

LUCAS LUIZ GUSMÃO

**TRATAMENTO DE EFLUENTES DE INDÚSTRIA TÊXTIL PELO PROCESSO DE
ADSORÇÃO-FOTOOXIDAÇÃO EMPREGANDO-SE O COMPÓSITO MAGNÉTICO
QUITOSANA-TiO₂-ÓXIDO DE FERRO**

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
2014**

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

M

Gusmão, Lucas Luiz, 1987-

G982t
2014

Tratamento de efluentes de indústria têxtil pelo processo de adsorção-fotooxidação empregando-se o composto magnético quitosana-TiO₂-óxido de ferro / Lucas Luiz Gusmão. – Viçosa, MG, 2014.

xvii, 84 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Carlos Roberto Bellato.

Monografia (especialização) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 72-84.

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

CDD 22 ed. 628.35

LUCAS LUIZ GUSMÃO

**TRATAMENTO DE EFLUENTES DE INDÚSTRIA TÊXTIL PELO PROCESSO DE
ADSORÇÃO-FOTOOXIDAÇÃO EMPREGANDO-SE O COMPÓSITO MAGNÉTICO
QUITOSANA-TiO₂-ÓXIDO DE FERRO**

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:

Prof. César Reis
(Coorientador)

Prof. Maurício Paulo Ferreira Fontes
(Coorientador)

Prof^a. Renata Pereira Lopes Moreira

Prof^a. Ann Honor Munteer

Prof. Carlos Roberto Bellato
(Orientador)

Dedico esta conquista aos meus pais Alberto Luiz Gusmão e Josiane Luiz Gusmão pelo amor, carinho, por tornarem possíveis a minha educação e formação profissional.

“Todas as escolhas têm perdas. Quem não estiver preparado pra perder o irrelevante, não estará apto para conquistar o fundamental.”

Bárbara Coré

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo seu grande amor por mim, pela proteção e benção em todos os momentos e por estar sempre presente na minha vida. Sem a direção de Deus, eu jamais teria chegado até aqui.

Aos meus pais Alberto Luiz Gusmão e Josiane Luiz Gusmão pelo exemplo de vida, apoio e amor necessário em tudo que tenho realizado.

À minha irmã Aline Corina Gusmão pelo carinho e atenção.

Ao Professor Carlos Roberto Bellato pela orientação competente na realização do trabalho.

Aos professores César Reis e Maurício Paulo Ferreira Fontes por aceitarem o convite para serem meus coorientadores.

Às professoras Ann Honor Munteer e Renata Pereira Lopes Moreira por aceitarem o convite para participarem da banca examinadora desta dissertação.

À CAPES pela concessão da bolsa de pesquisa.

À Universidade Federal de Viçosa, ao Departamento de Química, ao LESA – Laboratório de Engenharia Sanitária e Ambiental (Departamento de Engenharia Civil - UFV), ao Laboratório de Microscopia Eletrônica (Departamento de Física - UFV) pelos serviços prestados assim como pelas condições materiais para realização deste trabalho.

Aos colegas Danilo de Castro, Thiago Toledo, José Neto, Jaderson Milagres, Carlos Henrique, Marciano, Liany, Paloma, Marília, José Flávio, Ricardo Mattos, Douglas, Daniel, pela amizade, pelos momentos de descontração, pelo exemplo de vida, pelas contribuições importantes para o aprimoramento deste trabalho.

Enfim, a todos os meus amigos e familiares, por se alegrarem com esta minha conquista.

BIOGRAFIA

Lucas Luiz Gusmão, filho de Alberto Luiz Gusmão e Josiane Luiz Gusmão nasceu em Teófilo Otoni, Minas Gerais, em 13 de julho de 1987.

Em março de 2007 ingressou no curso de graduação em Química na Universidade Federal de Viçosa, diplomando-se como Licenciado em janeiro de 2012, sob a orientação do professor Emílio Borges.

Foi bolsista de Iniciação Científica do CNPq, sob a orientação do Prof. Raimundo Santos Barros, Laboratório de Crescimento e Desenvolvimento das Plantas, Departamento de Biologia Vegetal, Universidade Federal de Viçosa, entre abril e dezembro de 2011.

Foi monitor de nível 2 entre março e dezembro de 2012 sob a orientação do professor Carlos Roberto Bellato, atuando na disciplina de Química Analítica Aplicada (QUI 112).

Em março de 2012 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 20 de fevereiro de 2014.

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1. Um Breve Histórico dos Corantes	4
2.2. A Indústria Têxtil	4
2.3. Corantes Têxteis	5
2.3.1. Fixação dos Corantes à Fibra Têxtil	7
2.3.2. Toxicidade dos Corantes	7
2.3.2.1. Aspectos Toxicológicos Gerais	7
2.3.2.2. Aspectos Ecológicos	8
2.4. Espectrofotometria de Absorção Molecular na Região UV-Vis	9
2.5. Legislação	10
2.6. Tratamentos Convencionais de Efluentes de Indústria Têxteis	12
2.6.1. Processos Físico-Químicos	13
2.6.2. Processos Biológicos	14
2.7. Processos Oxidativos Avançados (POAs)	15
2.7.1. Sistemas Homogêneos	16
2.7.2. Sistemas Heterogêneos	17
2.7.2.1 Teoria dos Semicondutores	17
2.7.2.2. Dióxido de Titânio	18
2.7.2.3 Fotocatálise Heterogênea pelo Processo TiO₂/UV	20
2.7.2.4. Processo TiO₂/H₂O₂/UV	21
2.8. Processos Combinados	23
2.9. Quitosana	24
3. OBJETIVOS	27
3.1. Objetivo Geral	27
3.2. Objetivos Específicos	27
4. MATERIAL E MÉTODOS	27
4.1. Preparo de soluções	27
4.1.1. Corantes modelos	28
4.2. Câmara fotoquímica	29
4.3. Coleta e preservação do efluente	30
4.4. Caracterização do efluente	30
4.4.1. Potencial hidrogeniônico (pH)	30

4.4.2. Condutividade elétrica.....	31
4.4.3. Alcalinidade.....	31
4.4.4. Cloretos.....	31
4.4.5. Sólidos suspensos totais.....	32
4.4.6. Determinação de carbono orgânico total (COT).....	32
4.4.7. Determinação de peróxido de hidrogênio residual.....	32
4.5. Síntese do compósito QTS-TiO ₂ -Fe	33
4.5.1. Preparo do óxido de ferro	33
4.5.2. Preparo do compósito magnético QTS-TiO ₂ -Fe	33
4.6. Caracterização do compósito QTS-TiO ₂ -Fe	34
4.6.1. Difração de Raios X	34
4.6.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	34
4.6.3. Espectroscopia no Infravermelho (IV).....	35
4.6.4. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X.....	35
4.7. Estudos de adsorção-fotooxidação dos corantes.....	35
4.7.1. Efeito da proporção de TiO ₂ em quitosana	35
4.7.2. Efeito da massa do compósito magnético QTS-TiO ₂ -Fe	36
4.7.3. Efeito do pH.....	36
4.7.4. Cinética de adsorção-fotooxidação do corante pelo QTS-TiO ₂ -Fe	37
4.7.5. Estudo de reutilização do compósito magnético QTS-TiO ₂ -Fe..	37
4.8. Aplicação do processo de adsorção-fotooxidação em efluente de indústria têxtil coletado após o tratamento biológico e fortificado com corante	38
4.8.1. Cinética adsorção-fotooxidação do corante no efluente de indústria têxtil	38
4.8.2. Efeito da adição de peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂) no processo de adsorção-fotooxidação com o QTS-TiO ₂ -Fe em efluentes de indústrias têxteis	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1. Caracterização do compósito magnético QTS-TiO ₂ -Fe.....	40
5.1.1. Difração de Raios-X.....	40
5.1.2. Espectroscopia no Infravermelho.....	43
5.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura	44
5.1.4. Espectroscopia de energia dispersiva de Raios-X (EDS)	45

5.2. Caracterização do efluente Têxtil	47
5.3. Estudos de adsorção-fotooxidação dos corantes	47
5.3.1. Cinética do Processo Adsorativo-Fotooxidativo para as soluções aquosas dos corantes.....	47
5.3.2. Efeito da proporção de TiO₂ em quitosana	50
5.3.3. Efeito da massa do compósito magnético QTS-TiO₂-Fe	52
5.3.4. Efeito do pH.....	54
5.3.5 Estudo de reutilização do compósito magnético QTS-TiO₂-Fe ..	57
5.4. Aplicação do processo de adsorção-fotooxidação em efluente de indústria têxtil coletado após o tratamento biológico e fortificado com os corantes	60
5.4.1. Cinética do Processo Adsorativo-Fotooxidativo para o efluente fortificado.....	60
5.4.2. Avaliação da remoção de COT para o efluente têxtil fortificado	63
5.4.3. Efeito da adição do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) no processo de adsorção-fotooxidação com QTS-TiO₂-Fe em efluentes de indústrias têxteis.....	64
6. CONCLUSÕES	70
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

LISTA DE ABREVIATURAS

A3GP – Amarelo 3-GP

AR – Azul de Remazol

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente

COT – Carbono Orgânico Total

ET – Efluente Tratado

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

IV – Espectroscopia de infravermelho

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

nm – nanômetro

\cdot OH – Radical hidroxila

PI – Ponto isoeletrônico

pH – Potencial hidrogeniônico

POAs – Processos Oxidativos Avançados

POPs – Poluentes orgânicos persistentes

QTS – Quitosana

QTS-TiO₂-Fe(III) – Quitosana-dióxido de titânio-óxido de ferro

ST – Sólidos Totais (mg L⁻¹)

UV – Radiação ultravioleta

UV-Vis – Ultravioleta-visível

% (m/m) – Porcentagem massa/massa

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de tratamento de efluentes têxteis empregando lodo ativado (KUNZ <i>et al.</i> , 2002).....	13
Figura 2. Estrutura de um semicondutor (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).....	17
Figura 3. Formas alotrópicas do dióxido de titânio: (a) anatase e (b) rutilo.....	19
Figura 4. Etapa de um mecanismo fotoeletroquímico (HOFFMANN, 1995)....	20
Figura 5. Estrutura da Quitina (JUNIOR, 2003).....	24
Figura 6. Desacetilação alcalina da quitina para obtenção da quitosana (JUSTI, 2006).....	25
Figura 7. Estrutura da Quitosana (JUNIOR, 2003).....	25
Figura 8. Estrutura química do Azul de Remazol.....	28
Figura 9. Estrutura química do Laranja 16.....	28
Figura 10. Estrutura química do Amarelo 3-GP.....	28
Figura 11. Câmara fotoquímica empregada no processo de adsorção-fotooxidação.....	30
Figura 12. Difratoograma de Raios-X para Quitosana (QTS).....	40
Figura 13. Difratoograma de Raios-X para o TiO_2	41

