriz de quitosana. Este sinal obtido é semelhante ao encontrado por LI (2008). Na QTS-R uma banda característica de estiramento do grupamento O-H em  $3350\text{ cm}^{-1}$  foi alterado, tendo se deslocado para um número menor de onda nas esferas de QTS- $\text{TiO}_2$ -R ( $3280\text{ cm}^{-1}$ ). Esta alteração na banda do grupamento O-H sugere o aparecimento de ligações de hidrogênio, porém devido à reticulação, não foi possível observar uma mudança no estiramento do grupamento C-O no espectro de QTS- $\text{TiO}_2$ -R pela ocorrência da sobreposição desta com a banda do grupamento C-N em  $1027\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 15** – Espectros de infravermelho das amostras de (a) QTS, (b) QTS-R, (c) QTS- $\text{TiO}_2$ , (d) QTS- $\text{TiO}_2$ -R e (e)  $\text{TiO}_2$ .

Contudo, no espectro da QTS e QTS- $\text{TiO}_2$  o valor da banda de estiramento C-O não alterou ( $990\text{ cm}^{-1}$ ) sugerindo que pode não ter ocorrido interação com o  $\text{TiO}_2$ . Também não foi observada alteração na banda característica dos grupamentos N-H entre a QTS- $\text{TiO}_2$ -R ( $1557\text{ cm}^{-1}$ ) e QTS-R ( $1559\text{ cm}^{-1}$ ) sugerindo uma possível interação com o  $\text{TiO}_2$ .

Portanto, não foi observada uma significativa alteração nas bandas dos grupamentos O-H e de N-H nas esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R em comparação com QTS-R, pela incorporação do TiO<sub>2</sub>, no qual pudesse sugerir uma possível interação química entre estes. No entanto, as interações que podem estar ocorrendo são apenas de caráter físicos entre os grupos da QTS e O-Ti-O.

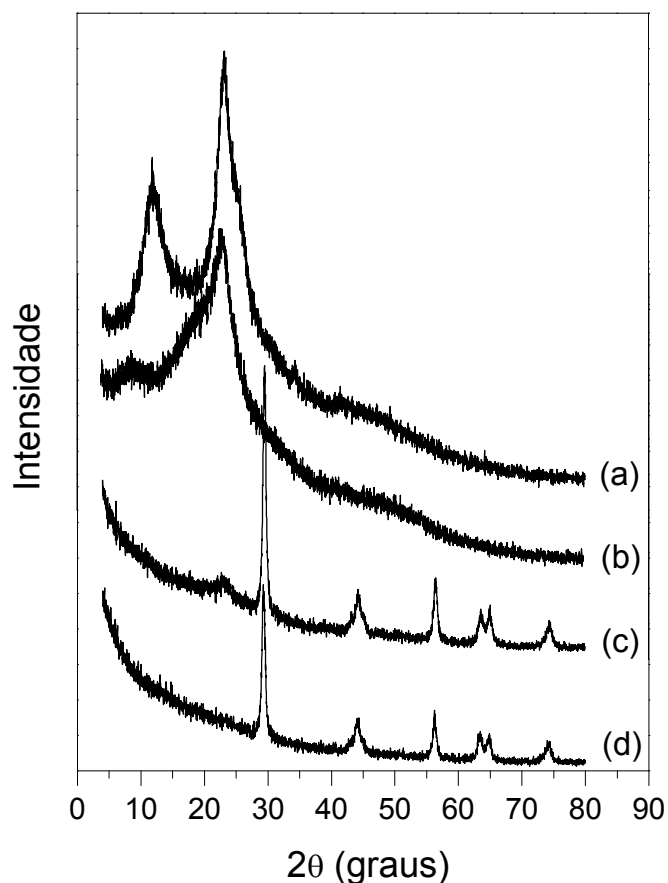
### 5.2.2 Difração de Raios-X

Na Figura 16 estão representados os difratogramas de raio-X da quitosana antes e depois da reticulação com glutaraldeído. Conforme descrito na literatura (SENEL & McCLURE, 2004; KURITA, 2001) e ilustrado na Figura 16 (a), a quitosana é reconhecidamente um polímero semicristalino. No caso da quitosana sem reticulação, foi observado um pico bem definido em  $2\theta$  igual a 23,3° e um outro pico menos intensos em  $2\theta$  igual a 11,8°, valores estes que se aproximam dos obtidos por XU e colaboradores (2005). Vale a pena ressaltar que a quitosana normalmente apresenta características de polimorfismo, sem registros de padrões absolutos de cristalinidade, conforme relatos da literatura.

As diferenças observadas especificamente relativas aos padrões de cristalinidade podem ser atribuídas à procedência do material, que é de origem natural, a massa molar, a capacidade de absorção de água pelo polímero e ao grau de desacetilação do polímero precursor, a quitina. As medidas de raios-X mostraram que a quitosana sem reticulação (Figura 16 (a)) apresentou maior cristalinidade do que a reticulada (Figura 16 (b)). A diminuição do sinal do pico no difratograma da quitosana-reticulada (Figura 16 (b)), bem como o alargamento deste e uma acentuada diminuição do pico de  $2\theta$  igual a 11,8°, indica que a estrutura cristalina da quitosana foi destruída, pelo menos parcialmente, depois do processo de reticulação. Este comportamento é similar ao observado por MONTEIRO & AIROLDI (1999) e também por CESTARI e colaboradores (2004).

A Figura 16 (c) apresenta o perfil do difratograma do catalisador TiO<sub>2</sub> impregnado em quitosana-reticulada. Nesta figura podemos verificar a existência de titânia anatásio em  $2\theta$  igual a 29,4°, em comparação com a Figura 16 (d), referente ao dióxido de titânio. Não existem bandas largas, como

na quitosana ou mesmo na quitosana-reticulada. Segundo SOUZA (2009), isto não quer dizer que a quitosana desapareceu mas sim que o  $\text{TiO}_2$  não ficou preso aos sítios ativos da quitosana. Os pontos de  $2\theta$  igual  $44,2^\circ$  e  $56,5^\circ$  são representados como pontos de segunda maior intensidade, não apresentando alteração entre o difratograma de  $\text{TiO}_2$  (Figura 16 (d)) e quitosana- $\text{TiO}_2$ -reticulada (Figura 16 (c)).



**Figura 16** – Difratogramas de Raios-X: (a) QTS, (b) QTS-R, (c) QTS- $\text{TiO}_2$ -R, (d)  $\text{TiO}_2$ .

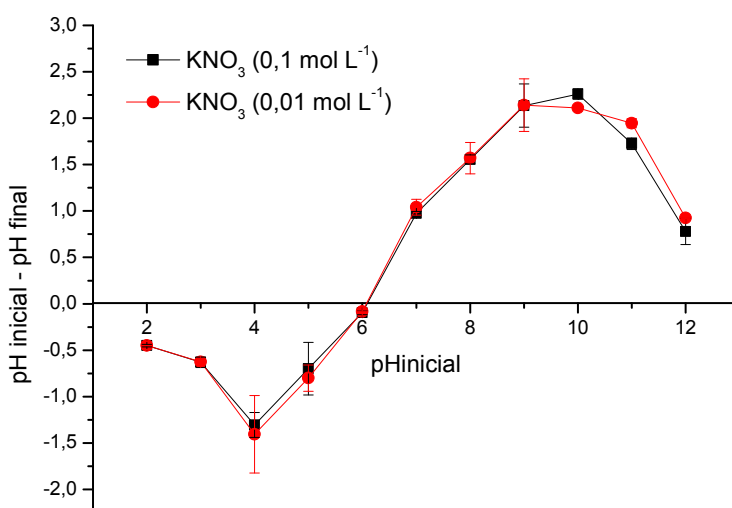
### 5.2.3 Determinação do ponto de carga zero (pcz)

O pH é um parâmetro fundamental no processo de adsorção em solução, pois determina a carga superficial e governa as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorbato.

O pH do ponto de carga zero,  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  é o pH abaixo do qual a superfície da substância em estudo é positiva, enquanto que acima deste valor é negativa (AYRANCI & HODA, 2005). A importância desta variável na adsorção é que as

cargas do adsorbato e do adsorvente devem ser opostas para que haja uma maior interação entre ambos. Se as cargas forem iguais, o processo de adsorção será prejudicado, pois haverá repulsão eletrostática (TOLEDO *et al.*, 2005). Assim, o ponto de carga zero (pcz) pode ser definido como o pH da solução em equilíbrio com as esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R estão balanceadas, isto é, a carga líquida da superfície é nula.

A Figura 17 apresenta os resultados obtidos para a determinação do ponto de carga zero das esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R com proporção 37,5% (TiO<sub>2</sub>) apresentou pH<sub>pcz</sub> 6,2. O valor do pcz encontrado pode ser do TiO<sub>2</sub> já que este recobriu toda a superfície da esfera de QTS-TiO<sub>2</sub>-R. Este valor está próximo ao pH<sub>pcz</sub> do TiO<sub>2</sub> encontrado na literatura, entre 5,8 e 6,9 (GERENTE *et al.*, 2007); e do pK<sub>a</sub> da quitosana na faixa de 6,3 e 7,2, dependendo do grau de acetilação e força iônica (CRINI & BADOT, 2008).

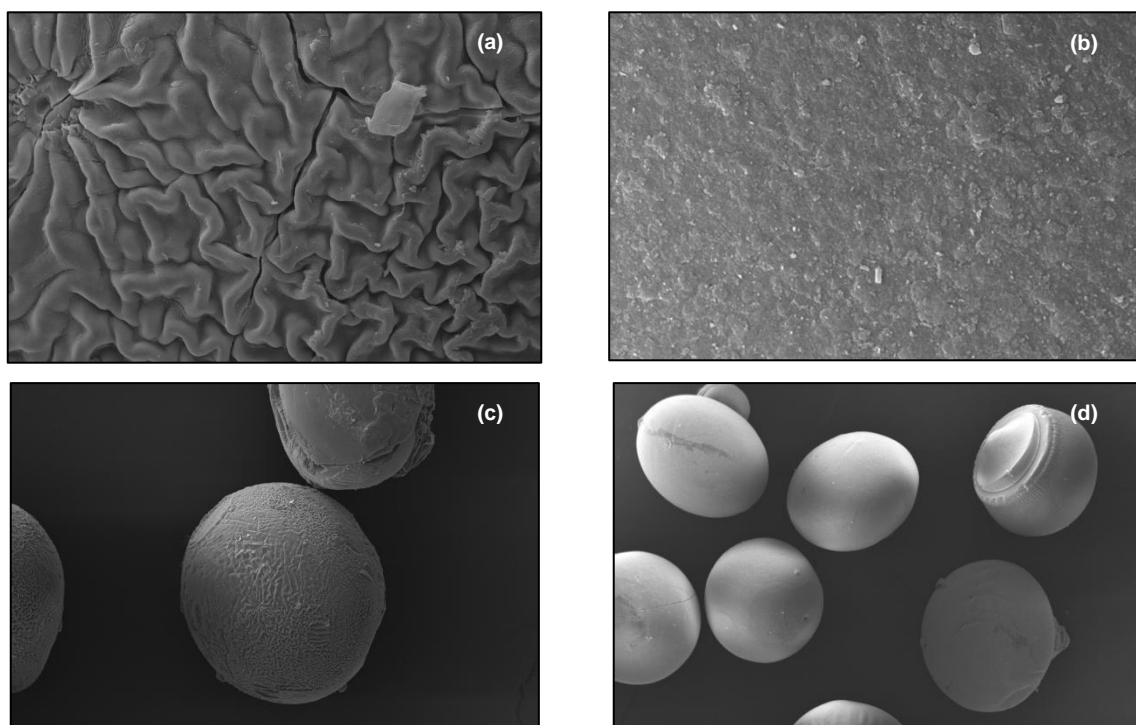


**Figura 17:** Ponto de carga zero (pcz) das esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R. Condições experimentais: 1,0000 g das esferas, 50 mL da solução de KNO<sub>3</sub> à 0,01 mol L<sup>-1</sup> e 0,10 mol L<sup>-1</sup>, tempo de agitação 48 horas e temperatura de 25 °C.

#### 5.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para avaliar a forma e a topografia das esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R. As micrografias de MEV das esferas de QTS-R e QTS-TiO<sub>2</sub>-R são apresentadas na Figura 18. A avaliação microscópica revelou que tanto as esferas de QTS-R quanto às esferas de

QTS-TiO<sub>2</sub>-R apresentaram um formato esférico (Figura 18 (c) e (d)). Também foi observada uma morfologia superficial irregular e levemente enrugada na QTS-R (Figura 18 (a)) enquanto que na superfície das esferas com TiO<sub>2</sub> (Figura 18 (b)), apresentou uma superfície menos enrugada indicando possivelmente a incorporação do TiO<sub>2</sub> recobrando a superfície das esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R.



**Figura 18:** Micrografias das esferas de (a) QTS-R (escala = 30 μm); (b) QTS-TiO<sub>2</sub>-R (escala = 200 μm); (c) QTS-R (escala = 10 μm) e (d) QTS-TiO<sub>2</sub>-R (escala = 200 μm).

### 5.3 Efluente Têxtil

O efluente têxtil utilizado para estudos é oriundo da etapa de tratamento biológico por sistema de lodos ativados, coletado em novembro de 2010.

#### 5.3.1 Determinação dos parâmetros físico-químicos

Alguns resultados dos parâmetros físico-químicos estão listados na Tabela 5.

Em relação às normas legais estabelecidas em Minas Gerais pelo COPAM (DQO máximo para descarte de  $250 \text{ mg L}^{-1}$ ), o efluente tratado apresenta-se inadequado para descarte em corpos receptores.