Figura 14. Difratoograma de Raios-X para o óxido de ferro.....	42
Figura 15. Difratoogramas de Raios-X para (a) Quitosana (QTS); (b) QTS-TiO ₂ -Fe; (c) TiO ₂ e (d) óxido de ferro.....	42
Figura 16. Espectros obtidos na região do infravermelho: a) quitosana (QTS), b) QTS-TiO ₂ -Fe e c) TiO ₂	43
Figura 17. Micrografias com escala de 10 µm e ampliação de 1.000 vezes da quitosana (a) e do compósito magnético QTS-TiO ₂ -Fe (b).....	45
Figura 18. Espectros dos elementos presentes na amostra obtidos via EDS (b).....	46
Figura 19. Porcentagem de remoção dos corantes (a) Azul de Remazol, (b) Laranja 16 e (c) Amarelo 3-GP variando o tempo. Condições experimentais: Massa de QTS-TiO ₂ -Fe = 45,0 mg; Proporção de TiO ₂ em quitosana = 40%; pH = 7; Concentração inicial dos corantes = 75 mg L ⁻¹ ; Volume = 100 mL.....	49
Figura 20. Estudo do efeito da proporção de TiO ₂ em quitosana sobre o processo adsorptivo-fotooxidativo na remoção do (a) Azul de Remazol, (b) Laranja 16, (c) Amarelo 3-GP. Condições experimentais: Massa de QTS-TiO ₂ -Fe = 50 mg; pH = 7; Concentração inicial dos corantes = 75 mg L ⁻¹ ; Volume = 100 mL.....	51
Figura 21. Porcentagem de remoção dos corantes (a) Azul de Remazol, (b) Laranja 16 e (c) Amarelo 3-GP pelo compósito magnético QTS-TiO ₂ -Fe. Condições experimentais: tempo de agitação = 80 min (Azul de Remazol), 105 min (Laranja 16) e 40 min (Amarelo 3-GP); proporção de TiO ₂ em quitosana = 40%; pH = 7; concentração inicial dos corantes = 75 mg L ⁻¹ ; volume = 100 mL.....	53

Figura 22. Percentual de remoção do corante (a) Azul de Remazol, (b) Laranja 16 e (c) Amarelo 3-GP com o estudo da variação do pH. Condições experimentais: massa de QTS-TiO₂-Fe = 45,0 mg; tempo de agitação = 80 min (Azul de Remazol), 105 min (Laranja 16) e 40 min (Amarelo 3-GP); proporção de TiO₂ em quitosana = 40%; concentração inicial dos corantes = 75 mg L⁻¹; volume = 100 mL.....55

Figura 23. Ciclos de reutilização do compósito QTS-TiO₂-Fe na degradação dos corantes (a) Azul de Remazol, (b) Laranja 16 e (c) Amarelo 3-GP. Condições experimentais: Massa de QTS-TiO₂-Fe = 45,0 mg; Proporção de TiO₂ em quitosana = 40%; Tempo de agitação = 80 min (Azul de Remazol), 105 min (Laranja 16) e 40 min (Amarelo 3-GP); pH = 7; Concentração inicial dos corantes = 75 mg L⁻¹; Volume = 100 mL.....59

Figura 24. Percentual de remoção com a variação do tempo do efluente têxtil tratado e fortificado com os corantes Azul de Remazol, Laranja 16 e Amarelo 3-GP. Condições experimentais: Massa de QTS-TiO₂-Fe = 45,0 mg; Proporção de TiO₂ em quitosana = 40%; pH = 7; Concentração inicial do solução do efluente fortificado = 75 mg L⁻¹; Volume = 100 mL.....61

Figura 25. Aspecto da coloração do efluente fortificado antes e após o processo adsorptivo-fotooxidativo com o compósito magnético QTS-TiO₂-Fe: (a) Azul de Remazol antes; (b) Azul de Remazol depois; (c) Laranja 16 antes; (d) Laranja 16 depois; (e) Amarelo 3-GP antes; (f) Amarelo 3-GP depois.....63

Figura 26. Gráfico de Pareto com as variáveis que possuem efeito significativo sobre a resposta.....66

Figura 27. Superfície de respostas para avaliar o efeito do pH, da massa e [H₂O₂] sobre o processo fotooxidativo-adsortivo de efluentes textêis fortificados. Massa fixa = 30 mg.....67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Potencial de redução de algumas espécies.....	15
Tabela 2. Características dos corantes Azul de Remazol, Laranja 16 e Amarelo 3-GP.....	29
Tabela 3. Proporção diferentes de TiO_2 em relação a massa de quitosana para o preparo de QTS- TiO_2 -Fe.....	34
Tabela 4. Planejamento fatorial 2^3 que será utilizado para verificar o efeito do pH, da quantidade do composto magnético QTS- TiO_2 -Fe e da concentração de peróxido de hidrogênio na degradação do efluente têxtil tratado fortificado com o corante Laranja 16.....	39
Tabela 5. Porcentagem em massa dos componentes da amostra.....	46
Tabela 6. Parâmetros físico-químicos determinados para o efluente têxtil.....	47
Tabela 7. Comparação entre os tempos dispendidos para a remoção dos corantes em solução aquosa e no efluente.....	63
Tabela 8. Estudos de COT para o efluente fortificado.....	64
Tabela 9. Planejamento fatorial 2^3 obtido com o corante Laranja 16. Condições experimentais: 75 mg L^{-1} e tempo de 280 minutos.....	65
Tabela 10. Resultados obtidos para a mistura dos corantes Azul de Remazol, Laranja 16 e Amarelo 3-GP.....	68

RESUMO

GUSMÃO, Lucas Luiz, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, Fevereiro de 2014. **Tratamento de efluentes de indústria têxtil pelo processo de adsorção-fotooxidação empregando-se o compósito magnético Quitosana-TiO₂-Óxido de ferro.** Orientador: Carlos Roberto Bellato. Coorientadores: César Reis e Maurício Paulo Ferreira Fontes.

O presente trabalho visa avaliar a aplicação do TiO₂ imobilizado em matriz polimérica de quitosana (QTS-TiO₂) na forma de pó (tamanho menor do que 105 µm), de maneira a favorecer a adsorção-fotooxidação do contaminante utilizando os seguintes processos de fotocatalise heterogênea: TiO₂/UV e TiO₂/H₂O₂/UV. Além disso, neste trabalho, será combinada a matriz polimérica de QTS-TiO₂ com as propriedades magnéticas do óxido de ferro para produzir o compósito magnético de Quitosana-dióxido de titânio-óxido de ferro (QTS-TiO₂-Fe). Por ser magnético, o compósito pode ser removido da solução aquosa através da aplicação de um campo magnético, o qual poderá diminuir o custo e o tempo gastos na remoção desses materiais. O processo de adsorção-fotooxidação com o compósito magnético QTS-TiO₂-Fe foi avaliado visando a sua aplicação na descoloração de corantes têxteis em meio aquoso e na descoloração dos corantes em efluentes têxteis tratados e posteriormente fortificados. Os corantes selecionados para estudos foram o Azul de Remazol, Laranja 16 e Amarelo 3-GP. Em meio aquoso, o compósito magnético QTS-TiO₂-Fe apresentou uma elevada capacidade de descoloração dos corantes Azul de Remazol (94,8%), Laranja 16 (83,0%) Amarelo 3-GP (85,6%) nos tempos de 80, 105 e 40 minutos, respectivamente em pH = 7. O compósito magnético QTS-TiO₂-Fe apresentou uma predominância do fenômeno fotooxidativo sobre o adsorptivo. A descoloração dos corantes Azul de Remazol, Laranja 16 e Amarelo 3-GP no efluente têxtil alcançou uma porcentagem de remoção de 84,0, 79,3 e 80,1%, nos tempos de 240, 280 e 200 minutos, respectivamente. O efeito da adição de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) no processo de adsorção-fotooxidação com QTS-TiO₂-Fe do efluente resultou em uma remoção de cor do efluente de 88,0, 92,0 e 75,5% para os corantes Azul de Remazol, Laranja 16 e Amarelo 3-GP, respectivamente. O estudo de reutilização do compósito magnético mostrou que até o quarto ciclo de

reutilização do compósito magnético QTS-TiO₂-Fe, houve um decaimento na taxa de remoção dos corantes de 21,5 14,9 e 18,0% em relação ao primeiro ciclo , o que conseqüentemente demonstra a viabilidade de reuso do compósito em processos consecutivos de adsorção-fotooxidação nas indústrias têxteis. Desta forma, o compósito magnético de QTS-TiO₂-Fe pode ser incluído como um novo adsorvente-fotooxidativo, mostrando excelente desempenho na fotooxidação de corantes, podendo ser utilizado como uma nova tecnologia de remoção aplicada ao polimento de efluentes industriais. Dentre as características favoráveis, destacam-se seu caráter magnético e viabilidade de utilização nas indústrias com forma de tratamento terciário, já que utilizam material natural, não tóxico, reagentes de baixo custo, de fácil disponibilidade e preparação.

ABSTRACT

GUSMÃO, Lucas Luiz, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, February of 2013. **Treatment of effluents of textile industry by the adsorption-photooxidation process using the magnetic composite Chitosan-TiO₂-Iron Oxide.** Adviser: Carlos Roberto Bellato. Co-Advisers: César Reis and Maurício Paulo Ferreira Fontes.

This study aims to evaluate the application of TiO₂ immobilized in the polymer matrix of chitosan (CTS-TiO₂) in powder form (< 105 μm), in order to induce the adsorption-photooxidation of the contaminant using two heterogeneous photocatalysis processes : TiO₂/UV and TiO₂/H₂O₂/UV. Moreover, in this work, the polymer matrix CTS-TiO₂ will be combined with the magnetic properties of iron oxide to produce the magnetic composite Chitosan-Titanium Dioxide-Iron Oxide (CTS-TiO₂-Fe). Once being magnetic, the composite was removed from the aqueous solution by applying a magnetic field, would reduce, naturally, the cost and time spent on the removal of these materials. The adsorption-photooxidation with the magnetic composite CTS-TiO₂-Fe was evaluated aiming its application in discoloration of textile dyes in aqueous medium and in the discoloration of dyes in treated fortified textile effluent. Remazol Blue, Orange 16 and Yellow 3-GP were the selected dyes for studies. In aqueous medium, the magnetic composite CTS-TiO₂-Fe showed a high dye discoloration capacity, being 94.8, 83.0 and 85.6 %, to times of 80, 105 and 40 minutes, respectively, for the Remazol Blue, Orange 16 and Yellow 3-GP at pH 7. The magnetic composite CTS-TiO₂-Fe showed a predominance of the photooxidative phenomenon over the adsorptive one. The discoloration of Remazol Blue, Orange 16 and Yellow 3-GP in textile effluent achieved a removal percentage of 84.0, 79.3 and 80.1 %, to times of 240, 280 and 200 minutes, respectively. The effect of the addition of hydrogen peroxide (H₂O₂) in the adsorption-photooxidation with CTS-TiO₂-Fe has an important effect, since it results in an increase of color removal from the effluent. The study of reuse of the magnetic composite showed that until the fourth reuse cycle, there is a good removal rate of dyes, which demonstrates the feasibility of reuse of the composite in successive adsorption-photooxidation processes in textile industries. Thus, the magnetic composite CTS-TiO₂-Fe can be included

as a new photo-oxidative adsorbent, showing excellent performance in photooxidation of dyes and can be used as a new technology applied to the polishing removal of industrial effluents. Among the favorable characteristics, it can be highlight its magnetic character and economic viability, since it consists in non-toxic natural reagents, low cost, easy availability and preparation.

1. INTRODUÇÃO

A água potável é essencial à saúde humana. Ela deve ser livre de turbidez, cor e odor. Entretanto, tem sido cada vez mais crescente a preocupação no que diz respeito ao fornecimento da água devido à poluição dos corpos de água pelos processos industriais e agrícolas.

O crescimento das indústrias têxteis têm elevado significativamente a demanda por corantes têxteis, sendo os corantes reativos, a classe de corantes mais aplicada no processo de tingimento (AKSU e TEZER, 2005; MATYJAS *et al.*, 2003). Tais compostos representam uma classe de corantes sintéticos, com grupos eletrofílicos existentes em sua molécula que possibilitam a formação de ligações covalentes com os grupos hidroxila da fibra celulósica, através de uma reação química de substituição do grupo eletrofílico pelo grupo hidroxila da fibra (KIMURA *et al.*, 1999; MATYJAS *et al.*, 2003).

As indústrias têxteis consomem em seus processos industriais elevadas quantidades de água, durante os quais os corantes são largamente utilizados, gerando ao final, efluentes altamente contaminados. Uma vez que os corantes são compostos coloridos, sua presença mesmo em concentrações baixas afeta as propriedades organolépticas da água, além disso, causam alergia e dermatites, sendo também potencialmente carcinogênicos e mutagênicos, impossibilitando seu consumo em geral (PAVAN *et al.*, 2007; BAE *et al.*, 2007; SPONZA, 2006).

A presença de corantes em ambientes aquáticos prejudica o processo mais importante realizado pelos organismos da flora aquática, que é a fotossíntese. Devido ao fato de gerarem poluição colorida, esses compostos impedem a penetração da luz comprometendo a vida aquática (PAVAN *et al.*, 2007)

Tendo em vista a poluição dos cursos d'água pelos efluentes contaminados com corantes como ameaça para os seres aquáticos e também para os seres humanos, devem ser propostos métodos eficazes na remoção de cor e conseqüentemente no tratamento desses efluentes.

De acordo com Crini (2006), variados tipos de tratamentos têm sido utilizados na despoluição de efluentes contendo corantes, dentre eles tratamentos biológicos, químicos e físicos. Há ainda a possibilidade da

combinação de processos para aumentar a eficiência da remoção dos corantes.

Entre os procedimentos mais comumente utilizados no tratamento de efluentes de indústria têxtil estão a coagulação, floculação, ozonização, filtração por membranas, adsorção por carvão ativado, degradação eletroquímica, processo Fenton, fotocatalise heterogênea com o uso do dióxido de titânio como catalisador, etc (GOLOB, *et al.*, 2005; OGUZ, *et al.*, 2005; RAJKUMAR, *et al.*, 2007; JÓZWIAK, *et al.*, 2007; MO, *et al.*, 2007; LORENC-GRABOWSKA *et al.*, 2007).

Existe uma grande dificuldade em se tratar efluentes contaminados com corantes através de processos biológicos, pelo fato desses compostos não serem biodegradáveis. Adicionalmente, essas espécies apresentam resistência a agentes oxidantes moderados e também alta estabilidade dificultando seu tratamento por meio de digestão aeróbia ou anaeróbia (FORGACS *et al.*, 2004; OGUZ, *et al.*, 2005; GOLOB *et al.*, 2005).

A grande maioria dos processos convencionais, empregando carvão ativado, para o tratamento de efluentes de indústria têxtil não promovem uma destruição eficiente dos substratos, apenas transferem os poluentes de fase. Além disso, o emprego em larga escala deste reagente, limita muito sua aplicação para o tratamento de efluentes industriais devido ao seu elevado custo (ROBINSON, *et al.*, 2011).

Atualmente, tem sido relatado na literatura o uso dos processos oxidativos avançados (POAs) como sendo capazes de promover alta eficiência de degradação até mesmo de compostos altamente refratários. Nesse, sentido fotocatalise heterogênea é um tipo de processo oxidativo avançado que consiste no emprego de um catalisador com propriedades semicondutoras e que seja sensível à luz. Este catalisador ao ser submetido à radiação solar ou UV artificial, gera radicais hidroxilas (OH^{*}) potencialmente oxidantes, capazes de converter os poluentes orgânicos em CO₂, água e ácidos inorgânicos (LEGRINI, *et al.*, 1993).

Entre os fotocatalisadores que podem ser utilizados em fotocatalise heterogênea, o dióxido de titânio, é um dos mais citados na literatura, haja vista sua alta estabilidade e facilidade de fotoativação tanto por radiação solar quanto artificial (SANTANA, *et al.*, 2003).

Por se tratar de um pó muito fino, a utilização do dióxido de titânio apresenta como desvantagem a sua separação e recuperação após as reações. Entretanto, a imobilização do mesmo em um suporte ou matriz polimérica favorece a recuperação a partir do meio reacional. Vários estudos tem demonstrado que a quitosana, um biopolímero natural de alto poder adsorativo, funciona de modo eficaz na imobilização de semicondutores como o TiO_2 (LI *et al.*, 2007).

Neste contexto, o presente trabalho visa avaliar a aplicação do TiO_2 imobilizado em matriz polimérica de quitosana (QTS- TiO_2) na forma de pó (< 105 μm), de maneira a favorecer pela adsorção do contaminante a sua fotodegradação por meio de processos oxidativos avançados (POAs) do tipo fotocatalise heterogênea com TiO_2/UV ou $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Além disso, neste trabalho, será combinada a matriz polimérica de QTS- TiO_2 às propriedades magnéticas do óxido de ferro (TOLEDO *et al.*, 2013) para produzir um adsorvente magnético, o compósito quitosana- TiO_2 -óxido de ferro (QTS- TiO_2 -Fe). Os materiais poliméricos magnéticos podem ser facilmente removidos da solução aquosa através da aplicação de um campo magnético, o que poderá diminuir o custo e o tempo gastos na remoção desses materiais.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Um Breve Histórico dos Corantes

De acordo com Delamare e Guineau (2000), existem indícios de que pigmentos de origem natural começaram a ser utilizados há aproximadamente 40.000 anos pelas primeiras civilizações humanas, o que pode ser evidenciada por inúmeras inscrições em rochas, cavernas e árvores.

Até o século XIX, a forma de obtenção de corantes era estritamente natural, ocorrendo a partir da extração de minerais, insetos e vegetais. Os corantes sintéticos ou artificiais somente passaram a ser utilizados após 1856, quando o químico inglês William Henry Perkin, sintetizou a Mauveína, sendo este o primeiro corante sintético da história. A partir de então, passaram a ser sintetizados diversos corantes e inúmeras indústrias começaram a utilizá-los como, por exemplo, as indústrias de papel, plásticos, tintas, de alimentos e, sobretudo as indústrias têxteis (ARAMI *et al.*, 2005).

Conforme relatam Guaratini e Zanoni (2000), mais de 8000 corantes já foram catalogados pela indústria têxtil, haja vista que os interesses dessas indústrias variam de acordo com o tipo de fibra utilizada, classificação, disponibilidade e fixação do corante e o custo.

2.2. A Indústria Têxtil

A indústria têxtil no Brasil utiliza em seus processos cerca de 4 mil toneladas de corantes, sendo que 20% desse consumo é despejado na forma de efluentes a cada ano (DALLAGO *et al.*, 2005). De acordo com Martins (1997), somente o processo de tingimento é responsável por 10 a 40% da poluição causada por efluentes têxteis nos cursos d'água.

Conforme Braile e Cavalcanti (1993), as etapas que compõem o processo de fabricação têxtil são:

- Matéria-prima em fardos
- Preparação da fição
- Tingimento de fios
- Engomagem
- Tecelagem/Malharia

- Chamuscagem
- Desengomagem e Lavagem
- Cozimento e Lavagem
- Alvejamento e Lavagem
- Mercerização e Lavagem
- Secagem
- Estamparia
- Tinturaria
- Lavagem
- Acabamento

A etapa onde a fibra crua é convertida em tecido não acabado ou em fios consiste em uma operação mecânica e não gera efluentes. Os efluentes se originam durante a engomagem, tingimento e demais acabamentos (BELTRAME, 2000).

Os efluentes gerados pelas indústrias têxteis são constituídos de corantes reativos e em menor escala por silicatos de sódio, cloretos, sulfato de sódio, ácido oxálico, ácido fórmico, dispersantes, umectantes, goma, corantes dispersos e pigmentos. Todos esses reagentes são gerados durante a etapa de beneficiamento das fibras têxteis (BARCELLOS, *et al.*, 2009).

2.3. Corantes Têxteis

Os corantes são moléculas que são constituídas pelo grupo cromóforo e o grupo reativo ou auxocromo (KUNZ *et al.* 2002). O grupo cromóforo está relacionado à cor do corante, isto é, são átomos receptores de elétrons que absorvem energia radiante conferindo-o coloração. Os principais grupos cromóforos são: $-C=C-$, $-C=N-$, $-NR_2$, $-C=O$, $-N=N-$, $-CH=$, $-NO_2$ e $-NO$ (ZILLE, 2005). Por sua vez, o grupo reativo é responsável por sua afinidade química com a fibra, sendo os mais importantes $-NH_2$, $-NR_2$, $-NHR$, $-COOH$, $-SO_3H$, $-OH$ e $-OCH_3$ (ALMEIDA, 2007).

Os corantes podem ser orgânicos ou inorgânicos, sendo subdivididos em compostos sintéticos e naturais. A classificação dos corantes ocorre de acordo com o modo de utilização (fixação à fibra têxtil) ou pela sua estrutura química (GUARATINI e ZANONI, 2000). De acordo com estrutura química são

classificados em: azocorantes (cromóforo -N=N-), atraquinonas (cromóforo benzoquinona ou quinona), ftalocianinos (presença de metais) e índigo (presença de enxofre) (ALI, 2010).

Em relação ao modo de fixação à fibra têxtil, podem ser classificados em: corantes ácidos, corantes básicos, corantes de complexo metálico, corantes ao cromo, corantes dispersos, corantes diretos, corantes azóicos, corantes à tina, corantes sulfurosos, corantes reativos e pigmentos (BELTRAME, 2000).

- **Corantes ácido, corantes básicos, de complexo metálico e ao cromo:** são comumente utilizados no tingimento de fibras acrílicas, poliamidas, lãs e sedas.
- **Corantes dispersos:** são insolúveis em água e são utilizados geralmente no tingimento de fibras hidrofóbicas e de poliéster através do auxílio de agentes dispersantes.
- **Corantes diretos:** são altamente solúveis em água e ligam-se às fibras através de ligações de van der Waals, sendo necessário o emprego de um eletrólito como o sulfato de sódio, de modo a aumentar a força iônica do meio e consequentemente facilitar a aproximação das moléculas do corante à fibra. Possuem grande afinidade por fibras celulósicas como, por exemplo, o algodão.
- **Azocorantes:** são compostos aromáticos insolúveis em água, porém muito solúveis em hidróxido de sódio e bastante utilizado em fibras celulósicas.
- **Corantes à tina:** são insolúveis em água e precisam ser submetidos à redução com hidrossulfito de sódio em meio básico, tornando-se um leuco derivado solúvel. Possui afinidade com fibras celulósicas.
- **Corantes sulfurosos:** são insolúveis em água e precisam ser submetidos à redução com hidrossulfito de sódio para que possam ser aplicados. Apresentam o enxofre na forma dissulfídrica. Aplica-se para tonalidades escuras como preto e azul marinho e possuem afinidade por fibras celulósicas.
- **Corantes reativos:** são solúveis em água e formam ligações covalentes com fibras celulósicas, seda ou lã. Atualmente é a classe

de corantes mais utilizada, pois permite a obtenção de várias tonalidades.