**Tabela 5** – Parâmetros físico-químicos determinados para o efluente têxtil.

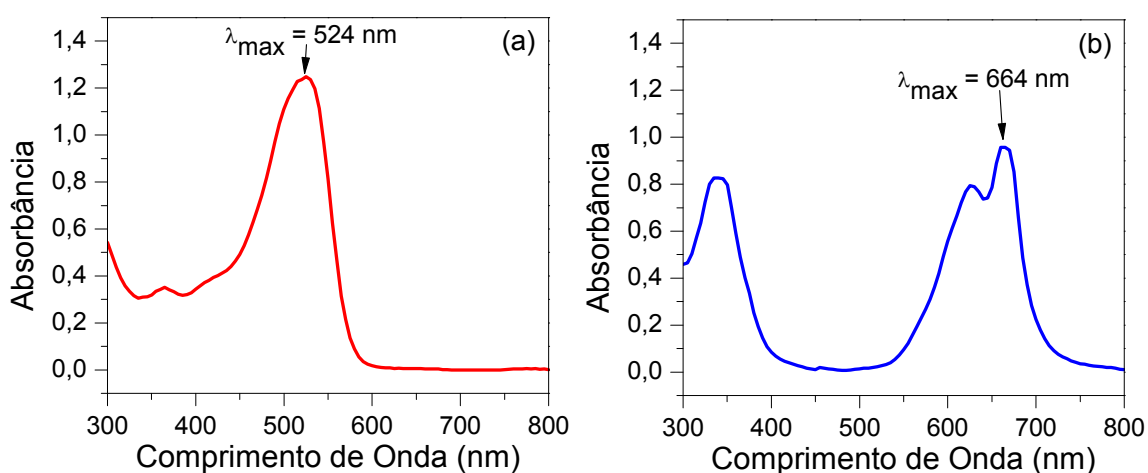
Parâmetro	Unidade	Efluente Tratado <sup>a</sup>
pH		$7,83 \pm 0,22$
Condutividade	$\text{mS cm}^{-1}$	$4,978 \pm 0,077$
Alcalinidade	$\text{mg L}^{-1} \text{ CaCO}_3$	$633 \pm 2,9$
Cloreto	$\text{mg L}^{-1}$	$588 \pm 0,9$
ST	$\text{mg L}^{-1}$	$1662 \pm 31$
DQO	$\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$	$441 \pm 33$

<sup>a</sup>Valor médio ( $n = 3$ )  $\pm$  estimativa do desvio padrão.

## 5.4 Os corantes DR80 e RB21

### 5.4.1 Espectrofotometria na região do visível

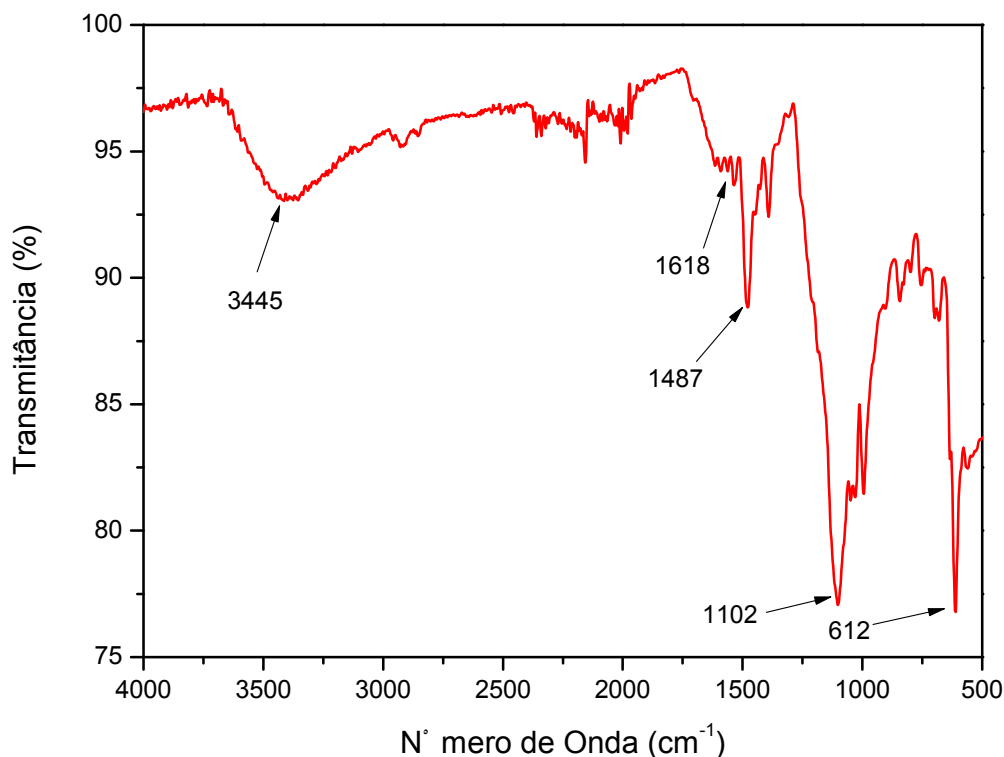
Foi determinado o comprimento de onda de máxima absorção em 524 nm através da varredura na região do visível para o corante DR80, conforme mostrado na Figura 19 (a). Enquanto que para o corante RB21 o comprimento de onda de máxima absorção foi encontrado em 664 nm (Figura 19 (b)). Estes valores foram utilizados para as determinações da concentração através do método espectrofotométrico UV/Vis.



**Figura 19** – Espectros de varreduras para os corantes (a) DR80 e (b) RB21.

### 5.4.2 Espectroscopia no infravermelho

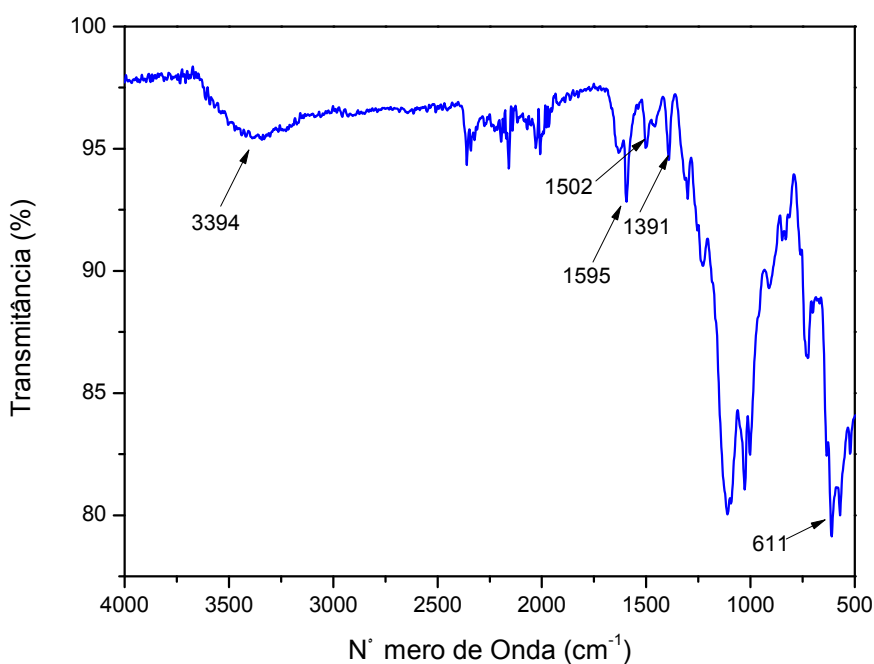
A Figura 20 mostra o espectro na região do infravermelho para o corante DR80.



**Figura 20** – Espectro de infravermelho na faixa de 500-4000  $\text{cm}^{-1}$  do corante DR80.

De acordo com a Figura 20, as principais bandas observadas foram de estiramento O-H, sendo compatível com a forma e posição de uma banda em aproximadamente  $3445 \text{ cm}^{-1}$ , presentes em ligações de hidrogênio, que podem ser atribuídas a presença tanto de grupos carboxílicos quanto de grupos fenólicos. A presença destes grupos fenólicos é confirmada pelo estiramento C-O na faixa de  $1102 \text{ cm}^{-1}$ . Outro destaque é a presença de grupos C=C (derivados de naftalenos) na faixa de  $1487 \text{ cm}^{-1}$ . Referente aos íons sulfanados, uma banda na região de  $612 \text{ cm}^{-1}$  e presença de uma banda de amida em  $1618 \text{ cm}^{-1}$ .

Enquanto que a análise da Figura 21 referente ao corante RB21 sugere a presença de uma banda em aproximadamente  $3394\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento de grupos N-H de sulfonamidas, com base na posição e intensidade, sendo confirmado pelo aparecimento de uma banda em  $1391\text{ cm}^{-1}$  referente a deformação angular assimétrica de  $\text{SO}_2$ . Outra banda detectada é observada em  $1595\text{ cm}^{-1}$ , indicando o estiramento C=C do anel aromático. Pode-se observar a presença de ácido sulfônico através do aparecimento da deformação angular de  $\text{SO}_2$  em  $611\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 21** - Espectro de Infravermelho na faixa de  $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  do corante RB21.

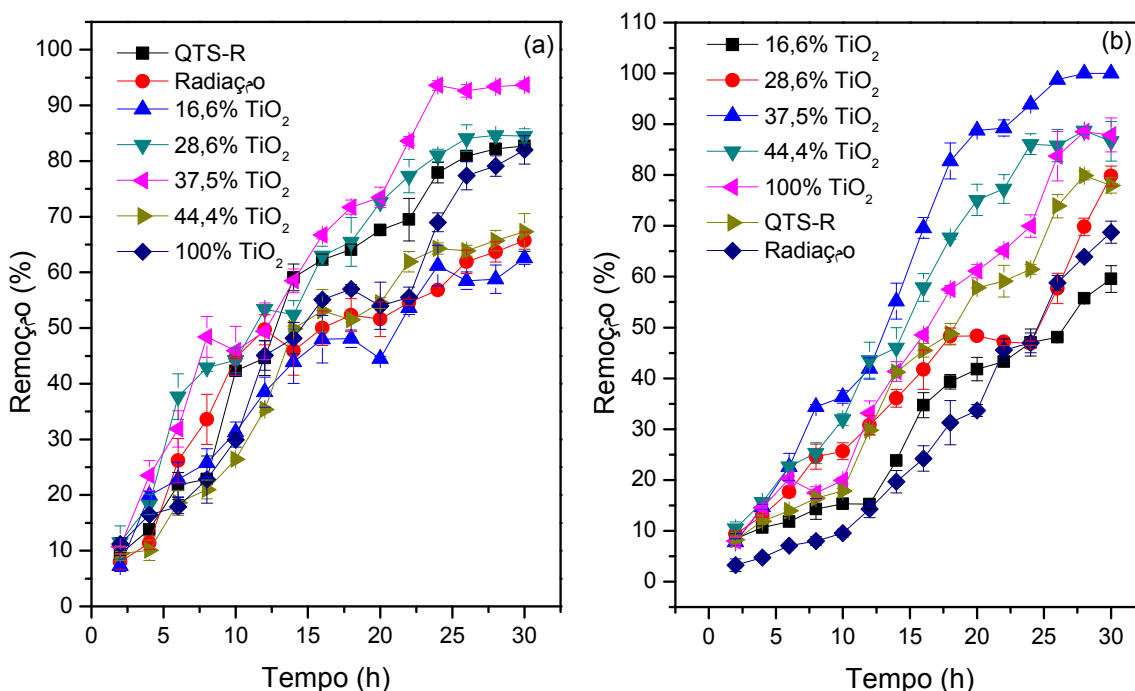
### 5.4.3 Procedimentos de fotooxidação/adsorção

#### 5.4.3.1 Efeito da proporção de $\text{TiO}_2$ e quitosana

Estudos foram realizados para se obter a proporção de  $\text{TiO}_2$  em quitosana, que resultassem em uma melhor eficiência no processo de adsorção-fotooxidação e conseqüentemente na porcentagem de remoção de corante DR80 e RB21. Assim, quantidades crescentes de  $\text{TiO}_2$  foram adicionados a uma massa fixa de 1,5000 g de quitosana. Os resultados obtidos

para a porcentagem de remoção de corantes são mostrados na Figura 22 (a) para o corante DR80 e na Figura 22 (b) para o corante RB21.

De acordo com as Figuras 22 (a) e (b) nas primeiras 15 horas não se observa uma boa separação entre as proporções de  $\text{TiO}_2$  atuando nas remoções do DR80 e RB21 onde existe uma lenta degradação dos corantes pelas esferas. Logo após este tempo, praticamente 50% da coloração das soluções foram descoloridas.



**Figura 22** - Estudo da proporção de  $\text{TiO}_2$  e quitosana na adsorção e fotooxidação do (a) DR80 e (b) RB21. Condições experimentais: temperatura de  $30^\circ\text{C}$ ; 50 mg de esferas; 10 mL da solução do corante a  $50\text{ mg L}^{-1}$ ; sob radiação UV.

#### 5.4.3.2 Dependência do pH no processo de adsorção e fotooxidação

Um parâmetro importante nas reações fotocatalíticas ocorrendo nas superfícies de partículas é o valor do pH da solução. O efeito do pH na adsorção e fotooxidação do DR80 é mostrado na Figura 23 (a) enquanto para o RB21 na Figura 23 (b).

Tanto para o DR80 quanto para o RB21 o aumento nos valores de pH da solução de corante, provocou uma diminuição na eficiência de degradação.

Para o DR80, o aumento do pH da solução de corante de 2 – 12 diminuiu a degradação de 98,8% para 37,2%. Enquanto para o RB21 o aumento do pH

da solução de corante de 2 – 12 diminui a degradação 100 % para 68 %. O valor de pH desempenha um efeito significativo no processo de fotodegradação de corantes (KONSTANTINO & ALBANIS, 2004).