2.3.1. Fixação dos Corantes à Fibra Têxtil

O modo como os corantes irão se fixar à fibra têxtil dependerá das interações ocorridas durante a reação química entre ambos, podendo ser por ligação iônica, ligação covalente, interação de Van der Waals e ligações de hidrogênio (GUARATINI e ZANONI, 2000).

- Ligação iônica: este tipo de interação é característico de tingimentos de seda, poliamida e lã, onde se predominam as interações entre a carga iônica da molécula do corante e o centro positivo dos grupos constituintes da fibra.
- Ligação covalente: interação típica das tinturas aplicadas em fibras celulósicas como o algodão, onde a ligação covalente se dá entre o grupo eletrofílico do corante e o grupo nucleofílico da fibra.
- Interação de van der Waals: interação que ocorre geralmente entre corantes e fibras celulósicas como poliéster e lã, na qual não há uma ligação propriamente dita, mas sim uma aproximação máxima entre os orbitais π do corante e da fibra.
- Ligações de hidrogênio: interação comumente encontrada em tinturas de fibras sintéticas, lã e seda, na qual ocorre a interação entre átomos de hidrogênio do corante e pares de elétrons livres de átomos doadores presentes na fibra.

2.3.2. Toxicidade dos Corantes

2.3.2.1. Aspectos Toxicológicos Gerais

Os corantes reativos são muito absorvidos pelos organismo dos seres vivos, devido à sua elevada solubilidade em água. Os organismos vivos por sua vez, são dotados de fibras naturais compostas por proteínas e enzimas, as quais apresentam em suas estruturas químicas grupos hidroxila e amino, que reagem facilmente com os corantes (GREGORY, *et al.*, 1991).

A reação entre os corantes e as proteínas ou enzimas presentes no corpo humano e que são portadoras de grupos hidroxila e amino, dá origem ao que se denomina biotransformação, na qual os corantes são convertidos em subprodutos carcinogênicos e mutagênicos. No caso dos azocorantes, os principais subprodutos são as aminas aromáticas. Na maioria dos casos essas substâncias são mais tóxicas do que os próprios corantes (PINHEIRO *et al*, 2006; ARSLAN-ALATON *et al*, 2007).

A ingestão oral de corantes é extremamente perigosa para a saúde humana, uma vez que comprometem o fígado e a bexiga urinária, reagindo com enzimas e proteínas e desta forma originando substâncias tais como aminas, benzidinas, radicais ativos e toluidinas que são potencialmente carcinogênicas e mutagênicas (XU *et al*, 2010; BAE e FREEMAN, 2007). Outros efeitos danosos podem também ocorrer sobre o sistema respiratório, causando rinite alérgica e asma. Na pele, são comuns o surgimento de alergias, dermatites e irritações (GREGORY *et al*. 1991).

Conforme relata Sälen (1995), em relação à segurança operacional, existe um grande risco para os indivíduos envolvidos diretamente no processo de fabricação dos corantes. Ao manipularem e se exporem à poeira de corantes derivados da benzidina em uma jornada de 8 horas diárias, estima-se que a excreção via urinária seja de 14-24 ppb o que pode a longo prazo comprometer o funcionamento da bexiga. Na inalação de partículas superiores a 7 μm , ocorre deposição nas narinas, garganta, traqueia e brônquios chegando até ao trato digestivo, sendo que partículas menores podem penetrar os pulmões, ocasionando distúrbios respiratórios.

2.3.2.2. Aspectos Ecológicos

A maioria dos corantes empregados na indústria têxtil apresentam estruturas químicas de elevada estabilidade, tornando-os de difícil degradabilidade tanto por processos biológicos quanto por processos físicos e químicos. Conseqüentemente, esses compostos são altamente recalcitrantes no meio ambiente.

De acordo com Hao *et al*. (2000), o corante Azul de Remazol Brilhante R, possui um tempo de meia vida de em média 46 anos em ambientes em

condições de temperatura ambiente e pH neutro, característicos dos ambientes da maioria dos corpos d'água.

O lançamento de efluentes contendo corantes resulta na alteração de cor dos cursos d'água, mesmo que esses corantes estejam presentes em concentrações baixas (BALAN e MONTEIRO, 2001). Os danos causados aos corpos receptores vão além do aspecto estético. De acordo com Pandey *et al.* (2007), a presença de cor afeta a transparência das águas, inibindo o processo fotossintético da biota aquática e conseqüentemente sua oxigenação. Em decorrência desse fato, pode-se citar como exemplo a morte de algas na flora aquática. Além disso, os corantes mesmo em pequenas concentrações exibem uma toxicidade suficientemente mortal para os peixes.

Gregory *et al.* (1991), Bae e Freeman (2007), Sponza (2006), Pavan *et al.* (2007), apontam que além do comprometimento da fotossíntese e da respiração dos organismos aquáticos, há também impacto nos locais de refúgios e desova das espécies aquáticas.

2.4. Espectrofotometria de Absorção Molecular na Região UV-Vis

Os corantes por natureza são compostos que podem ser detectados a olho nu, e em alguns casos podem ser visíveis mesmo em concentrações baixas. Além disso, pequenas quantidades de corantes lançados nos sistemas aquáticos são capazes de provocar alterações drásticas de sua coloração.

A determinação de corantes é geralmente avaliada espectrofotometricamente em termos da remoção de cor, no qual são empregados processos que se fundamentam na análise de espectros de absorção ultravioleta-vis (GUARATINI e ZANONI, 2000). Sua principal vantagem é por ser um processo barato, simples e de fácil acesso instrumental.

A espectrometria de absorção molecular consiste em um método instrumental moderno de análise, o qual se baseia na medida da transmitância (T) ou absorbância (A) de soluções contidas em células transparentes tendo um caminho óptico de b cm. De forma comum, a concentração c de um analito absorvente está relacionada linearmente à absorbância (SKOOG *et al.*, 2002).

Os fótons são pacotes discretos de energia. Ao absorver um fóton, a molécula tem sua energia aumentada e conseqüentemente é promovida para

um estado excitado. Quando a molécula emite um fóton, sua energia decresce, dando origem a um estado menos energético conhecido como estado fundamental.

Uma amostra contida em uma cela de caminho óptico b ao ser atingida por um feixe de luz monocromática (único comprimento de onda), com energia radiante P_0 , absorverá esta energia e a energia que sai do outro lado, energia transmitida da amostra, é denominada P . Deste modo, a transmitância (Equação 1) corresponde à fração da luz original que passa pela amostra e pode ser expressa pela porcentagem:

$$\%T = P/P_0 \times 100 \quad (1)$$

A absorbância A de uma solução se relacionada com a transmitância de forma logarítmica, como mostrado na Equação 1. Quando a absorbância de uma solução aumenta, a transmitância diminui. As escalas nos instrumentos antigos eram lineares em transmitância; os instrumentos modernos apresentam escalas lineares de absorbância ou um computador que calcula a absorbância (Equação 2) a partir das quantidades medidas (SKOOG, *et al.* 2002).

$$A = \log (P_0/P) = -\log T \quad (2)$$

A absorbância é proporcional à concentração da espécie que absorve a luz e esta relação é expressa a partir da Lei de Beer (Equação 3):

$$A = \epsilon bc \quad (3)$$

Em que A é absorbância a qual é uma medida adimensional, c é a concentração expressa em mol L^{-1} ; b é o caminho óptico expresso em centímetros e ϵ é a absorvidade molar que é expressa em unidades $\text{mol L}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (HARRIS, 2005).

2.5. Legislação

De um modo geral as atividades antrópicas e, sobretudo com os avanços da industrialização, cada vez mais poluentes tem sido lançada nos corpos d'água, ameaçando o equilíbrio de vida aquática. A indústria têxtil tem

ajudado nesta deterioração da natureza a partir do momento em que lança seus efluentes contaminados nos corpos receptores.

Ao longo dos anos, a consciência de preservação ambiental foi ganhando força política, induzindo as organizações governamentais a exigirem o cumprimento da legislação ambiental. Portanto, em muitos países foram instituídas leis que regulamentassem o descarte de efluentes (FAZZIOLI, 1980; PEDRO, 1995).

Em relação à legislação no Brasil, o Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA, órgão do Ministério do Meio Ambiente, instituído pela Lei 6.398/81, Decreto 99.274/90, é uma órgão governamental em nível federal, ao qual compete fiscalizar, autuar e definir parâmetros a serem controlados nos ecossistemas, bem como a padronização de lançamento de efluentes nos sistemas aquáticos.

De acordo com a Resolução CONAMA N° 430, de 13 de maio de 2011, em relação às condições e padrões de lançamento de efluentes, institui-se que o lançamento de efluentes não pode alterar a cor natural do corpo receptor de águas. Esta nova resolução altera as resoluções anteriores e determina que efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e seguindo as novas orientações legais. Entretanto, manteve as disposições anteriores no que diz respeito à classificação e enquadramento de corpos d'água em doces, salobras e salinas.

A Resolução nº 430/2011 indica ainda que suas determinações devem ser observadas quando do lançamento indireto de efluentes, no caso de inexistência de legislação, devem ser seguidas as normas ou outras formas de disposições do órgão ambiental competente e/ou diretrizes da operadora de tratamento de esgoto sanitário atuante.

Continua vigente a proibição de lançamento de efluentes que contenham Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) e a mistura de efluentes com água de melhor qualidade com intuito de diluição dos mesmos.

Estabelece ainda, que os responsáveis por fontes poluidoras devem realizar o automonitoramento periódico dos efluentes lançados, levando em consideração critérios e procedimentos de automonitoramento que poderão ser estabelecidos pelo órgão ambiental competente, ou, na sua ausência, devem

ser definidos pelo próprio responsável considerando as normas técnicas específicas sobre o tema.

2.6. Tratamentos Convencionais de Efluentes de Indústria Têxteis

Os tratamentos empregados pelas indústrias no tratamento de efluente podem ser classificados em tratamentos primário, secundário e terciário (BELTRAME, 2000).

- Tratamento primário: sua função é remover parte dos sólidos suspensos e da matéria orgânica, sendo que ao final do procedimento ainda permanecerá uma quantidade significativa de matéria orgânica. Processos: sedimentação, coagulação e flotação.
- Tratamento secundário: atua removendo os sólidos suspensos remanescentes do tratamento primário assim como a matéria orgânica biodegradável através de processos biológicos. Processos: filtros biológicos e lodos ativados.
- Tratamento terciário: tem por objetivo algum fim específico e também a reciclagem da água ou dos produtos por intermédio de ultrafiltração, osmose reversa, processos oxidativos avançados, etc.

No Brasil, as indústrias têxteis geralmente aplicam os tratamentos primário e secundário que se fundamentam em processos físico-químicos e biológicos de tratamento. A Figura 1 apresenta um típico esquema de tratamento de efluentes empregado nas indústrias têxteis.