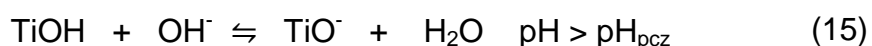
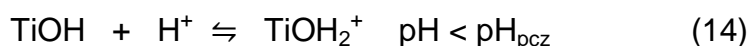
A interpretação dos efeitos de pH na eficiência do processo de degradação fotocatalítica é difícil de ser explicada, porque além da carga superficial, fatores como produção de radical hidroxila e natureza do substrato podem interferir (CLAUSEN, *et al.*, 2007).

Em relação às cargas superficiais, a interação eletrostática entre as esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R e os corantes DR80 e RB21 podem ter contribuído para auxiliar no processo fotocatalítico.

A adsorção máxima ocorrida em valores de pH 2 e 3 podem ser explicadas pela existência de interações eletrostáticas intensas entre a superfície das esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R e as moléculas dos corantes DR80 e RB21 em solução. Segundo DAMASCENO (2008), os corantes DR80 apresentam pK<sub>a1</sub> = 2,17 e segundo SILVEIRA NETA (2009) o RB21 com pK<sub>a1</sub> = 1,80. Desta forma, em valores de pH > pK<sub>a</sub> apresentam grupos ionizáveis com cargas negativas. Enquanto, as esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R em valores de pH < pH<sub>pcz</sub>, encontram-se protonadas devido às contribuições tanto da quitosana como do TiO<sub>2</sub>.

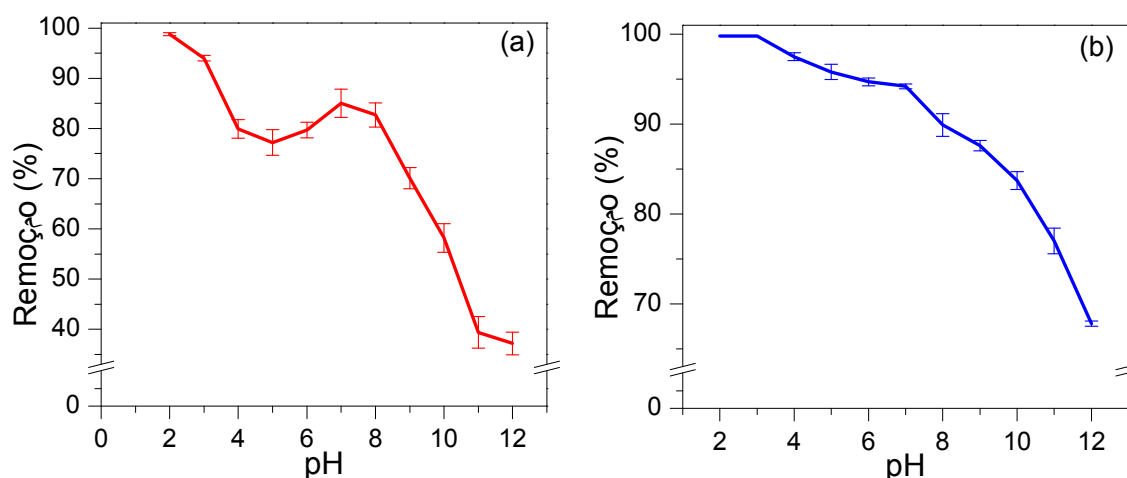
O corante DR80 apresentou uma eficiente porcentagem na remoção mesmo em pH 2 (98%), apesar do seu pK<sub>a1</sub> estar em 2,17. Assim, por estar próximo ao pH da solução e o pK<sub>a</sub> do corante pouca influencia exerceu na protonação dos grupamento das moléculas do corante DR80.

É bem estabelecido que o dióxido de titânio possui caráter anfótero, ou seja, espécies iônicas dependentes do pH. Logo, em pH inferiores ao seu pH<sub>pcz</sub> (6,2) possui carga positiva (TiOH<sub>2</sub><sup>+</sup>) e carga negativa (TiO<sup>-</sup>) em pH superiores, conforme as seguintes reações (Equações 14 e 15) (GUETAÏ & AMAR, 2005):



Devido às interações eletrostática entre o TiOH<sub>2</sub><sup>+</sup> e o corante, o processo de degradação ocorre por oxidação direta através da lacuna positiva formado pela banda de valência no semiconductor e também pelo radical

hidroxila, que pode ser formado em meio ácido pela reação entre a lacuna positiva e a molécula de água adsorvida.

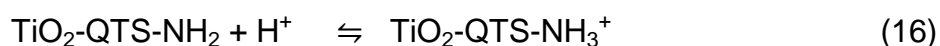


**Figura 23** - Porcentagem de remoção do corante (a) DR80 e (b) RB21 com o estudo da variação do pH. Condições experimentais: temperatura de 30 °C; 50,0 mg de esferas; 10,0 mL da solução do corante à 50,0 mg L<sup>-1</sup>; tempo de agitação de 26 horas; sob radiação UV.

De acordo com CLAUSEN (2007), considerando-se que sob radiação apenas as moléculas adsorvidas na superfície de TiO<sub>2</sub> podem sofrer degradação, a descoloração ocorrerá à medida que o sítio ativo torna-se disponível e seja ocupado por outra molécula de corante da solução.

Da literatura (UZUN & GÜZEL, 2004; CHATTERJEE *et al*, 2005; ANNADURAI *et al*, 2008; MILLER & ZIMMERMAN, 2010) sabe-se que o pK<sub>a</sub> da quitosana é por volta de 6,4 – 7,2, dependendo do grau de acetilação e força iônica. Assim, a carga líquida na sua superfície poderá ser positiva, neutra, ou negativa dependendo das condições do meio.

Em meio ácido, ocorre a protonação do grupamento amina (QTS-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>), o qual é responsável pela geração de cargas positivas na superfície do suporte. Por outro lado, o corante investigado é aniônico significando que ele apresenta carga negativa em soluções, deste modo, para valores de pH menores do que o pK<sub>a</sub> da quitosana, o processo de adsorção pode ser explicado pela atração eletrostática entre o grupamento amina do adsorvente e o grupo sulfônico do adsorvato, de acordo com o seguinte modelo (Equações 15-17):



Pelo fato da quitosana estar associada ao dióxido de titânio, isto pode auxiliar na degradação das moléculas adsorvidas pela quitosana, devido à aproximação com o semicondutor.

Assim, em meio ácido tem-se a contribuição devido à adsorção, mas não se apresentam íons hidróxido necessários para contribuir com a formação do radical hidroxila. Já em solução neutra a alcalina, a espécie predominante é o radical HO<sup>•</sup>, gerado pela oxidação de íon hidróxido disponível na superfície de TiO<sub>2</sub> utilizando a luz como catalisador; mas a superfície da esfera repele as moléculas do corante (mesma carga negativa), dificultando a ação do radical hidroxila. Quanto à quitosana, em valores de pH maiores do que o pK<sub>a</sub>, um aumento no valor de pH faz com que a força eletrostática diminua, devido à pouca interação da quitosana com o corante, inibindo o processo de adsorção.

Como foi observado na Figura 23 (a), no processo de fotooxidação/adsorção do DR80 possui seu valor máximo em pH entre 2,0 e 3,0. Entretanto, foi escolhido o pH 7,0 para estudos posteriores, pelo fato de promover uma remoção significativa do corante DR80 de 85% e do RB21 de 94,2 % (Figura 23 (b)). Além de ser próximo do valor encontrado em efluentes têxteis tratados. Possibilitando uma aplicação direta das esferas combinado ao processo de fotodegradação/adsorção em efluentes, como forma tratamento terciário sem necessitar de uma correção nos valores de pH.

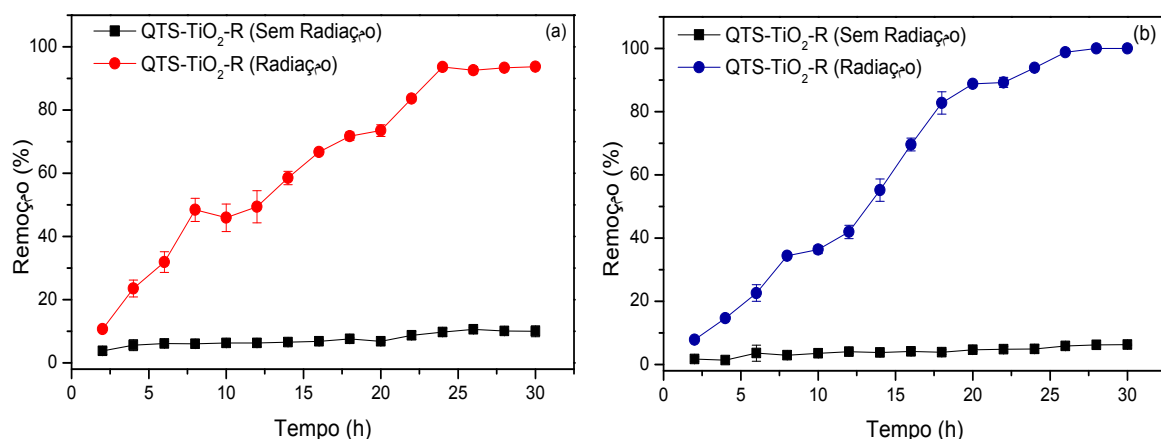
#### 5.4.3.3 Efeito do tempo de radiação no processo de adsorção e fotooxidação

Este estudo foi realizado na presença e na ausência de radiação UV, utilizando as esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R (37,5%).

A Figura 24 (a) mostra que para todos os intervalos de tempo (em horas) estudados, o sistema que estava sob radiação UV apresentou porcentagem de degradação do corante cerca de 80% maior para o DR80 e para o RB21 (Figura 24 (b)) de 93%, comparado com os resultados obtidos pelo sistema

sem radiação UV. Isto mostra a importância da utilização da luz como catalisador para acelerar a fotooxidação do corante.

Esta porcentagem superior de remoção de cor pode ser um valor bastante expressivo se considerarmos o tratamento de grandes volumes de efluentes industriais. Assim, podemos sugerir que o QTS-TiO<sub>2</sub>-R pode ser utilizado como um tratamento terciário de efluentes de indústria têxtil.



**Figura 24** - Estudo do efeito da radiação na remoção do (a) DR80 e (b) RB21. Condições experimentais: temperatura de 30 °C, 50,0 mg de esferas, 10,0 mL de solução de corante à 50,0 mg.L<sup>-1</sup>.

A quantidade de remoção do corante pelas esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R em pH 7 na ausência de luz foi de 10,0% de remoção para DR80 e 5,0 % para o RB21.

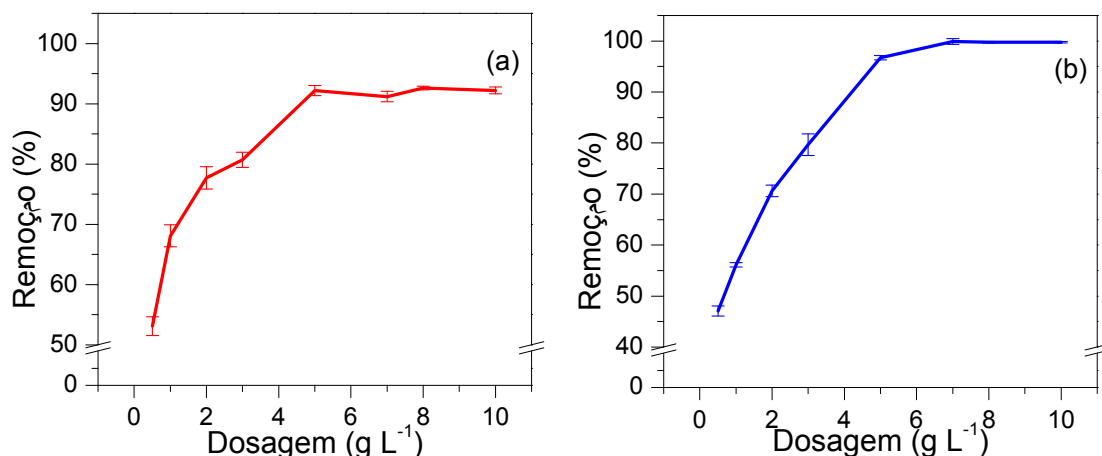
Na ausência de radiação, o fenômeno que ocorre apenas é o de adsorção. Assim, a ausência de uma eficiente adsorção em pH 7 é justificável pois este pH é maior do que o valor de pH<sub>pcz</sub> das esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R de valor igual a 6,2 e dos grupos ionizáveis dos corantes DR80 (pK<sub>a1</sub> = 2,17, pK<sub>a2</sub> = 3,55 e pK<sub>a3</sub> = 5,53) e RB21 (pK<sub>a1</sub> = 1,80, pK<sub>a2</sub> = 3,45 e pK<sub>a3</sub> = 5,63) (DAMASCENO, 2008; SILVEIRA NETA, 2009). Quando o adsorvato e a superfície da esfera apresentam a mesma carga, ocorre repulsão entre ambos e a adsorção é mínima (AYGUN *et al.*, 2003; TOLEDO *et al.*, 2005).

Porém, ocorre um ligeiro aumento nas adsorções dos corantes DR80 e RB21 com o tempo de contato, em pH 7, apesar deste pH estar acima dos pH<sub>pcz</sub>. Isto poderia indicar uma afinidade das esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R pelas moléculas dos corantes, capaz de vencer as forças repulsivas devido à

semelhança de suas cargas (SAEED *et al.*, 2005; PELEKANI & SNOEYINK, 2000).

#### 5.4.3.4 Efeito da massa de esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R na remoção de corantes

A Figura 25 (a) mostra as porcentagens de remoção dos corantes DR80 enquanto a Figura 25 (b) o RB21 em relação à quantidade de adsorvente (mg).



**Figura 25** - Porcentagem de remoção de corante (a) DR80 e (b) RB21 pelas esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R. Condições experimentais: temperatura de 30 °C; tempo da agitação de 26 horas; 10,0 mL de solução de corante à 50,0 mg L<sup>-1</sup>; em pH = 7,0; sob radiação UV.

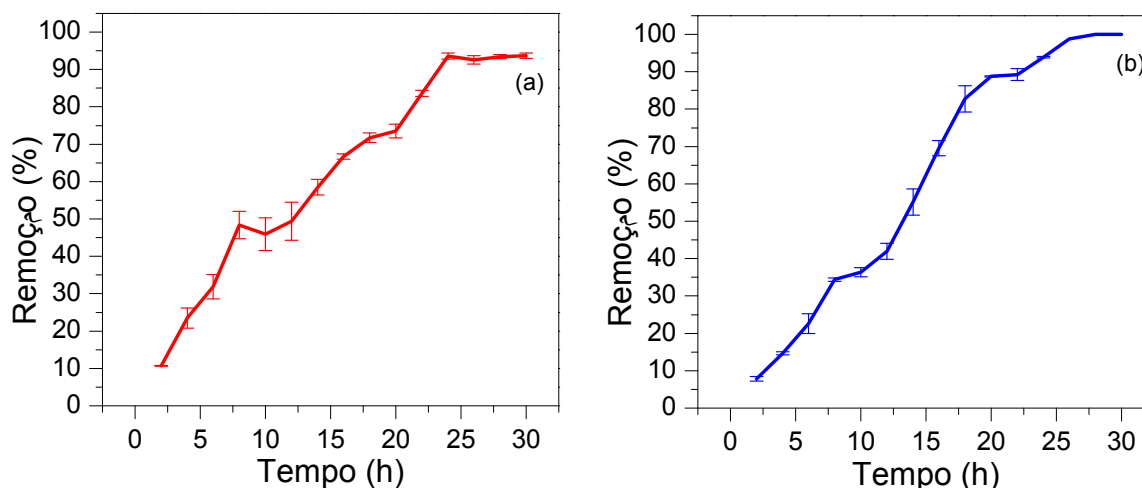
Verifica-se que a eficiência de remoção aumentou com a quantidade de adsorvente. Assim quando se aumentou a quantidade de adsorvente de 0,5 para 10,0 g L<sup>-1</sup>, verifica-se um aumento na eficiência de remoção.

Entretanto, a quantidade de esferas escolhidas para os estudos posteriores dos corantes DR80 e RB21 foram de 50 mg (5,0 g L<sup>-1</sup>). Esta dosagem apresentou uma remoção de 92,0% para o corante DR80 enquanto para o RB21 de 96,7%. Em relação a massa de 100 mg (10,0 g L<sup>-1</sup>) a porcentagem de remoção foram de 92,2% para o DR80 e 99,8% para o RB21. Logo, utilizando a metade da quantidade de adsorvente (50 mg) apresentou uma pequena diferença na remoção dos corantes em relação a dosagem de 100 mg, sendo de 0,2% para DR80 e 3,1% para o RB21.

O emprego de menor quantidade de adsorvente proporciona uma maior viabilidade, pois ocasionará um menor custo de aplicação em efluentes industriais.

#### 5.4.3.5 Cinética de fotooxidação/adsorção

As Figuras 26 (a) e (b) representam as cinéticas de fotooxidação/adsorção dos corantes DR80 e RB21, respectivamente. Nestas figuras são apresentadas as porcentagens de remoção em função dos tempos.



**Figura 26** – Porcentagem de remoção do corante (a) DR80 e (b) RB21 pela variação do tempo. Condições experimentais: temperatura de 30 °C, 10,0 mL de solução de corante à 50,0 mg L<sup>-1</sup>; em pH = 7,0; sob radiação UV

Podemos verificar que para ambos os corantes as porcentagens de permaneceram constantes a partir de aproximadamente 26 horas. Portanto este foi o tempo fixado para os processos de adsorção/fotooxidação dos corantes DR80 e RB21 pelas esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R nos estudos experimentais.

A estabilidade na porcentagem de remoção após 26 horas pode ser devido a baixa concentração de corante, ou seja, as moléculas de corante estarem tão dispersa que dificulta a colisão efetiva entre elas e os radicais hidroxila, tornando isso menos provável (CLAUSEN & TAKASHIMA, 2007).

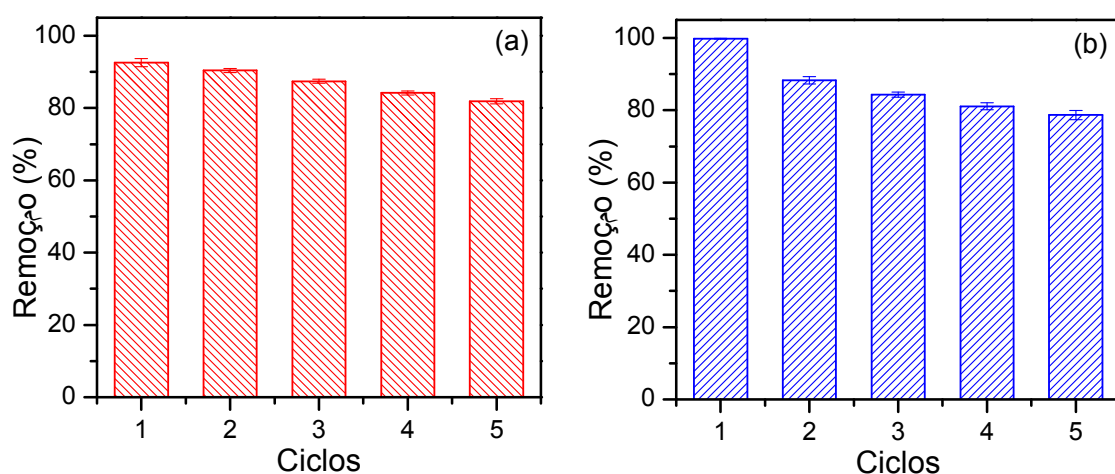
#### 5.4.3.6 Estudo da reutilização das esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R

#### 5.4.3.6 Estudo da reutilização das esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R

Como as esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R não apresentaram pelo aspecto visual degradação, um estudo foi realizado para verificar o seu reuso.

As esferas de quitosana-TiO<sub>2</sub>-reticulada foram testadas por cinco processos consecutivos de adsorção-fotooxidação de 26 horas. A Figura 27 (a) mostra os resultados obtidos da reutilização das esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R para o corante DR80 e a Figura 27 (b) para o RB21.

De acordo com a Figura 27 (a) após a quinta reutilização, o processo de fotooxidação/adsorção permaneceu com satisfatória eficiência na degradação do corante DR80. No primeiro ciclo a porcentagem de remoção foi de 92,6% com um decaimento de 10,7% observado até o quarto ciclo de 81,9%.



**Figura 27** – Quantidade máxima removida dos corantes (a) DR80 e (b) RB21 pelas esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R em diferentes ciclos de reutilização. Condições experimentais: temperatura de 30 °C; em pH = 7,0; 10,0 mL de solução de corante à 50,0 mg L<sup>-1</sup>; tempo de agitação de 26 horas; 50,0 mg de esferas; sob radiação UV.

Enquanto que na reutilização das esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R no tratamento do corante RB21 (Figura 27 (b)) apresentou uma eficiência de remoção do corante de 98,8% no primeiro ciclo com um decaimento de 21,1% até o quinto ciclo de reutilização onde a porcentagem de remoção do corante ficou em 78,7%.

Os resultados revelaram que é possível a reutilização das esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R, uma vez que até o quinto ciclo de reutilização os processos de fotooxidação/adsorção permanecem com satisfatória eficiência na degradação do corante RB21 e DR80.

## 5.5 Aplicação das esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R na degradação de uma amostra real de efluente de indústria têxtil fortificado com corante DR80 e RB21

### 5.5.1 Cinética fotodegradação/adsorção

A Figura 28 (a) e (b) representa a cinética de fotooxidação/adsorção do DR80 e RB21, respectivamente, em solução de efluente têxtil tratado, onde é demonstrado a porcentagem de remoção em relação ao tempo em pH 7. Podemos verificar que o tempo para a porcentagem de remoção permanece constante e foi muito maior na degradação do corante em efluente do que em meio aquoso. Este tempo de equilíbrio começou a ser atingindo em 91 horas de experimento para o DR80 e 78 horas para o RB21, sob radiação UV/Vis.

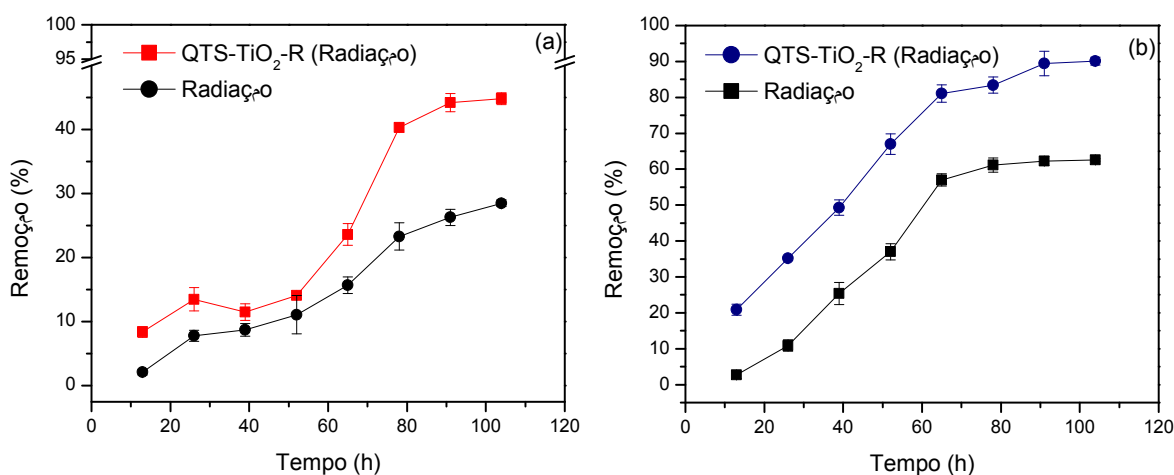
Além da cor apresentada pelo efluente, um aumento na coloração foi provocado pela adição de corantes. Assim, tal aumento de coloração provoca um maior impedimento à penetração da luz e seu espalhamento por entre o efluente. Tal condição impede a radiação de atingir a superfície do semicondutor TiO<sub>2</sub>; desta forma diminui o processo de fotooxidação. Logo, o processo de fotodegradação do corante em solução, torna-se mais lento.

Apesar do tempo maior, as esferas apresentaram uma eficiência na remoção do corante em efluente fortificado para o DR80 de cerca de 44,2%. Em meio aquoso a porcentagem de remoção de DR80 foi de 93%. Já o RB21 apresentou uma melhor eficiência de fotodegradação no efluente, 89,4%. O corante RB21 demonstrou ser mais fotossensível à radiação do que o DR80; o mesmo comportamento foi observado com estes corantes em meio aquoso.

Outra hipótese relaciona o efeito matriz do efluente na fotodegradação/adsorção, segundo ARSLAN e colaboradores (2000), a composição das águas residuárias têxteis pode conter grande influência sobre os processos de oxidação fotoquímica. Certos íons inorgânicos, cujas presenças em efluente têxtil se dão em altas concentrações, não podem ser desprezados. Há um efeito inibidor do Cl<sup>-</sup>, tipicamente encontrado em águas residuárias têxteis em grandes concentrações, que pode reagir com os radicais hidroxila, competindo com os sítios ativos (Equação 18) (APLIN & WAITE, 2000).



Como  $\text{Cl}^\bullet$  é menos reativo que os radicais hidroxila, o excesso de  $\text{Cl}^-$  poderia ter inibido a descoloração tanto do corante DR80 quanto do RB21. Pela Figura 28 (a) podemos observar a contribuição da radiação na fotodegradação do corante DR80 e para o RB21 (Figura 28 (b)) em efluente fortificado.