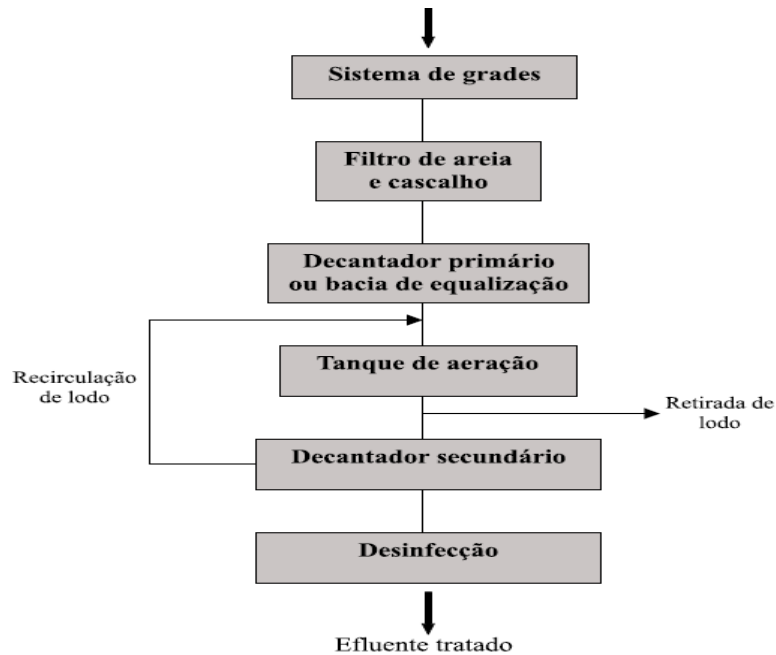


Figura 1: Esquema de tratamento de efluentes têxteis (KUNZ et al., 2002).

2.6.1. Processos Físico-Químicos

Os processos físico-químicos de tratamento de efluentes têxteis tem como principal finalidade, atuar na remoção de materiais particulados. Um dos procedimentos mais utilizados consiste na coagulação quimicamente assistida. Nesses processos, embora haja remoção de material particulado, a cor dos efluentes é apenas ligeiramente removida. Essa ligeira remoção é devido ao uso de coagulantes que se combinam às moléculas dos corantes. Entretanto, Sengil e Ozacar (2009) ressaltam que a coagulação assistida consome na maioria das vezes quantidades elevadas de reagentes químicos, o que inviabiliza sua utilização no tratamento de grande volumes de efluentes.

Outra técnica bastante usada é a flotação, a qual requer o emprego de agentes químicos como o sulfato de alumínio (Al_2SO_4). Sua principal desvantagem é a geração de lodos ao final do tratamento e, além disso, em se tratando de corantes muito solúveis, a remoção não é efetiva (AZBAR *et al.*, 2004).

Um processo bastante comum nas indústrias para a remoção de corantes é a utilização de carvão ativado no processo de adsorção. A adsorção envolve o contato de uma espécie em solução (adsorvato) com uma fase rígida

e permanente (adsorvente), cuja propriedade é reter seletivamente uma ou mais espécies contidas na fase líquida (BORBA, 2006). O adsorvente mais utilizado pelas indústrias no tratamento de efluentes têxteis é o carvão ativado, devido a sua alta capacidade adsortiva e, por conseguinte à elevada eficiência de remoção. Contudo, conforme reportam Chun e Yizhong (1999) o carvão ativado apresenta alguns pontos negativos como custo elevado, dificuldade de regeneração e inclusive ineficiência com alguns tipos de corantes.

O sistema de fotooxidação catalítica tem sido bastante estudado para a remoção de cor e matéria orgânica em efluentes de indústria têxteis. Este sistema pertence ao grupo dos processos oxidativos avançados (POAs), o qual se baseia na geração de radicais hidroxila (OH^{\bullet}) por intermédio de reações envolvendo oxidantes fortes (O_3 ou H_2O_2), luz ultravioleta e semicondutores como ZnO, CdS e TiO_2 (LEPORE et al. 1996).

2.6.2. Processos Biológicos

Durante o processo biológico de tratamento de efluentes têxteis, busca-se remover através da ação de microrganismos, parte da matéria orgânica dissolvida, parte da matéria inorgânica e os sólidos em suspensão. Esse processo pode ocorrer de modo aeróbio ou anaeróbio.

Os microrganismos são responsáveis pelo metabolismo de compostos orgânicos e inorgânicos nestes processos, sendo por esse motivo, um procedimento bastante utilizado no saneamento ambiental, no que diz respeito ao tratamento de esgotos domésticos e efluentes industriais.

Os processos aeróbios podem ocorrer através de filtros biológicos, lagoas aeróbias, lodos ativados, etc. Por sua vez nos processos anaeróbios são empregados lagoas anaeróbias, filtros biológicos, biodigestores, etc.

Para o tratamento de efluentes têxteis, os processos biológicos mais empregados são os aeróbios através dos lodos ativados. Estes consistem em uma massa de microrganismos originados após a aeração de águas residuárias. Durante o processo, o lodo ativado permanece em contato com matéria orgânica do efluente em um tanque equipado com sistema de aeração para que ocorra o fornecimento adequado de oxigênio. Após a estabilização aeróbia da matéria orgânica, procede-se à separação entre a porção sólida e

líquida por meio de floculação. Uma parte do lodo restante será retornada para os tanques enquanto a outra parte é descartada (BELTRAME, 2000).

Nos processos anaeróbicos, não se utiliza o oxigênio. Reações de fermentação e respiração anaeróbia ocorrem gerando como produto final o biogás (VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994).

Embora sejam bastante utilizados nas indústrias para o tratamento de efluentes, os processos biológicos apresentam algumas desvantagens como a concentração do poluente e a composição do meio, dificultando a degradação pelos microrganismos. Além disso, esse processo é pouco eficiente na remoção de coloração dos efluentes, uma vez que os corantes são altamente recalcitrantes à biodegradação (BERTAZZOLI e PELEGRINI, 2002).

2.7. Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Poluentes orgânicos que se caracterizam por serem de difícil tratamento por meio de processos biológicos e físico-químicos convencionais podem ser tratados de modo eficiente empregando-se os processos oxidativos avançados (POAs) (PRIMO, et al., 2007).

Basicamente, os POAs ocorrem através da geração de espécies de elevada instabilidade e reatividade, neste caso os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) (PRIMO, et al., 2007). Sua elevada reatividade se deve ao seu alto potencial de redução de 2,80 V, tornando-o um poderoso agente oxidante e conseqüentemente permitindo que ele reaja com inúmeros compostos orgânicos. A tabela 1 relaciona alguns agentes oxidantes.

Tabela 1: Potencial padrão de redução de algumas espécies (TEIXEIRA e JARDIM, 2004)

Agente Oxidante	Potencial Padrão de Redução, V (vs. EPH)
Flúor	3,03
Radical Hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

Os radicais hidroxilas podem retirar hidrogênio das moléculas, reagir por transferência de elétrons e adicionarem-se às duplas ligações. Estes radicais se originam a partir de reações químicas envolvendo: oxidantes fortes (ozônio e peróxido de hidrogênio), semicondutores (dióxido de titânio, óxido de zinco, sulfeto de cádmio, etc.) e radiação ultravioleta (LEPORE *et al.*, 1996).

Os POAs ocasionam na completa destruição de compostos orgânicos recalcitrantes sem geração de resíduos, podendo ser aplicado com êxito no processo de potabilização da água nas estações de tratamento. Dentre os tipos de POAs, podem ser citados os processos foto-fenton, fotocatalise heterogênea, oxidação supercrítica da água, descarga elétrica não térmica, raios gama, etc (CERMENATI *et al.*, 1997).

Os POAs ocorrem através de sistemas homogêneos ou heterogêneos, podendo contar ou não com a presença de irradiação ultravioleta. Dentre as inúmeras vantagens destes processos, destacam-se: operação do processo em temperatura e pressão constante, sistema em batelada ou contínuo, destruição do contaminante e não apenas sua transferência de fase (como ocorre na adsorção e absorção), diminuição na geração de efluentes do tratamento, menor consumo de energia e menor custo.

2.7.1. SISTEMAS HOMOGÊNEOS

Nos sistemas homogêneos, os catalisadores não se encontram na fase sólida, sendo a degradação dos poluentes ocorre através fotólise direta pela luz ultravioleta e pela geração de radical hidroxila (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). Nos sistemas homogêneos com radiação pode-se citar os processos que utilizam: $O_3/H_2O_2/UV$, O_3/UV , H_2O_2/UV , $Fe(II)/H_2O_2/UV$ e feixe de elétrons. Sem radiação: O_3/H_2O_2 , $Fe(II)/H_2O_2$.

O processo onde a luz é a única fonte de degradação do contaminante ocorre na fotólise direta. Nesse processo não há geração de radicais hidroxila, o que diminui sua eficiência. Portanto, é necessário conciliar a fotólise com outros processos que permitam a geração desses radicais como ocorre nos processos H_2O_2/UV , O_3/UV e $H_2O_2/O_3/UV$.

2.7.2. Sistemas Heterogêneos

2.7.2.1 Teoria dos Semicondutores

As estruturas químicas de semicondutores são caracterizadas por uma série de espaços energeticamente fechados e seus níveis de energia estão associados com ligações covalentes entre átomos da estrutura cristalina (banda de valência) e uma segunda série espacialmente difundida, a qual possui níveis de energia similares, porém situados em um nível mais energético, associado com a condução na macromolécula cristalina (banda de condução) (FOX e DULAY, 1993). Isto significa que um semicondutor possui duas regiões de energias distintas, sendo a menos energética chamada de banda de valência (BV) e a mais energética de banda de condução (BC).

A região entre as duas bandas corresponde à lacuna entre bandas. A energia de lacuna entre bandas é definida como a energia necessária para que haja a transição eletrônica da banda de valência para a banda de condução promovendo a fotoexcitação do condutor em determinado comprimento de onda. A fotoexcitação com luz de energia maior que o da lacuna entre bandas promove elétrons da banda de valência para a banda de condução, criando uma vacância eletrônica (h^+) na fronteira da banda de valência (FOX e DULAY, 1993) (Figura 2). Nessa etapa é gerado o par e^-_{BC}/h^+_{BV} , que corresponde ao elétron que foi promovido à banda de condução após a excitação, mais a vacância eletrônica (h^+). Este par pode sofrer recombinação interna e se deslocar para superfície do semicondutor (MATTHEWS, et al., 1984)

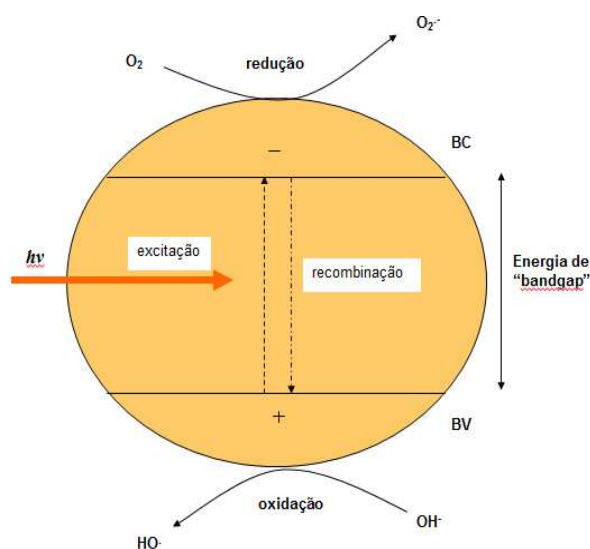


Figura 2. Estrutura de um semicondutor (TEIXEIRA e JARDIM, 2004)

Os semicondutores podem ser empregados como fotocatalisadores em interesses ambientais, não só no tratamento de efluentes através dos POAs mas também na produção de hidrogênio através da água, fixação de nitrogênio para eliminação de óleos em derramamentos, controle de odores, destruição de microrganismos como bactérias e vírus e para a inativação de células cancerígenas (HOFFMANN, et al., 1995).