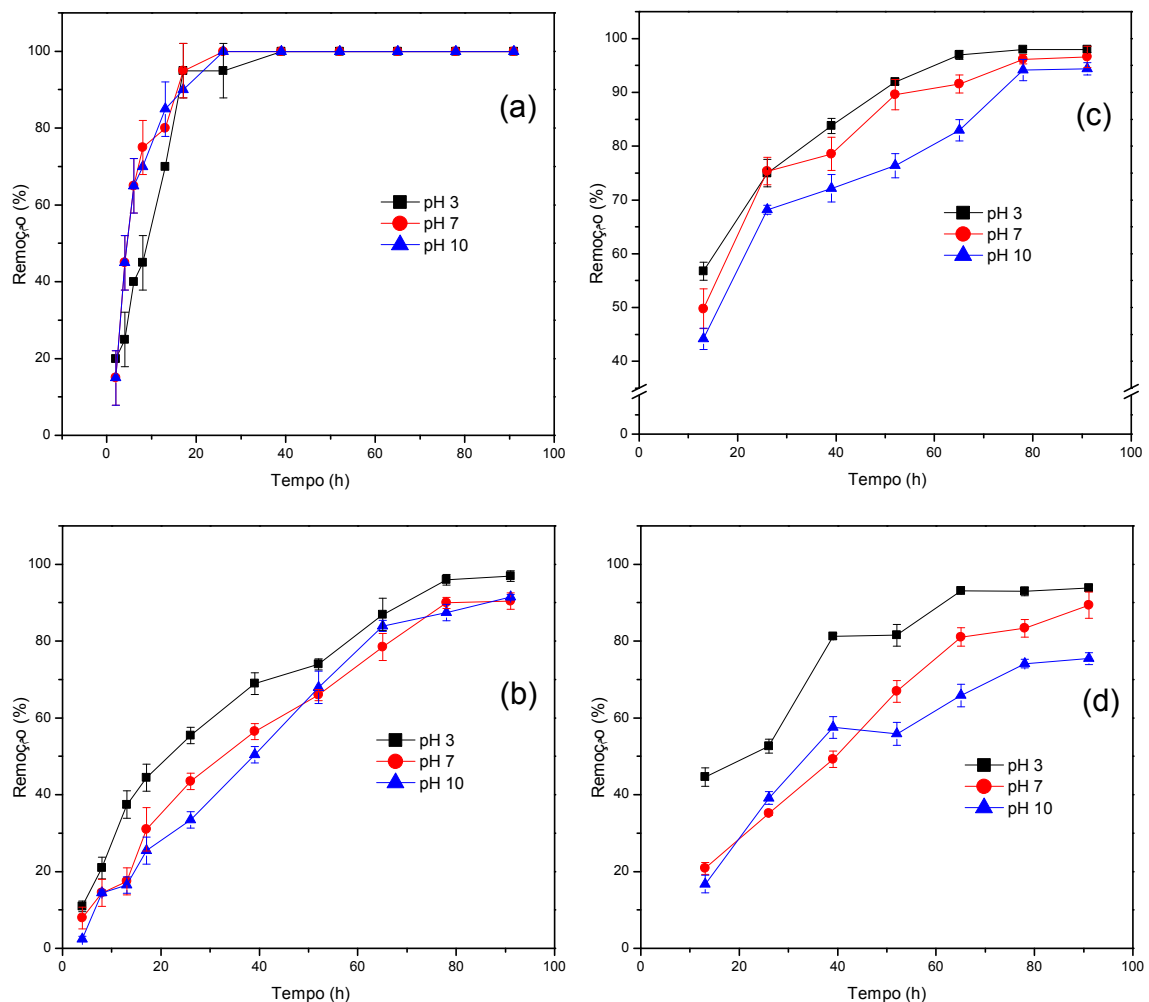


**Figura 28** – Porcentagem de remoção com a variação do tempo na fortificação do efluente têxtil tratado com os corantes (a) DR80 e (b) RB21. Condições experimentais: temperatura de 30 °C; em pH 7,0; 10,0 mL de solução de corante à 50,0 mg L<sup>-1</sup>; tempo de agitação de 104 horas; 50 mg de esferas; sob radiação UV.

A eficiência de remoção do corante DR80 pelas esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R no tempo de 60 horas é de cerca de 20%, sendo pequena a diferença em relação à degradação pela luz que é de 15%. O RB21 foi mais eficientemente removido que o DR80 na presença de QTS-TiO<sub>2</sub>-R, onde a porcentagem de remoção foi cerca de 80% em 60 horas e alcançando quase 90% em 91 horas. Para o DR80, a partir de 60 horas houve um aumento significativo na sua remoção, alcançando cerca de 44,2% em 91 horas. No tempo de 91 horas a remoção do DR80 na presença de somente radiação, a remoção foi cerca de 25%, uma diferença de 19,2% quando comparado com a presença de QTS-TiO<sub>2</sub>-R. Possivelmente o aumento de eficiência de remoção com tempo pode ser justificado pela quantidade de fótons que atingem a superfície do fotocatalisador, aumentando com a descoloração do efluente fortificado, ou seja, beneficiando a passagem da radiação pela solução de corante/efluente e melhorando a eficiência do processo.

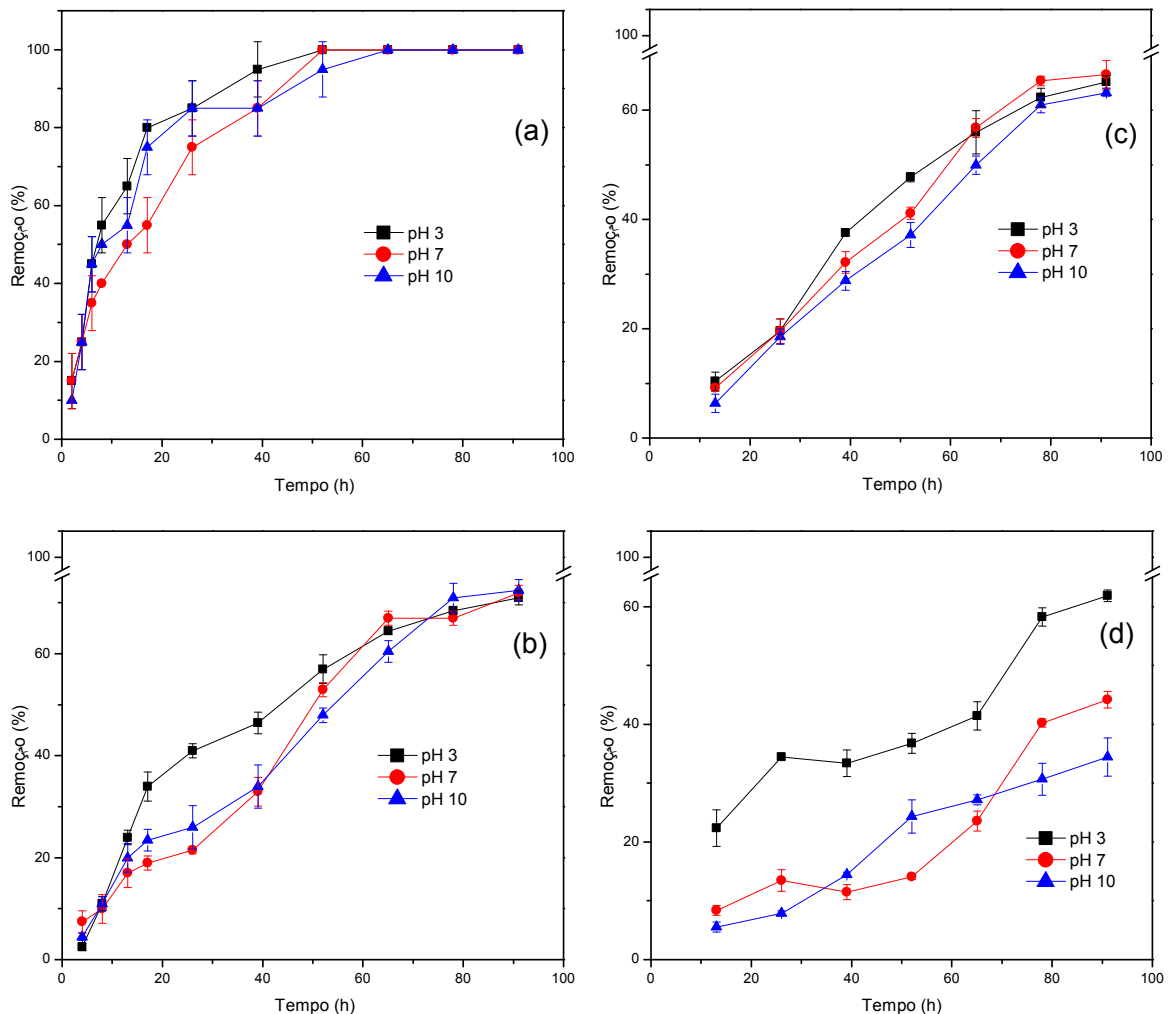
### 5.5.2 Efeito da concentração, pH e do tempo de fotooxidação/adsorção no tratamento de efluente têxtil fortificado

A concentração do corante é um parâmetro importante no tratamento de efluentes. Pelas Figuras 29 e 30, pode-se observar que de um modo geral nos instantes iniciais a fotooxidação/adsorção dos corantes DR80 e RB21 foi rápida para a concentração de  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  em todos os valores de pH. Neste caso, teve-se uma porcentagem de remoção do corante RB21 de cerca de 96% em um tempo de 18 horas, alcançando 100% em 25 horas (Figura 29 (a)). Para o DR80 em 22 horas obteve-se uma remoção de cerca de 80% e alcançando 100% em 45 horas (Figura 30 (a)).



**Figura 29** – Efeito do tempo de radiação, pH e concentração na fotooxidação/adsorção em efluente têxtil tratado fortificado com RB21. Condições experimentais: (a)  $1,0$ ; (b)  $10,0$ ; (c)  $25,0$  e (d)  $50,0 \text{ mg L}^{-1}$  de RB21, tempo de agitação de 91 horas; temperatura de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ .

O aumento na concentração inicial do corante de modo geral diminui a porcentagem de degradação. Neste caso o corante mais concentrado irá absorver radiação UV diminuindo a eficiência do processo fotooxidativo gerado pelas esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R.



**FIGURA 30** – Efeito do tempo de radiação, pH e concentração na fotooxidação/adsorção em efluente têxtil tratado fortificado com DR80. Condições experimentais: (a) 1,0; (b) 10,0; (c) 25,0 e (d) 50,0 mg L<sup>-1</sup> de DR80, tempo de agitação de 91 horas; temperatura de 30 °C.

Considerando o pH 7, em 91 horas de tratamento para as concentrações de 50, 25 e 10 mg L<sup>-1</sup>, as eficiências de remoção foram de 44,2 %, 55,6 % e 72%, respectivamente para o corante DR80 e para o corante RB21 essas eficiências de remoção foi de 89,4%, 93% e 95% respectivamente.

Considerando o valor de pH 7, no tempo de 91 horas de tratamento, para as concentrações de 50, 25 e 10 mg L<sup>-1</sup>, as eficiências de remoção foram

de 44,2 %, 55,6 % e 72%, respectivamente para o corante DR80 e para o corante RB21 essas eficiências de remoção foi de 89,4%, 93% e 95% respectivamente.

A interpretação dos efeitos do pH sobre a eficiência do processo de fotodegradação de corante é uma tarefa difícil, porque três mecanismos possíveis podem contribuir para a degradação do corante, ou seja, através de ataque radical hidroxila, oxidação direta pela lacuna positiva e redução direta pelo elétron na banda de condução. Parece que o efeito do pH sobre a degradação dos poluentes é variável pois as lacunas positivas são consideradas as principais espécies de oxidação em valores de pH baixos, enquanto os radicais hidroxila são considerados as espécies predominantes em meio neutro ou pH elevado (GUETTAÏ & AIT AMAR, 2005).

Em relação ao decaimento de eficiência na degradação de corantes em efluentes, além dos corantes adicionados, existe uma carga de matéria orgânica recalcitrante que absorve a radiação UV, dificultando a penetração da radiação até às esferas.

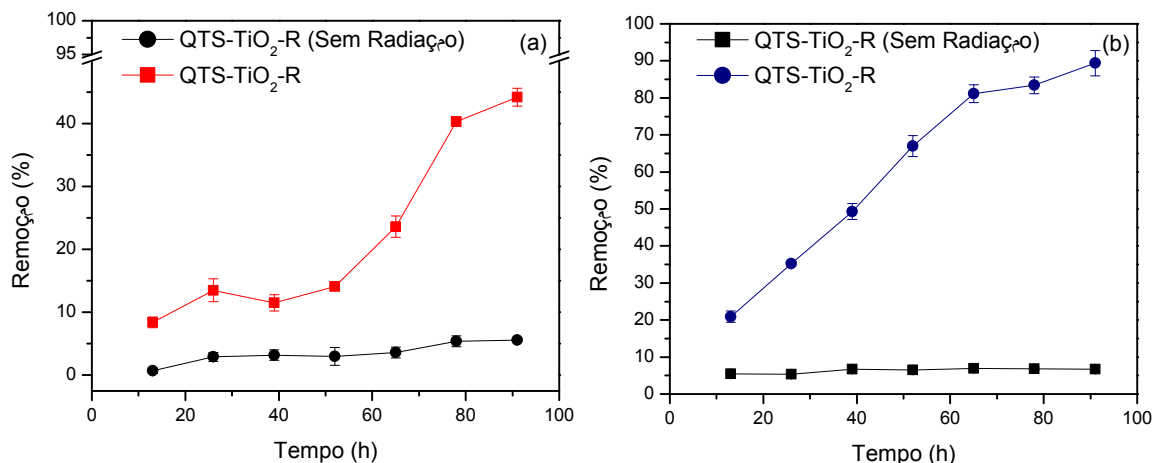
### **5.5.3 Efeito do tempo de radiação no processo fotooxidativo avançado**

Este estudo foi realizado na presença e na ausência de radiação UV, utilizando as esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R (37,5% de TiO<sub>2</sub>).

As Figuras 31 (a) e (b) mostram que para todos os intervalos de tempo estudados, o sistema que estava sob radiação UV apresentou uma maior porcentagem na degradação dos corantes DR80 e RB21. A porcentagem de degradação do corante RB21 em 91 horas foi de 82% maior que o resultado obtido pelo sistema sem radiação UV (6,7%) (Figura 31 (b)). Enquanto que para o DR80 a porcentagem de remoção em 91 horas foi de 38,6% maior em relação ao sistema apenas sem radiação UV (5,6%) (Figura 31 (a)). Aqui então fica clara a importância da utilização da luz como catalisador para acelerar a oxidação do corante. O corante DR80 apresentou uma menor porcentagem de remoção (44,2% em 91 horas) na presença de radiação do que o corante RB21 (89,4% em 91 horas).

A porcentagem de remoção obtida com as esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R na presença de radiação pode ser um valor bastante expressivo considerando

grandes volumes de efluentes industriais a serem tratados. Sendo assim, a QTS-TiO<sub>2</sub>-R sob radiação UV mostra-se de grande interesse para ser utilizada como um tratamento terciário dos efluentes de indústria têxtil.



**Figura 31** - Estudo do efeito da radiação na remoção dos corantes: (a) DR80 e (b) RB21. Condições experimentais: temperatura de 30 °C; 10,0 mL de solução de corante à 50,0 mg L<sup>-1</sup>; tempo de agitação de 91 horas; em pH = 7,0; 50 mg de esferas.

A porcentagem na remoção do corante pelas esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R na ausência de radiação foi pequena, cerca de 5,6 %, demonstrando que a adsorção está pouco influenciando na remoção deste corante. O mesmo fenômeno ocorreu com a fortificação do efluente têxtil tratado com RB21. A quantidade na remoção do corante pelas esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R ficou em torno de 6,7%. O corante RB21 foi mais adsorvido quando comparado ao DR80 pelas esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R.

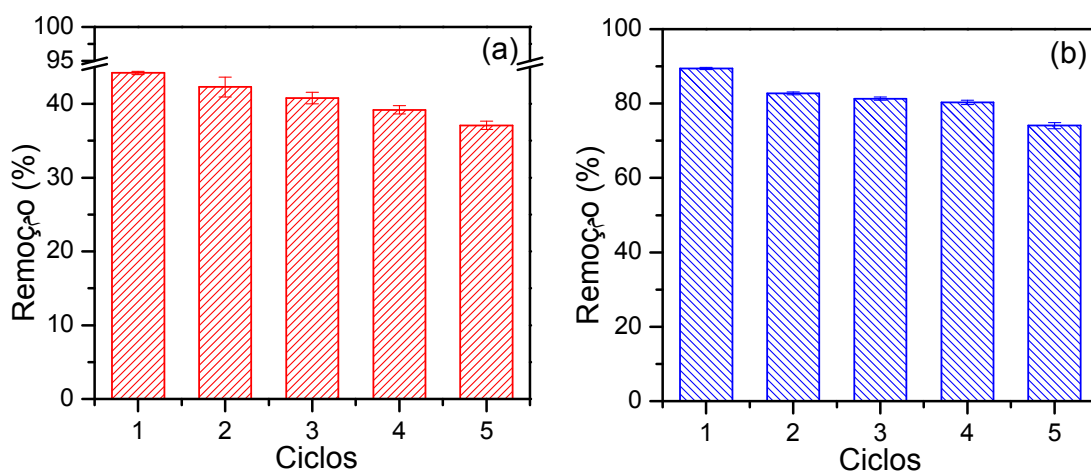
#### 5.5.4 Estudo de reutilização das esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R

Na primeira utilização das esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R no tratamento do fortificado com o corante DR80 (Figura 32 (a)) foi possível obter uma porcentagem de remoção de 44,2% enquanto que com as reutilizações até o quinto ciclo este valor foi decaindo, ou seja, 42,3% para o segundo, 40,8% para o terceiro, 39,2% no quarto e de 37,1% para o quinto ciclo.

Já para o efluente fortificado com o corante RB21 (Figura 32 (b)), na primeira utilização das esferas a porcentagem de remoção foi de 89,4%. Os

valores obtidos nos quinto ciclos de reutilização foram de 82,7 % para o segundo, 81,3% para o terceiro, 80,4 % no quarto e no quinto ciclo 74,1%.

Os resultados mostraram que as esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R após o quarto ciclo de reutilização, o processo de fotooxidação/adsorção ainda permanece eficientemente na fotodegradação do corante RB21 (Figura 32 (b)). Em relação ao corante DR80 (Figura 32 (a)), foi observado da mesma forma que o corante RB21 uma pequena diminuição na eficiência de remoção mesmo após os quatro ciclos de utilização das mesmas esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R.



**Figura 32** – Quantidade máxima removida dos corantes (a) DR80 e (b) RB21 pelas esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R em diferentes ciclos de reutilização. Condições experimentais: temperatura de 30 °C; em pH = 7,0; 10,0 mL de solução de corante (efluente fortificado) à 50,0 mg L<sup>-1</sup>; tempo de agitação de 91 horas; 50,0 mg de esferas; sob radiação UV.

### 5.5.5 Estudo da DQO antes e após o uso das esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R

A baixa eficiência na degradação da matéria orgânica recalcitrante que permanece no efluente após o tratamento biológico (Tabela 6) pode ter ocorrido devido à presença de espécies tais como o íon Cl<sup>-</sup>, que competem pelo radical hidroxila, diminuindo a sua eficiência de degradação da matéria orgânica. Outra hipótese é a adsorção pelas esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R de compostos orgânicos além das moléculas do corante, presentes no efluente, vindo a prejudicar a formação do radical hidroxila, pois estão ocupando sítios ativos do catalisador TiO<sub>2</sub> e assim prejudicando a geração dos radicais hidroxila.

Da mesma forma que a degradação do corante pode ser observada pela diminuição de cor do efluente, pode estar também ocorrendo a degradação de outros compostos orgânicos presentes no efluente, mas não proporcionando uma diminuição significativa no valor da DQO. Assim o fato de não ter conseguido uma boa mineralização da matéria orgânica se deve à presença de varias espécies orgânicas e inorgânicas em solução, formando uma matriz complexa e também devido à presença de compostos orgânicos recalcitrantes, pois o efluente já havia passado por tratamento biológico (secundário) por lodos ativados.

**Tabela 6** – Avaliação da demanda química de oxigênio antes e após o uso das esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R em pH 7.

Matriz	DQO (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>		Remoção (%) <sup>a</sup>
	Antes	Depois	
E.T. <sup>1</sup>	441	421	4,5
E.T. + DR80 <sup>2</sup>	495	443	10,5
E.T. + RB21 <sup>3</sup>	488	454	6,9

(1) Efluente Tratado (E.T.); (2) Efluente Tratado fortificado com DR80; (3) Efluente Tratado fortificado com RB21. <sup>a</sup>Valor médio (n = 3) ± estimativa do desvio padrão.

## 6. CONCLUSÕES

A concentração da solução de hidróxido de sódio influenciou diretamente na formação das esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R. A concentração de 2,0 mol L<sup>-1</sup> foi considerada ideal na formação de esferas para aplicação neste trabalho.

A modificação química da quitosana com TiO<sub>2</sub> e glutaraldeído formando o complexo QTS-TiO<sub>2</sub>-R, um adsorvente-fotooxidativo, foi testada em corante do tipo direto (DR80) e reativo (RB21) e mostrou-se vantajosa devido ao melhoramento das propriedades da quitosana que, após a modificação, apresentou-se mais estável quimicamente a valores extremos de pH. No caso do TiO<sub>2</sub> ao ser suportado na quitosana minimizou-se o problema de recolhimento quando adicionado na forma de pó.

Os resultados obtidos demonstraram que o processo de adsorção e fotooxidação de corante pela esfera de QTS-TiO<sub>2</sub>-R é dependente de diversos fatores: radiação UV, pH, tempo de equilíbrio e quantidade de adsorvente.

Estudando a proporção de TiO<sub>2</sub> e quitosana na adsorção e fotooxidação dos corantes DR80 e RB21, encontra-se a melhor proporção na quantidade de 0,9000 g de TiO<sub>2</sub> em uma massa de 1,5000 g de quitosana, ou seja, as esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R formadas por 37,5% de TiO<sub>2</sub>.

A escolhida do pH 7,0 para estudos foi pelo fato de promover uma remoção significativa do corante e, ao mesmo tempo, ser próximo do valor encontrado para efluentes de indústrias têxteis.

O estudo do tempo de remoção dos corantes DR80 e RB21 pelo adsorvente/fotocatalisador mostrou que o equilíbrio foi alcançado em 26 horas em meio aquoso e 91 horas para o efluente fortificado.

A quantidade de adsorvente escolhida foi de 50,0 mg, pelo fato de promover uma descoloração dos corantes próxima à da quantidade de 100 mg, porém utilizando uma quantidade menor. Com 100 mg de esferas a remoção chega a quase 100% de remoção no tempo de 26 horas (meio aquoso), enquanto no efluente fortificado foi de 91 horas.

Em 91 horas a porcentagem de descoloração do efluente fortificado com corante DR80 ficou em 44,2%. Já para o corante RB21 foi melhor na eficiência de descoloração, de 89,4%.

A radiação UV mostrou-se eficiente no processo fotooxidativo avançado, apresentando uma remoção de cerca de 80% maior para o DR80 e 93% para RB21 em relação aos resultados obtidos pelos sistemas sem radiação UV em meio aquoso. No efluente fortificado as taxas de remoção foram de 38,6 % para o DR80 e de 82,4% para o RB21. Estes resultados sugerem que as esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R pode ser uma interessante aplicação no tratamento de efluentes de indústrias têxteis.

De modo geral as esferas apresentaram uma baixa capacidade de adsorção, sendo o fator predominante entre outros, a fotooxidação com auxílio do TiO<sub>2</sub>.

Os espectros de IV sugerem que a interação QTS – TiO<sub>2</sub> seja apenas de caráter físico, enquanto que pelos difratogramas de raios-x, supõem-se que o TiO<sub>2</sub> não ficou preso aos sítios ativos da quitosana.

O pH é um parâmetro fundamental no processo de adsorção em solução, pois determina a carga superficial e governa as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorbato. O valor do pH do ponto de carga zero das esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R ficou em 6,2. Um valor de pH próximo aos valores de pH<sub>pcz</sub> da quitosana (5,8 - 6,9) e TiO<sub>2</sub> (6,3 - 7,2).

Os resultados de reuso das esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R revelaram que é possível a reutilização uma vez que após a quinta reutilização o processo de fotooxidação/adsorção permanece com satisfatória eficiência na degradação do corante RB21, com um decaimento de praticamente 20% observado entre as reutilizações, enquanto que para o DR80 foi apenas de 6%. Já com o efluente fortificado, o corante DR80 apresentou um decaimento de 7,1% até o quinto ciclo de reutilização e o RB21 de 15,3% até o quinto ciclo. Os resultados confirmaram que é possível a reutilização das esferas até o quinto ciclo sem comprometer a eficiência do processo.

O uso das esferas de QTS-TiO<sub>2</sub>-R para fins de tratamento do efluente fortificado não conseguiu degradar a DQO existente no efluente inicial. Dada à complexidade da matriz composta de várias espécies orgânicas e inorgânicas.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

**ABIT** - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. [http://www.abit.org.br/site/navegacao.asp?id\\_menu=1&id\\_sub=4&idioma=PT](http://www.abit.org.br/site/navegacao.asp?id_menu=1&id_sub=4&idioma=PT). Acessado em 30/05/2011 às 20:30.

**ADECE** – Agência de Desenvolvimento do Estado do Ceará. <http://www.seplag.ce.gov.br/categoria5/plano-plurianual/plano-meio-norte/ADECE%20-%20Industria%20textil.pdf>. Acessado em 30/05/2011 às 20:30.

AIROLDI, C.; FARIAS, R.F. **Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel**. Química Nova, v.27, p.84-88, 2004.

AKSU, S. K.; GÜÇER, S. **Investigations on solar degradation of acid orange 7 (C.I. 15510) in textile wastewater with micro- and nanosized titanium dioxide**. Turkish J. Eng. Env.Sci, v.34, p.275 – 279, 2010.

ALBERICI, R.M., JARDIM, W.F. **Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide**. Applied Catalysis Environmental B, v. 14, p. 55-68, 1997.

ALBERICI, R.M., JARDIM, W.F. **Photocatalytic degradation of phenol and chlorinated phenols using Ag-TiO<sub>2</sub> in a slurry reactor**. Water Research. v.28, p. 1845, 1994.

ALCÂNTARA, M. R.; DALTIM, D. **A química do processo têxtil**. Química Nova v.19(3), p.320 – 330, 1996.

ALMEIDA, C. A.; COSTA, W. F.; NOZAKI, J.; OLIVEIRA, C. C. **Spectrophotometric determination of Blue Procion HEGN in effluents of textile industry exploiting the dye aggregation effect and flow injection analysis**. Anal. Sci, v.22, p. 01-04, 2006.

ANDRADE FILHO, J. F.; SANTOS, L. F. **Introdução a Tecnologia Têxtil**. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia da Indústria Química e Têxtil (SENAI/CETIQT), v.3, 1987.

ANDRZEJEWSKA, A.; KRYSZTAFKIEWICZ, A.; JESIONOWSK, T. **Treatment of textile dye wastewater using modified silica**. Dyes and Pigments, v.75, p.116-124, 2007.

ANJANEYULU, Y.; SREEDHARA CHARY, N.; RAJ, D.S.S. **Decolourization of industrial effluents – available methods and emerging technologies – A Review**. Review Environmental Science Bio/Technology, v.4, p.245–273, 2005.

ANNADURAI, G.; LING, L.Y.; LEE, J.F. **Adsorption of reactive dye from aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis**. J. Hazard. Mat. v.152, p.337, 2008.

APHA - American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20 ed., Washington DC, USA. 1998.

APLIN, R.; WAITE, T. D. **Comparison of three advanced oxidation processes for degradation of textile dyes**. Water Science and Technology, v.42, p.345-534, 2000.

ARAMI, M.; LIMAE, N. Y.; MAHMOODI, N. M.; TABRIZI, N.S. **Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies**. J. Coll. Interf. Sci. V.288, p.371-376, 2005.

ARAÚJO, M.; CASTRO, E.M.M. **Manual de Engenharia Têxtil**. Lisboa: Gráfica de Coimbra, v.2, p.695-830, 1987.

ARLAN, I.; BALCIOGLU, I. A.; TUHKANEN, T. **H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C and Fe<sup>+2</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C versus TiO<sub>2</sub>/UV-A treatment for reactive dye wastewater**. Journal of Environmental Engineering, October 2000, p.903-911, 2000.

AYGÜN, A.; YENISOY-KARAKAS, S.; DUMAN, I. **Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties**, Microporous and mesoporous Materials, v.66, p.189, 2003.