Como exemplos de semicondutores podem ser citados, TiO_2 , CdS , ZnO , SiO_2 , MgO , In_2O_3 , SrTiO_3 , SnO_2 e WO_3 . Entre eles o TiO_2 é o que apresenta a maior atividade fotocatalítica e conseqüentemente um dos mais comercializados.

De acordo com Fox e Dulay (1993), a atividade fotocatalítica dos semicondutores varia inclusive entre lotes produzidos do mesmo fotocatalisador. Isso ocorre porque a origem do fotocatalisador e seu modo de produção industrial são determinantes em suas características físico-químicas, sobretudo em suas características de superfície tais como: presença de impurezas ou dopantes, o estado de hidratação da superfície e sua hidroxilação, carga superficial, área superficial e cristalinidade superficial.

2.7.2.2. Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio se apresenta na forma de um pó branco e fino. Tem sido amplamente utilizado na fabricação de pigmentos nas indústrias de tintas, cosméticos, cerâmica, plásticos e papel. Devido às suas propriedades semicondutoras, também tem sido aplicado na indústria microeletrônica (SILVA, 2000).

O TiO_2 também tem sido alvo de interesse em aplicações ambientais, funcionando como um eficiente fotocatalisador para a degradação de compostos orgânicos (FUJISHIMA, et al., 2000). Seu uso como fotocatalisador pode ser justificado por algumas propriedades importantes como, por exemplo: fotoatividade por radiação solar e artificial, atóxico, fotoestável, gerador de vacâncias altamente oxidantes, biológica e quimicamente inerte, disponibilidade e custo acessível (GOUVÊA, 2000).

As formas alotrópicas nas quais o dióxido de titânio pode ser encontrado são anatásio (tetragonal), rutilo (tetragonal) e bruquita (ortorrômbica) (Figura 3).

A forma anatase é a que apresenta maior fotoatividade devido à sua baixa velocidade de recombinação das cargas fotogeradas em sua estrutura eletrônica. Abaixo da temperatura de 600 °C, sua formação é favorecida, o que explica a sua alta densidade de sítios ativos superficiais assim como sua elevada área superficial. A energia entre lacuna de banda 3,20 eV, permite à forma anatásio a absorção de fótons na região do ultravioleta (~390 nm) (SILVA, 2000). A forma rutilo apresenta baixa capacidade de adsorção de O₂ em sua superfície, o que torna esta forma alotrópica inativa fotoquimicamente para a degradação de poluentes orgânicos. Existem diferenças estruturais entre a forma anatásio e o rutilo. Embora ambos sejam tetragonais, possuem densidades de empacotamento de átomos distintas, sendo de 3,89 para a anatase e 4,25 para o rutilo, isto é, o rutilo possui um maior índice de refração (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

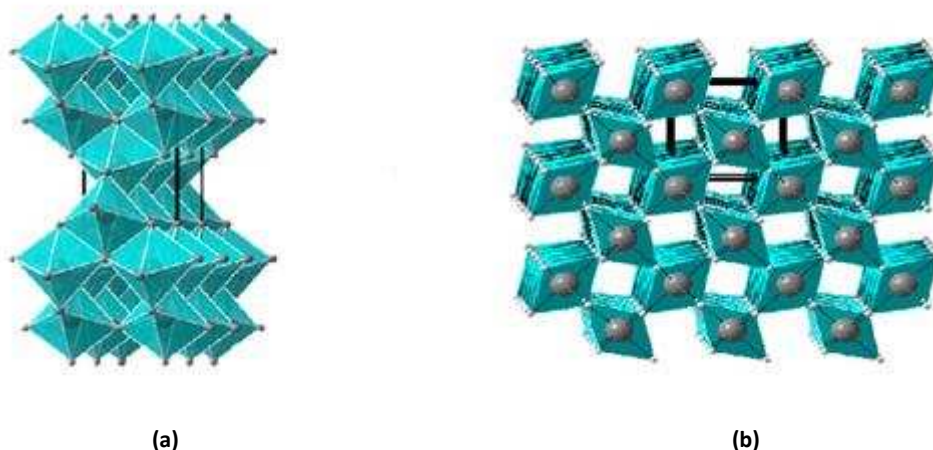


Figura 3. Formas alotrópicas do dióxido de titânio: (a) anatase e (b) rutilo.

Em fotocatalise heterogênea, o dióxido de titânio pode ser aplicado na forma de suspensão ou imobilizado em suportes. Todavia, conforme apontam Cervantes *et al.* (2009), o uso do TiO₂ em suspensões é restrito, dado que para a reutilização deste catalisador são necessárias várias sequências de filtrações visando a eliminação de partículas, as quais são consideradas extremamente trabalhosas e onerosas. De acordo com Rao *et al.* (2003) este percalço pode ser contornado através da utilização de matrizes que atuam como suportes para o fotocatalisador.

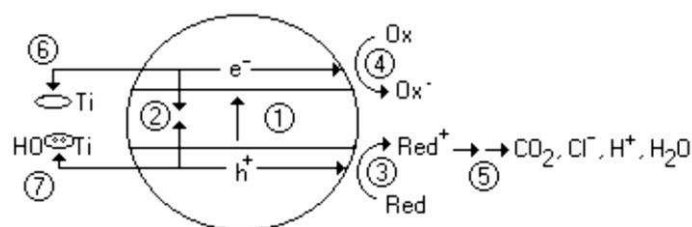
2.7.2.3 Fotocatálise Heterogênea pelo Processo TiO₂/UV

Nos sistemas heterogêneos, são utilizados catalisadores semicondutores sensíveis à luz (como por exemplo, TiO₂) que promovem elétrons da banda de valência para a banda de condução quando excitados por fótons provenientes de uma fonte de radiação solar ou artificial. Em decorrência da migração do elétron entre as bandas energéticas, sítios redutores e oxidantes são originados no catalisador, os quais são chamados de par e⁻/h⁺ (elétron/vacância).

Os contaminantes por sua vez, são decompostos diretamente pelos sítios reativos. Nesses sítios ativos ocorre a formação de radicais hidroxilas OH•, cujo alto poder oxidante também degrada os poluentes, podendo leva-los à mineralização, isto é, convertendo-os em CO₂, água e ácidos inorgânicos.

Medições com o eletrodo padrão de hidrogênio (SHE), indicam que o potencial de redução para a geração de vacâncias no TiO₂ é de 2,53 V. Após reagir com a água, estas vacâncias gerarão radicais OH•, cujo potencial redutor sofre uma ligeira diminuição. Na banda de condução, o potencial redutor é de 0,52 V, podendo ocorrer captura de elétrons. Porém após a captura, um significativo número ainda consegue reduzir dioxigênio a radicais livres fundamentais no mecanismo fotocatalítico, tais como o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e superóxido (O₂⁻) (FUJISHIMA et al., 2000).

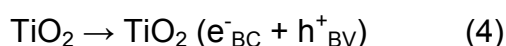
As principais etapas que ocorrem em um mecanismo fotoeletroquímico estão esquematizadas no diagrama a seguir e pelas equações 4 a 9 (HOFFMANN, 1995):



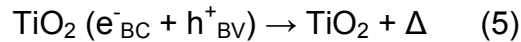
SZ

Figura 4. Etapa de um mecanismo fotoeletroquímico (HOFFMANN, 1995)

- 1) Formação da carga gerada pela absorção de um fóton:



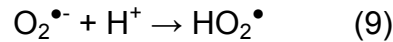
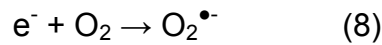
- 2) Recombinação da carga gerada liberando calor:



- 3) Oxidação na banda de valência

- 4) Redução pela banda de condução.

- 5) Hidrólise ou reações com espécies ativas de oxigênio e reações fotocatalíticas para mineralização de produtos:



- 6) Captura do elétron da banda de condução no balanço superficial da cadeia de produção do Ti(III)

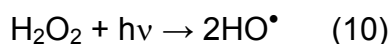
- 7) Captura da vacância da banda de valência para o grupo superficial titanol.

2.7.2.4. Processo $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

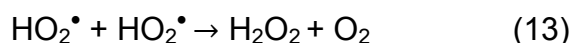
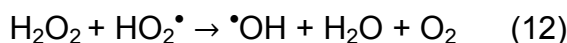
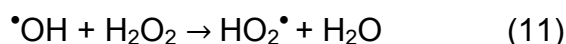
O peróxido de hidrogênio é um forte agente oxidante (potencial padrão de redução igual a 1,80 V) que quando utilizado em conjunto com sistemas fotocatalíticos como luz UV, Fe^{2+} ou semicondutores, pode ser convertido em radicais hidroxilas. O peróxido de hidrogênio é formado naturalmente a partir da incidência da luz solar sobre água, funcionando como um purificador natural. Além disso, está presente no metabolismo de muitos seres vivos, no qual ao se decompor, origina oxigênio e água.

O peróxido de hidrogênio possui diversas aplicações, inclusive no tratamento de efluentes de indústria têxteis (VONCINA et al., 2003). Entre as razões de seu amplo emprego estão a sua disponibilidade, elevada solubilidade em água, facilidade de manuseio e não gera lodos residuais (HASSEMER, 2002).

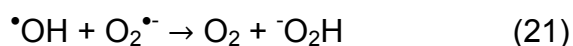
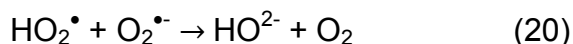
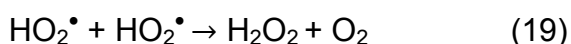
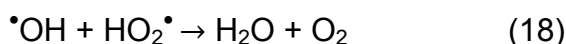
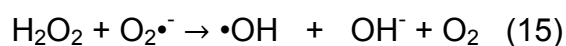
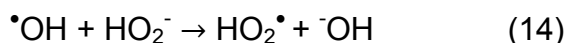
O processo fundamenta-se na geração de radicais hidroxilas por meio da fotólise do peróxido de hidrogênio, sendo que para cada H₂O₂ são produzidos dois radicais, de acordo com a equação:



Uma desvantagem do uso do peróxido de hidrogênio é a sua eventual presença em excesso no meio reacional, ocasionando a captura dos radicais hidroxilas formados (equações 11 a 13) e conseqüentemente contribuindo para uma baixa eficiência do processo (ARAÚJO e YOKOYAMA, 2006).



Outras reações que podem ocorrer com os radicais hidroxilas são:



A velocidade de oxidação dos contaminantes é diretamente dependente da velocidade de formação dos radicais hidroxilas. Portanto, para uma eficiência de fotodegradação, é necessário otimizar condições experimentais determinantes no processo de fotólise do peróxido de hidrogênio tais como: pH, temperatura, dosagem e adição de catalisador.