AYRANCI, E.; HODA, N.; BAYRAM, E., **Adsorption of benzoic acid onto high specific area activated carbon cloth**. Journal of Colloid and Interface Science, v.284, p.83, 2005.

AZBAR, N.; YONAR, T.; KESTIOGLU, K. **Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent**. Chemosphere, v.55, p.35-43, 2004.

BAHNEMANN, D. **Photocatalytic water treatment: solar applications**. Solar Energy, v.77, p.445-459, 2004.

BALCIUNAS, A. **O problema ecológico da aplicação de corantes**. Química Têxtil. São Paulo: ABQCT, v.28, p.18-22, 1990.

BANAT, I.M.; NIGAM, P.; SINGH, D.; MARCHANT, R. **Microbial decolorization of textile dye containing effluents: A review**. *Bioresource Technology*, v.58, p.217-227, 1996.

BARRETO, W. J.; BERNARDINO, N. D. AFONSO, R. **Biodegradação de uma mistura de corantes têxteis usando o fungo *Ganoderma* sp: um estudo cinético**. *Química Nova*, v.34, p.568-572, 2011.

BASTIAN, E.Y.O. **Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil**. São Paulo: CETESB – SINDITEXTIL, 2009.

BELTRAME, L. T. C. **Caracterização de Efluente Têxtil e Proposta de Tratamento**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, 161p, 2000.

BROWN, M.A.; De VITO, S.C. **Predictingazo dye toxicity**. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v.23, p.249-324, 1993.

CERVANTES, T.N.M.; DIMAS, A.M.Z.; SANTANA, H. **Estudo da Fotocatálise Heterogênea sobre Ti/TiO<sub>2</sub> na descoloração de corantes sintéticos**. *Química Nova*, v.32, p.2423-2428, 2009.

CESTARI, A.R.; VIEIRA, E.F.S.; SANTOS, A.G.P.; MOTA, J.A.; ALMEIDA, V.P. **Adsorption of anionic dye on chitosan beads. 1. The influence of the chemical structures of dyes and temperature on the adsorption kinetics**. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.280, p.380-386, 2004.

CHATTERJEE, S.; CHATTERJEE, B.P.; DAS, A.R. ;GUHA, A.K. **Adsorption of a model anionic dye, eosin Y, from aqueous solution by chitosan hydrobeads**. *J Colloid Interface Sci*, v.288, p.30-35, 2005.

CHIOU, M.S.; LI, H.Y. **Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads**. *Journal of Hazardous Materials*, v.93, p.233-248, 2002.

CHO, M.; CHUNG. H.; CHOI, W.; YOON, J. **Linear correlation between inactivation of *E. coli* and OH radical concentration in TiO<sub>2</sub> photocatalytic disinfection**. *Water Research*, v.38, p.1069-1077, 2004.

CHRISTIE, R. **Colour Chemistry**. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, United Kingdom - 2001.

[http://books.google.com.br/books?id=IIC3sYWh\\_NUC&printsec=frontcover&dq=Colour+Chemistry.&hl=pt-BR&ei=pML4TaSrJpCjtgfN8LS0Cg&sa=X&oi=book\\_result&ct=result&resnum=1&ved=0CCoQ6AEwAA#v=onepage&q&f=false](http://books.google.com.br/books?id=IIC3sYWh_NUC&printsec=frontcover&dq=Colour+Chemistry.&hl=pt-BR&ei=pML4TaSrJpCjtgfN8LS0Cg&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=1&ved=0CCoQ6AEwAA#v=onepage&q&f=false). Acessado em: 15/06/2011 às 11:45 horas

CLAUSEN, D.N.; TAKASHIMA, K. **Efeitos dos parâmetros operacionais na fotodegradação do azo corante direct red 23na interface dióxido de titânio/água.** *Quim. Nova*, v. 30, p. 1896-1899, 2007.

COELHO, C. S. R. **A questão ambiental dentro das indústrias de Santa Catarina. Uma abordagem para o segmento industrial têxtil.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção), Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis: UFSC, 1996.

**CONAMA 357.** Dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Ministério do Meio Ambiente – Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. 17 de Março de 2005.

CONCHON, J. A. **Indústria têxtil e o meio ambiente.** *Calquim*, p.13-16, 1995.

**COPAM/CERH-MG N° 1.** Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Conselho Nacional de Política Ambiental de Minas Gerais / Conselho Estadual de Recursos Hídricos do Estado de Minas Gerais. Deliberação Normativa Conjunta n° 1, de 05 de Maio de 2008.

CRINI, G.; BADOT, P.M. **Applicaton of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature.** *Prog. Polym. Sci*, v.33, p. 399-447, 2008.

DAMASCENO, O. I. C. **Remoção de corantes em solução aquosa e efluentes de indústria têxtil através da adsorção em cabelo humano.** Dissertação (Mestrado em Agroquímica), Universidade Federal de Viçosa, UFV, 96p, 2008.

DAVIS, A.P.; HUANG, C.P. **Removal of phenols from water by a photocatalytic oxidation process.** *Waterscienc Technology*, v.21, p.455-464, 1989.

DUTRA, H. S. R. **Tratamento combinado de efluentes da indústria têxtil por ultrafiltração e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Federal de Viçosa, UFV, 89 p, 2010.

FÁVERE, V. T. **Adsorção dos íons Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II) pelo biopolímero quitina, quitosana e pelas quitosanas modificadas.** Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Santa Catarina, 1994.

FERNANDEZ, A.; LASSALETTA, G.; JIMÉNEZ, V.M.; JUSTO, A., GONZÁLEZ-ELIPE, A.R., HERRMANN, J.M., TAHIRI, H., AIT-ICHOU, Y. **Preparation and**

**characterization of TiO<sub>2</sub> photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification.** Applied Catalysis B: Environmental, v.7, p.49-63, 1995.

FREIRE, R. S. **Efluente de indústria papeleira: processos alternativos de remediação e emprego de novas tecnologias eletroanalíticas para determinação de compostos fenólicos.** Tese (Doutorado em Química), Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, 2002.

GAO, Y-M.; SHEN, H-S.; DWIGHT, K.; WOLD, A. **Preparation and photocatalytic properties of titanium (IV) oxide films.** Materials Research Bulletin, v.27, p.1023-1030, 1992.

GEORGE, Z.; KYZAS, M. K.; ALEXANDROS, A. V.; NIKOLAOS, K. L. **Treatment of real effluents from dyeing reactor: Experimental and modeling approach by adsorption onto chitosan.** Chemical Engineering Journal, v.168, p.577–585, 2011.

GEORGIOU, D.; MELIDIS, P.; AIVASIDIS, A.; GIMOHOPOULOS, K. **Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide.** Dyes and Pigments, v.52, n. 2, p.69-78, 2002.

GERENTE, C.; LEE, V.K.C.; LE CLOIREC, P.; MCKAY, G. **Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption - Mechanisms and models review.** Critical Reviews in Environmental Science and Technology, v.37, p.41-127, 2007.

GOMES, L. **Degradação eletroquímica do corante têxtil alaranjado remazol 3R utilizando diferentes eletrodos.** Tese (Doutorado em Química), Instituto de Química de São Carlos, p.149, 2009.

GOTTLIEB, A.; SHAW, C.; SMITH, A.; WHEATLEY, A.; FORSYTHE, S. **The toxicity of textile reactive azo dyes after hydrolysis and decolorization.** Journal of Biotechnology, v.101, p.49-56, 2003.

GUARANTINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. **Corantes Têxteis.** Quím. Nova, v. 23, p.71 – 78, 2000.

GUETTAÏ, N.; AMAR H. AIT. **Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part I: Parametric study.** Desalination, v.185, p.427–437, 2005.

GUIBAL, E. **Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review.** Separation and Purification Technology, v. 38, p. 43 – 74, 2004.

GUILLARD, C.; BEAUGIRAUD, B.; DUTRIZ, C.; HERRMANN, J.; JAFFREZIC, H.; JAFFREZIC-REULT, N.; LACROIX, M. **Physicochemical properties and**

**photocatalytic activities of TiO<sub>2</sub>-films prepared by sol-gel methods.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 39, p.331-342, 2002.

HAO, O.J.; KIM, H.; CHIANG, P. **Decolorization of wastewater.** Critical Reviews in Environmental Science and Technology, v.30, p.449-505, 2000.

HASSEMER, M. E. N. **Oxidação fotoquímica – UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – para degradação de poluentes em efluentes de indústria têxtil.** Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental), Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, 162p, 2006.

HASSEMER, N. E. M; SENS, L. M. **Tratamento do efluente de uma indústria têxtil. Processo físico-químico com ozônio e Coagulação/Floculação.** Engenharia Sanitária e Ambiental, v.7, p.30-36, 2002.

HOFFMANN, N.R., MARTIN, S.T., CHOI, W.E. BAHNEMANN, D.W. **Environmental applications of semiconductor photocatalysis.** Chemical Review, v. 95, n.1, p.69-96, 1995.

ILHA, G. E. C. **Degradação de Corantes e Pigmentos: Utilização de processos oxidativos avançados para a degradação de quatro pigmentos monoazóicos.** Tese (Doutorado em Química Analítica), Universidade de Brasília, UNB, 153p, 2004.

IMMICH, A. P. S.; SOUZA, A. A. U.; SOUZA, S. M. A. G. U. **Removal of Remazol Blue RR dye from aqueous solutions with Neem leaves and evaluation of their acute toxicity with Daphnia magna.** Journal of Hazardous Material, v.164, p.1580-1585, 2009.

IMMICH, A. P. S. **Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de Azadirachta indica como adsorvente.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, 119p, 2006.

KARKMAZ, M.; PUZENAT.E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. M. **Photocatalytic degradation of alimentary azo dye amaranth. Mineralization of the azo group to nitrogen.** Appl.Catal. B: Environ. v.51, p.183-194, 2004.

KHATAMIAN, M.; DANESHVAR, N.; SABAEE, S.; RADMANESH, R. **Heterogeneous photocatalytic de colorization of brown NG by TiO<sub>2</sub> -UV process.** Iranian Journal of Chemistry & Chemical Engineering, v.29, p.19-26, 2010.

KONDO, M. K.; JARDIM, W.F. **Photodegradation of chloroform and urea using Ag-loaded titanium dioxide as catalyst.** Water Research, v. 25, p. 823-827, 1991.

KONSTANTINOU, I. K.; ALBANIS, T. A. **TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations – A review.** Appl. Catal. B: Environ. v.49, p.1-14, 2004.

KURITA, K. **Controlled functionalization of the polysaccharide chitin.** Progress in Polymer Science, v.26, p.1921-1971, 2001.

LEÃO, M. M. D.; CARNEIRO, V. E.; SCHWABE, K. W.; RIBEIRO, L. D. E.; TORQUETTI, C. S. Z.; SOARES, S. F. A.; NETO, F. L. M.. **Controle Ambiental na Indústria Têxtil: Acabamento de malha.** Belo Horizonte: Projeto Minas Ambiente, 356p, 2002.

LEE, Y. H.; PAVLOSTATHES, S. G. **Decolorization and toxicity of reactive anthraquinone textile dyes under methanogenic conditions.** Water Research, v.38, p.1838-1852, 2004.

LEGRINE, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A.M.; **Photochemical Processes for Water Treatment.** Chem. Rev. v.93, p.671, 1993.

LEPORE, G.P.; PERSAUD, L.; LANGFORD, C.H. **Supporting titanium dioxide photocatalysts on silica gel and hydrophobically modifies silica gel.** Journal Photochemistry and Photobiology A: Chem, v.98, p.103-111, 1996.

LI, Q.; SU, HAIJIA; T., TIANWEI. **Synthesis of ion-imprinted chitosan-TiO<sub>2</sub> adsorbent and its multi-functional performances.** Biochemical Engineering Journal, v.38, p.212–218, 2008.

LITTER, M. **Heterogeneous photocatalysis (Review).** Applied Catalysis B: Environmental, v.23, p.89-114, 1999.

LOPES, C.N. **Remoção de cor de efluentes têxteis através do processo de nanofiltração.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade de Santa Catarina, UFSC, 1999.

LOURENCO, N. D.; NOVAIS, J. M.; PINHEIRO, H. M. **Effect of some operational parameters on textile dye biodegradation in a sequential batch reactor.** Journal of Biotechnology, v.89, p.163-174, 2001.

LUO, X; ZHANG, L. **High effective adsorption of organic dyes on magnetic cellulose beads entrapping activated carbon.** Journal of Hazardous Materials, v.171, p.340-347, 2009.

MAHMOODI, N. M.; ARAMI, M.; LIMAE, N. Y.; TABRIZI, N. S. **Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO<sub>2</sub> as a photocatalyst.** Chemical Engineering Journal, v. 112, p. 191-196, 2005.

MAIA, A. **Titânio.** Balanço Mineral Brasileiro. Brasília, 2001.

MALATO, S.; BLANCO, J.; FERNANDEZ-ALBA, A. R.; AGUERA, A. **Solar photocatalytic meneralization of commercial pesticides: acrinathrin.** Chemosphere, v.47, p.235, 2002.

MARCUCCI, M.; NOSENZO, G.; CAPANNELLI, I.; CIABATTI, I.; CORRIERI, D.; CIARDELLI, G. **Treatment and reuse of textile effluents based on new ultrafiltration and other membrane technologies.** Desalination, v.138, p.75-82, 2001.

MARMAGNE, O; COSTE, C. **Color Removal from textile plant effluents.** American Dyestuff Reporter, v.85, p.15-21, 1996.

MARTINS, G. B. H. **Práticas limpas aplicadas às indústrias têxteis de Santa Catarina.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção), Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, 1997.

MATTEWS, R. D. **Transformation and decolorization of reactive phthalocyanine dyes.** Doctor of Philosophy in Environmental Engineering. Georgia Institute of Technology. 394p, 2003.