2.8. Processos Combinados

Durante o tratamento de efluentes, uma boa opção é combinar processos de fotodegradação com adsorção, através de materiais que possam promover uma maior eficiência na remoção de poluentes e serem reutilizados ao final do processo. Recentemente a combinação dos POAs com peróxido de hidrogênio, ozônio, luz ultravioleta e TiO_2 , tem se mostrado promissora. Tecnologias envolvendo a combinação de membranas com ozônio têm sido muito relatadas desde o fim da década de 1990, já que esse processo torna possível a reutilização da água. Também têm sido testados com êxito no tratamento de efluentes têxteis, a combinação de processos anaeróbicos e aeróbicos e a utilização de fungos em sinergia com métodos biológicos e químicos (KUNZ, et al. 2002).

O emprego de biopolímeros adsorventes tais como celulose, alginato, quitina e quitosana em associação com o dióxido de titânio tem apresentado resultados que reforçam o êxito do efeito sinérgico entre as características adsorptivas destes polímeros naturais e as fotocatalíticas do TiO_2 (GEORGE, et al., 2011).

Conforme Nawi et al. (2011), a utilização da quitosana aliado aos sistemas de fotocatalise heterogênea incrementam a versatilidade dos processos de tratamento de efluentes e dentre outras vantagens, apresentam estabilidade química, facilidade de recuperação, e funciona como coagulante.

A síntese de compósitos magnéticos tem sido considerada de grande interesse para a resolução de problemas ambientais. Estes compósitos, após terem sido utilizados na fotodegradação/adsorção dos poluentes presentes nos efluentes industriais podem ser separados por um simples processo magnético. Alguns exemplos desta tecnologia são: partículas magnéticas para acelerar a coagulação em esgoto, magnetita recoberta com polímeros para remoção de radionuclídeos do leite e poli(oxi-2,6-dimetil-1,4-fenileno) para a remoção de corantes orgânicos (PERGHER et al., 2005).

Desta forma, no presente trabalho o TiO_2 será imobilizado em um suporte polimérico, obtendo-se o favorecimento da recuperação após as reações, uma vez que a separação do TiO_2 em suspensão é uma tarefa laboriosa. Adicionalmente, a presença do óxido de ferro resultará em um

compósito magnético com características fotocatalíticas (TiO_2) que poderá ser recuperado e reutilizado em processos de adsorção/fotodegradação posteriores, uma vez que a remoção do meio poderá ser feita por um campo magnético externo.

2.9. Quitosana

A quitosana é obtida através da desacetilação da quitina (Figura 5) em meio básico (Figura 6). A quitina é um biopolímero que pode ser extraído a partir do exoesqueleto de insetos, crustáceos, parede celular de levedura e fungos, etc., constituída por uma estrutura linear de unidades monoméricas de β -(1 \rightarrow 4)-2-amino-2-desoxi-D-glicose e β -(1 \rightarrow 4)-2-acetamida-2-desoxi-D-glicose, cuja estrutura cristalina é altamente organizada (LARANJEIRA E FÁVERE, 2009; SAKKAYAWONG et al., 2005).

A quitina é biodegradável, atóxica e é solúvel em muitos solventes orgânicos. Ela pode ser despolimerizada através de ácidos minerais fortes. Estudos de difração de raios X permitem classifica-la quanto à forma cristalina em três fases: α , β e γ , sendo que a diferença entre elas está no arranjo da cadeia nas regiões cristalinas e conseqüentemente nas diferentes funções desempenhadas por elas no organismo (ANTONINO, 2007).

O grau de desacetilação (GD), a distribuição da massa molar e o conteúdo de impurezas dependem das fontes naturais de matéria prima assim como dos métodos de preparação. A massa molar média da forma comercial da quitosana está entre $1,0 \times 10^5$ e $1,2 \times 10^6$ Daltons (LARANJEIRA E FÁVERE, 2009). Segundo Souza (2010), o grau de desacetilação também permite distinguir entre quitina e quitosana, sendo que quando o GD for superior a 40%, o biopolímero é considerado como quitosana. A quitosana comercial possui um grau de desacetilação entre 70 e 95%.

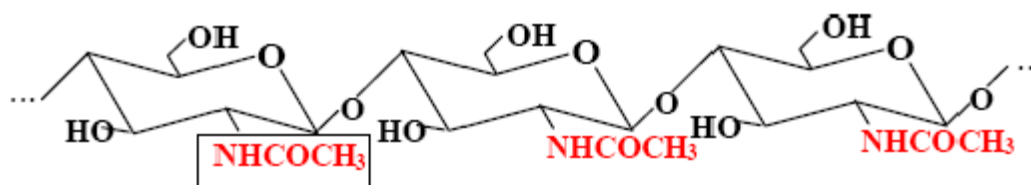


Figura 5. Estrutura da Quitina (JUNIOR, 2003).

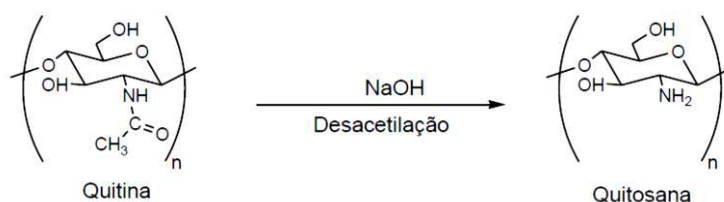


Figura 6: Desacetilação alcalina da quitina para obtenção da quitosana (JUSTI, 2006).

A quitosana representada pela Figura 7 tem como principais características: hidrofiliçidade, biocompatibilidade, atoxicidade e biodegradabilidade, permitindo sua aplicação em diversos segmentos como: tratamento de água, indústria têxtil, papel e celulose, agroquímicos, etc. É facilmente dissolvida em ácidos fracos diluídos, devido à protonação de seus grupos amino, sendo o ácido acético, o mais empregado. A presença de grupos hidroxila e amino são responsáveis por sua alta hidrofiliçidade, permitindo sua utilização como agente de liberação de fármacos e géis injetáveis (TONHI e PEPLIS, 2002).

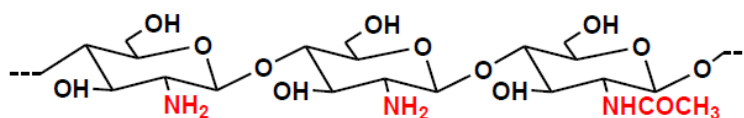


Figura 7: Estrutura da Quitosana (JUNIOR, 2003)

A quitosana pode ser preparada em diversas formas graças à possibilidade de modificação física que podem ser introduzidas em sua estrutura, isto é, pode ser sintetizado na forma de microesferas, flocos, fibras, pós e inclusive nanopartículas (PRASHANTH E THARANATHAN, 2007).

Tanto as modificações físicas quanto químicas na estrutura da quitosana têm como objetivos: aumentar a porosidade, proporcionar estabilidade química do adsorvente em meio ácido, aumentar a resistência à biodegradação química e microbiológica, reduzir a solubilidade na maioria dos ácidos minerais e orgânicos e elevar o caráter adsortivo (NGAH *et al.*, 2005).

Em razão do alto número de grupos amino reativos distribuídos na matriz polimérica da quitosana, várias modificações químicas podem ser introduzidas em sua cadeia como, por exemplo, sulfonação, acilação, carboxilação, amidação, dentre outras (SUN e WANG, 2006). Os grupamentos amino também são responsáveis pela alta capacidade de adsorção exibida pela quitosana (BARRA, 2005).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência do processo de adsorção-fotooxidação empregando-se o compósito magnético quitosana-TiO₂-óxido de ferro no tratamento de efluentes de indústria têxtil coletados após o tratamento secundário e fortificados com corantes.

3.2. Objetivos Específicos

1. Sintetizar o compósito magnético quitosana-TiO₂-óxido de ferro (QTS-TiO₂Fe).
2. Estudar os parâmetros de adsorção/fotooxidação do compósito magnético quitosana-TiO₂-óxido de ferro em soluções aquosas dos corantes têxteis Azul de Remazol, Laranja 16 e Amarelo 3-GP.
3. Avaliação do compósito magnético quitosana-TiO₂-óxido de ferro no tratamento de efluente têxtil coletados após tratamento secundário e fortificado com os corantes Azul de Remazol, Laranja 16 e Amarelo 3-GP.
4. Avaliar o efeito da adição peróxido de hidrogênio (H₂O₂) no processo de adsorção-fotooxidação do tipo TiO₂/H₂O₂/UV com o compósito magnético QTS-TiO₂-Fe em efluentes de indústrias têxteis.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Preparo de soluções

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água deionizada de alta pureza. A vidraria utilizada no experimento foi previamente limpa com imersão em HNO₃ 10% (v/v), num período mínimo de 24 horas, sendo posteriormente lavada com água desionizada. Foi utilizada a quitosana comercial (Sigma-Aldrich) de baixo peso molecular e grau de desacetilação médio de 84,7%. Utilizou-se o dióxido de titânio (DEGUSSA P-25), 80% anatásio e 20% rutilo.

4.1.1. Corantes modelos

O corante Azul de Remazol (SIGMA-ALDRICH, C.I. 61200) é um corante reativo do tipo antraquinônico. Sua estrutura química está representada na Figura 8 e suas principais características se reúnem na Tabela 2.

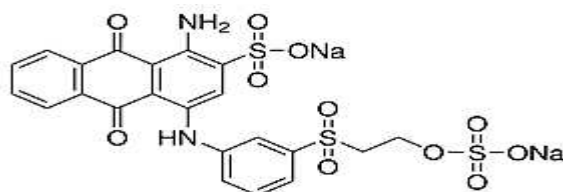


Figura 8. Estrutura química do Azul de Remazol

O corante Reativo Laranja 16 é um corante reativo do tipo azóico e foi adquirido da SIGMA-ALDRICH (C.I. 17757). Sua estrutura química e suas principais características se reúnem na Figura 9 e na Tabela 3:

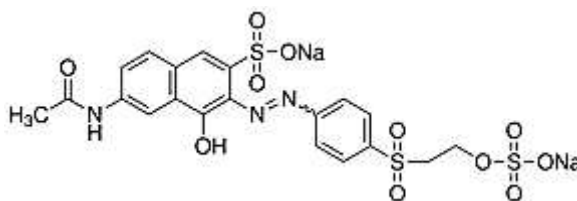


Figura 9. Estrutura química do Laranja 16

O corante Amarelo 3-GP é um corante reativo do tipo azóico que foi adquirido da SIGMA-ALDRICH (C.I. 18972). Sua estrutura química é representada pela figura 10 e suas características se reúnem na Tabela 4:

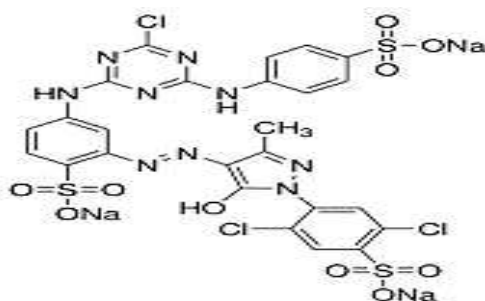


Figura 10. Estrutura química do Amarelo 3-GP

Tabela 2. Características dos corantes Azul de Remazol, Laranja 16 e Amarelo 3-GP.