MATTEWS, R.W. **Hydroxylation reactions induced by near-ultraviolet photolysis of aqueous titanium dioxide suspensions.** Journal of the American Chemical Society, v.80, p.457-471, 1984.

MELO, A.R. **Otimização do Reuso de água em lavadores contínuos da indústrias têxtil.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, 206p, 2005.

MELO, J. V. S. **Desenvolvimento de peças pré-moldadas de concreto fotocatalítico para pavimentação e purificação do ar.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade de Santa Catarina, UFSC, 211p, 2011.

MERIC, S.; KAPTAN, D.; OLMEZ, T. **Color and COD removal from wastewater containing reactive black 5 using fenton's oxidation process.** Chemosphere, v.54, p.435-441, 2004.

MILLER, S.M.; ZIMMERMAN, J.B. **Novel, bio-based, photoactive arsenic sorbent: TiO<sub>2</sub>-impregnated chitosan bead.** Water Research, v.44, p.5722-5729, 2010.

MONTEIRO JUNIOR, O.A.C.; AIROLDI, C. **Some studies of crosslinking chitosan glutaraldehyde interaction in a homogeneous system,** *International Journal of Biological Macromolecules*, v.26, p.119-128, 1999.

MORELL, J. V. ROSELL, M.C. SANCHES, J.C. **Características Contaminantes e Possibilidades de Reutilização de Banhos Residuais dos Tingimentos de Algodão.** Química Têxtil, p.21-34, 1996.

- MGUIG, B.; MINOT, C. **CO oxidation over anatásio TiO<sub>2</sub>-(001)**. Journal of Molecular Structure (Theochem), v.709, p.73-78, France, 2004.
- NGAH, W. S. W.; ENDUD, C. S.; MAYANAR, R. **Removal of copper (II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads**. Reactive & Functional Polymers, v.50, p.181 – 190, 2002
- NIEHUES, E.; SCARMINIO, I. S.; TAKASHIMA, K. **Optimization of photocatalytic decolorization of the azo dye Direct Orange 34 by statistical experimental design**. Journal of the Chilean Chemical Society, v.55, p.320-324, 2010.
- NOGUEIRA, R. F. P.; TROVO, A. G.; SILVA, M. R.A.; VILLA, R.D. **Fundamentos e Aplicações ambientais dos processos fenton e foto-Fenton**. Química Nova, v.30, p.400-408, 2007.
- NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental**. Química Nova, v.21, p.69-72, 1997.
- OIKARI, A.; SILLANPÄÄ, M. **Assessing the impact of complexation by EDTA and DTPA on heavy metals toxicity using Microtox Bioassay**. Chemosphere, v. 32, p.1485-1497, 1996.
- OLIVEIRA, J.L. **Fotodegradação de corantes têxteis e aplicação da quitosana como tratamento terciário destes efluentes**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual de Maringá, UEM, 83 p, 2006.
- OZTURK, A.; ABDULLAH, M.I. **Toxicological effect of indole and its azo dye derivatives on some microorganisms under aerobic conditions**. Science of the Total Environment, v.358, p.137-142, 2006.
- PELEKANI, C.; SNOEYINK, V.L. **Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution**. Carbon, v.38, p.1423-1436, 2000.
- PERALTA-ZAMORA, P.; KUNZ, A.; MORAES, S.G.; PELEGRINI, R.; MOLEIRO, P.C.; REYES, J.; MANSILLA, H.; DURÁN, N. **Degradation of reactive dyes I. A comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes**. Chemosphere, v.38, p.835-852, 1999.
- PEREIRA, F. E. A. **Biodiesel produzido a partir do óleo de sementes de *Mabeafistulífera Mart.*** Dissertação (Mestrado em Agroquímica), Universidade Federal de Viçosa, UFV, 87p., 2007.
- PINHEIRO, H.M.; TOURAND, E.; THOMAS, O. **Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters**. Dyes and Pigments, v.61, p.121-139, 2004.

POZZO, R.L.; BALTANÁS, M.A.; CASSANO, A.E. **Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: state of the art.** Catalysis Today, v.39, p.219-231, 1997.

PRIGIONE, V.; TIGINI, V.; PEZZELA, C.; ANASTASI, A.; SANNIA, G.; VARESE, G. S. **Decolourisation and detoxification of textile effluents by fungal biosorption.** Water Research, v.42, p.2911-2920, 2008.

PRUDEN, A. L., OLLIS, D. F.. **Degradation of chloroform by photoassisted heterogeneous catalysis in dilute aqueous suspensions of titanium dioxide.** Environ. Sci. Technol., v.17, p 628–631, 1983.

RAMOS, I. R. A. **Aplicação de membranas dinâmicas ao tratamento de efluentes da indústria têxtil.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia do Ambiente), Universidade do Minho, Portugal, 2002.

REHMAN, R.; MAHMUD, T.; ANWAR, J.; SALMAN, M.; SHAFIQUE, U.; WAHEED -UZ- ZAMAN, FURQAN AL. **Removal of Alizarin Red S (Dye) from Aqueous Media by using Alumina as an Adsorbent.** Journal of the Chemical Society of Pakistan, v. 33, p.228-232, 2011.

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

SAEED, A.; AKHTER, M. W.; IQBAL, M., **Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent,** Separation and Purification Technology, v.45, p.25, 2005.

SAKTHIVEL, S.; SHANKAR, M.V.; PALANICHAMY, M.; ARABINDOO, B.; BAHNEMANN, D.W.; MURUGESAN, V. **Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO<sub>2</sub> catalyst.** Water Reserch, v.38, p.3001-3008, 2004.

SALEM, V. **Tingimento Têxtil - Apostila do Curso de Tingimento Têxtil.** Golden Química do Brasil, Módulo 1 e 2, 2000.

SANDEMAN, S.R.; GUN'KO V.M.; BAKALINSKA, O.M.; HOWELL, C.A.; ZHENG, Y.; KARTEL, M.T.; PHILLIPS, G.J.; MIKHALOVSKY, S.V. **Adsorption of anionic and cationic dyes by activated carbons, PVA hydrogels, and PVA/AC composite.** J Colloid Interface Sci., v.358, p.582-92, 2011.

SANKARARAMAKRISHNAN, N.; SANGHI, R. **Preparation and characterization of a novel xanthated chitosan.** Carbohydrate Polymers, v.66, p.160 – 167, 2006.

SATUF, M.L.; PIERRESTEGUI, M.J.; ROSSINI, L.; BRANDI, R.J.; ALFANO, O.M. **Kinetic modeling of azo dyes photocatalytic degradation in aqueous**

**TiO<sub>2</sub> suspensions. Toxicity and biodegradability evaluation.** *Catalysis Today*, v.161, p.121–126, 2011.

SAUER, T. **Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, 124p. 2002.

SENEL, S.; MCCLURE, S. J. **Potential applications of chitosan in veterinary medicine.** *Advanced Drug Delivery Reviews*, v.56, p.1467-1480, 2004.

SERPONE, N., LAWLESS, D.; DISDIER, J.; HERRMANN, J-M. **Spectroscopic, photoconductivity and photocatalytic studies of TiO<sub>2</sub> colloids-naked and with the lattice doped with Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, and V<sup>5+</sup> cations.** *Langmuir*, v.10, p.643, 1994.

SEPULVEDA, L; TRONCOSO, F.; CONTRERAS, E; PALMA, C. **Competitive adsorption of textile dyes using peat: adsorption equilibrium and kinetic studies in monosolute and bisolute systems,** v.29, p.947–957, 2008.

SHU, H.; CHANG, M. **Decolorization effects of six azo dyes by O<sub>3</sub>, UV/O<sub>3</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes.** *Dyes and Pigments*, v.65, p.25-31, 2005.

SILVA-FILHO, M.N. **Produtos químicos utilizados na indústria têxtil e a questão ecológica.** *Química Têxtil*, v.2, p.11-16, 1994.

SILVA, M.A.C. **Avaliação experimental e modelagem do processo contínuo de adsorção do preto remazol B em coluna de leito fixo de carvão ativado.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, UFPE, 2006.

SILVEIRA NETA, J. J. **Remoção de corantes em efluentes têxteis utilizando espumas de poliuretano e resíduos de sementes de *Mabeafistulifera Mart.*** Dissertação (Mestrado em Agroquímica), Universidade Federal de Viçosa, UFV, 92p, 2009.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos.** 6<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro: Editora Livros Técnicos e Científicos, 2000.

SOUZA, K. V. **Desenvolvimento de espécies de ferro imobilizadas em matrizes poliméricas e sua utilização na remediação de resíduos industriais.** Tese (Doutorado em Química), Universidade do Paraná, UFPR, 192p, 2009.

SRIVASTAVA, V.C.; MALL, I.D.; MISHRA, I.M. **Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA.** *Journal of Hazardous Materials B*, v.134, p.257-267, 2006.

STOCKHOLM CONVENTION: **Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs)**. UNEP Chemicals, Geneva, 2001. Disponível em [http://www.pops.int/documents/convtext/convtext\\_en.pdf](http://www.pops.int/documents/convtext/convtext_en.pdf). Acessado em: 02/06/2011.

SUWA, Y.; INAGAKI, M.; NAKA, S. **Polymorphic transformation of titanium dioxide by mechanical grinding**. Journal of Materials Science, v.19, p.1397-1405, 1984.

TAKEDA, N.; TORIMOTO, T.; SAMPATH, S.; KUWABATA, S.; YONEYAMA, H. **Effect of inert supports for titanium dioxide loading on enhancement of photodecomposition rate of gaseous propionaldehyde**. Journal Physical chemistry, v.99, p.9986-9991, 1995.

TEIXEIRA, C.P.A.B.; JARDIM, W.F. **Processos Oxidativos Avançados Conceitos Teóricos**. Caderno Temático v. 3, Laboratório de Química Ambiental Unicamp, 2004.

TITUS, M. P.; MOLINA, V. G.; BANOS, M. A.; GIMENEZ, J.; SANTIAGO, E. **Degradation of chlorophenols by means of advanced Oxidation Processes: a General Review**. Applied Catalysis B: Environmental, v.47, p.219-256, 2004.

TOLEDO, B. I.; GARCIA, M. A. F.; UTRILLA, J. R.; CASTILLA, C. M.; FERNÁNDEZ, F. J. V. **Bisphenol a removal from water by activated carbon, Effects of carbon characteristics and solution chemistry**, Environmental Science Technology, v.39, p.6245, 2005.

TOLEDO, R. A. S. **Visão do mercado têxtil. Química têxtil**. v.72, p.8-10, 2003.

TORRADES, F.; MONTAÑO, J.C.; HORTAL, J.A.C.; DOMENÈCH, X.; PERAL, J. **Decolorization and mineralization of commercial reactive dyes under solar light assisted photo-Fenton conditions**. Solar Energy, v.77, p.573-581, 2004.

TORRES, M.A.; VIEIRA, R.S.; BEPPU, M.M.; SANTANA, C.C. **Produção e caracterização de microesferas de quitosana modificadas quimicamente**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v.15, p.306-312, 2005.

TUNESI, S.; ANDERSON, M. **Influence of chemisorption on the photodecomposition of salicylic acid and related compounds using suspended TiO<sub>2</sub> ceramic membranes**. Journal Physical Chemistry, v. 95, p. 3399-3405, 1991.

U.S. EPA. **Best Management practices for pollution prevention in textile industry**, Manual. 625R96004, Cincinnati, USA, 1996.

UZUN, I.; GÜZEL, F. **Kinetics and thermodynamics of the adsorption of some dyestuffs and p-nitrophenol by chitosan and MCM-chitosan from aqueous solution.** J. Coll. Interf. Sci. v.274, p.398, 2004.

VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. **Treatment and reuse of wastewaters from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies.** J. Chem. Technol. Biotechnol., v.72, p.289-302, 1998.

VARMA, A. J.; DESHPANDE, S. V.; KENNEDY, J. F. **Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review.** Carbohydrate Polymers, v.55, p.77 – 93, 2004.

VIEIRA, R. S. **Remoção e recuperação de íons Hg(II) utilizando quitosana natural e reticulada.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, 150p, 2004.

WONG, Y.C.; SZETO, Y.S.; CHEUNG, W.H.; MCKAY, G. **Adsorption of acid dyes on chitosan — equilibrium isotherm analyses.** Process Biochemistry, v.39, p.695-704, 2004.

XU, Y.X.; KIM, K.M.; HANNA, M.A.; NAG, D. **Chitosan-starch composite film: preparation and characterization.** Industrial Crops and Products, v.21, p.185-192, 2005.

YANG, T. C.; ZALL, R. R. **Absorption of metals by natural polymers generated from seafood processing wastes.** Ind. Eng. Chem. Res. Div., v.23, p.168-172, 1984.

ZAMORA, P.; KUNZ, A. P.; MORAES, S.G.; DURAN, N. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis.** *Quím. Nova* v.25, p. 78 – 82, 2002.

ZANONI, M. V. B.; CANERNEIRO, P. A. **O descarte dos corantes têxteis.** *Ciência Hoje*, v. 29, p. 61-64, 2001.

ZAINAL, Z.; HUI, L. K.; HUSSEIN, M. Z.; ABULLAH, A. H.; HAMADNEH, I. R. **Characterization of TiO<sub>2</sub>-Chitosan/Glass photocatalyst for the removal of a monoazo dye via photodegradation-adsorption process.** Journal of Hazardous Materials, v.164, p.138-145, 2009.

ZILLE, A. **Laccase reactions for textile applications.** Tese (Doutorado em Engenharia Têxtil). Escola de Engenharia. Universidade do Minho, Portugal, 2005.

ZIOLLI, R.L.; JARDIM, W.F. **Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalizada por TiO<sub>2</sub>.** *Química Nova*, v.21, n.3, p.319-325, 1997.