Características	Azul de Remazol	Laranja 16	Amarelo 3-GP
Nome IUPAC	1-amino-9,10-dioxo-4-[3-(2-sulfonatooxietilsulfonyl)anilino]antraceno-2-sulfonato dissódico	(3Z)-6-acetamido-4-oxo-3-[[4-(2-sulfonatooxietilsulfonyl)fenil]hidrazinilideno]nftaleno-2-sulfonato dissódico	2,5-dicloro-4-[4-[[5-[[4-cloro-6-(4-sulfonatoanilino)-1,3,5-triazin-2-il]amino]-2-sulfonatofenil]hidrazinilideno]-3-metil-5-oxopirazol-1-il]benzenosulfonato trissódico
Fórmula empírica	$C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$	$C_{20}H_{17}N_3Na_2O_{11}S_3$	$C_{25}H_{19}Cl_3N_9NaO_{10}S_3$
Massa molar ($g\ mol^{-1}$)	626,54	617,54	831,02
Comprimento de onda, λ_{max} (nm)	590	490	404

4.2. Câmara fotoquímica

Os experimentos com radiação artificial foram conduzidos em uma câmara fotoquímica constituída por uma caixa de madeira, contendo em sua parte superior três lâmpadas germicidas a vapor de mercúrio de 45 cm com 15 W de potência. A câmara fotoquímica foi revestida com papel alumínio, visando o melhor aproveitamento da radiação UV a partir da reflexão da luz.

Na base da câmara fotoquímica foram colocados dois agitadores magnéticos que possibilitaram homogeneizar, cada um deles, 100 mL de solução da amostra (corante ou efluente têxtil contendo o composto magnético QTS-TiO₂-Fe), conforme mostrado na Figura 11.

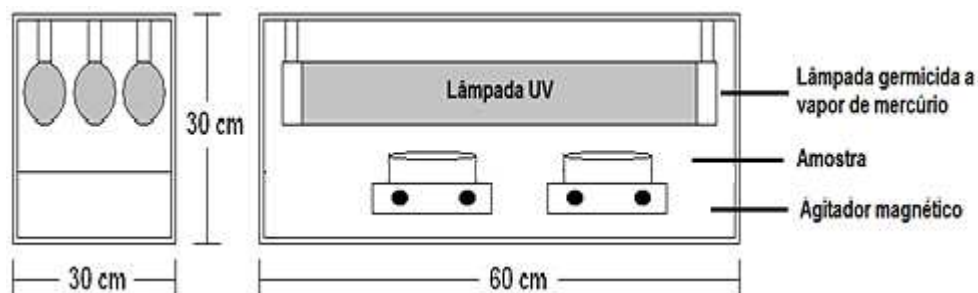


Figura 11. Câmara fotoquímica empregada no processo de adsorção-fotooxidação.

4.3. 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 m³/h de efluentes líquidos, opera 24 horas/dia, os 7 dias da semana. São utilizados em seu processo corantes reativos, azóicos e de 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 (θ_c) de 23 dias).

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

4.4. Caracterização do efluente

4.4.1. Potencial hidrogeniônico (pH)

As medidas de pH foram determinadas de acordo com *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (2005), 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.

4.4.2. Condutividade elétrica

A determinação da condutividade foi realizada de acordo com *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (2005), em 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 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, cuja condutividade padrão é de $1,413 \text{ mS cm}^{-1}$.

4.4.3. Alcalinidade

A alcalinidade é definida como sendo a capacidade de uma solução em neutralizar ácidos. A alcalinidade total da uma amostra foi determinada pelo método volumétrico (*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (2005)) 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_3 por litro de solução.

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 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ até a mudança de cor azul esverdeado para amarelo.

4.4.4. Cloretos

A determinação de cloretos foi adotada segundo o método de Mohr proposto no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (2005), 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_2SO_4 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 $0,0141 \text{ mol L}^{-1}$ até o aparecimento da coloração avermelhada persistente. Foi realizada uma prova em branco da mesma maneira que a amostra.

4.4.5. Sólidos suspensos totais

Para determinação de sólidos totais foi adotado o método gravimétrico (*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (2005)). A cápsula de porcelana foi lavada e seca em estufa a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 secura em estufa a $105 \text{ }^\circ\text{C}$. Finalmente, fez-se a pesagem da cápsula contendo o resíduo seco até peso constante.

4.4.6. Determinação de carbono orgânico total (COT)

As determinações de carbono orgânico total foram realizadas de acordo com o método descrito no *Standard Methods for Examination Water and Wastewater* (2005), em um analisador de carbono orgânico total Shimadzu, modelo TOC-5000A, que se fundamenta na oxidação catalítica de compostos orgânicos sob elevadas temperaturas (tubo de combustão a $680 \text{ }^\circ\text{C}$ contendo platina suportada em alumina) e detecção de CO_2 por espectroscopia na região do infravermelho.

4.4.7. Determinação de peróxido de hidrogênio residual.

Os níveis de peróxido de hidrogênio residual foram avaliados espectrofotometricamente, conforme descrito na literatura (OLIVEIRA et al., 2001). Neste procedimento, peróxido de hidrogênio (VETEC QUÍMICA FINA) reage com vanadato de amônio (NH_4VO_3) (VETEC QUÍMICA FINA), o qual leva à formação do cátion peroxovanádio que foi quantificado em 446 nm. Curvas analíticas foram elaboradas com padrão de peróxido de hidrogênio, na faixa de concentração entre 2,5 e 400 mg L^{-1} .

4.5. Síntese do compósito QTS-TiO₂-Fe

4.5.1. Preparo do óxido de ferro

O óxido de ferro foi preparado conforme descrito na literatura (TOLEDO, et al., 2013), onde 1,6 L de uma solução de FeCl₃.6H₂O (2,0 g) (VETEC QUÍMICA FINA) e FeSO₄.7H₂O (4,8 g) (VETEC QUÍMICA FINA) foram aquecidos até 70 °C. Em seguida, foi adicionado 120 mL de uma solução de NaOH 5 mol L⁻¹ para ocorrer a precipitação do óxido de ferro. Foram realizados vários ciclos de filtração (papel de filtro faixa preta VETEC QUÍMICA FINA) e lavagem do sólido com água desionizada até pH igual a 7,0 e, em seguida, o material foi seco em estufa a 70 °C por 18 h.

4.5.2. Preparo do compósito magnético QTS-TiO₂-Fe

Uma massa de 0,5000 g de quitosana foi dissolvida por agitação durante 24 horas em 25 mL de solução aquosa de ácido acético 5% (v/v). Em seguida, foram adicionados 75 mg de óxido de ferro preparada no item 4.5.1., e a mistura mantida sob agitação por mais 2 h. Após essa etapa, foi adicionada uma massa de TiO₂ (Degussa P-25) (considerando a proporção de 40% m/m de TiO₂ em relação a quitosana), e a suspensão foi mantida sob agitação por mais 24 h. Foram realizados estudos da proporção de TiO₂ variando de 20 a 80% m/m em relação a quitosana, conforme mostrado na Tabela 3.

Sobre a mistura de quitosana, TiO₂ e óxido de ferro foi gotejada uma solução de NaOH na concentração de 1,0 mol L⁻¹, numa vazão constante de 1 mL min⁻¹, por meio 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). Gotejou-se NaOH até que ocorresse a precipitação da mistura. Posteriormente, o precipitado foi retirado e submetido a repetidas lavagens com água desionizada até obter pH 7,0. O precipitado formado ficou imerso em uma solução de glutaraldeído 2,5% (v/v) por 24 horas para serem reticulados (garantir resistência mecânica em meio ácido), mantendo a proporção de 0,5000 g do material úmido para 1,5 mL de

glutaraldeído. O precipitado foi colocado para secar a 45 °C por 18 horas. O material seco foi então triturado e passado em peneira de 150 mesh (abertura 105 µm), resultando no compósito em pó. Após o preparo, a propriedade magnética do QTS-TiO₂-Fe foi testada com um ímã de 0,3 T.

Tabela 3. Proporções diferentes de TiO₂ em relação a massa de quitosana para o preparo do QTS-TiO₂-Fe.

Compósito	Massa de TiO ₂ (g)	Massa de Quitosana (g)	Proporção de TiO ₂ (%)
1	0,1000	0,5000	20
2	0,2000	0,5000	40
3	0,3000	0,5000	60
4	0,4000	0,5000	80

4.6. Caracterização do compósito QTS-TiO₂-Fe

4.6.1. Difração de Raios X

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro de raios-X XrayDiffraction System modelo X' Pert PRO (PANalytical) utilizando filtro de Fe e, radiação Co- α ($\lambda = 1,78890 \times 10^{-10}$ nm) e variação angular de 10 a 80° (2 θ).

4.6.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para uma determinação visual do tamanho, da forma, além da distribuição de tamanho das partículas, fez-se uso da microscopia eletrônica.

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 JEOL, modelo JSM-6010LA.

4.6.3. Espectroscopia no Infravermelho (IV)

O espectro no infravermelho foi obtido na região de 400 - 4000 cm^{-1} com um espectrofotômetro Infravermelho Perkin Elmer - FT-IR 1000. Para a obtenção de pastilhas das amostras, cerca de 2,0 mg das mesmas foram misturadas a 100 mg de KBr previamente seco em estufa. Após homogeneização, a mistura foi prensada em prensa hidráulica para se obter pastilhas de 0,200 mm de espessura.

4.6.4. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

Esta é uma técnica não destrutiva, que permite determinar quantidades relativas de até 0,3% dos elementos presentes na amostra. No EDS, os raios-X são distribuídos no espectro por ordem de energia, sendo esta distribuição distinta e específica para cada elemento que compõe a amostra. Quando um feixe de elétrons produzido a partir de um filamento de tungstênio incide sobre a superfície da amostra, 3 (três) tipos de sinais são originados e coletados independentemente: os elétrons secundários, os elétrons retroespalhados e os raios X (HASPARYK, 2005). A partir das informações contidas no espectro é possível obter informações qualitativas e quantitativas acerca da composição da amostra em escala microscópica (FREITAS, 2008).

As amostras foram analisadas por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) através do programa InTouchScope que se encontra acoplado ao microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM-6010LA. Foram realizadas análises qualitativas e quantitativas empregando uma tensão de 20 kV.

4.7. Estudos de adsorção-fotooxidação dos corantes

4.7.1. Efeito da proporção de TiO_2 em quitosana

Os experimentos para avaliar a melhor proporção de TiO_2 em quitosana (Tabela 5) foram realizados em duplicata, em recipientes de 150 mL de profundidade, contendo, em cada um deles, cerca de 50 mg do composto magnético QTS- TiO_2 -Fe e 100 mL de solução do corante na concentração de

75 mg L⁻¹ e ajustado ao valor de pH = 7. Os recipientes foram expostos diretamente à radiação artificial. Os experimentos de adsorção-fotooxidação foram feitos em batelada, sendo que alíquotas da solução eram retiradas em intervalos de tempo regulares até 135, 150 e 90 minutos para os corantes Azul de Remazol, Laranja 16 e Amarelo 3-GP, respectivamente. Para determinar a concentração de cada corante através de espectrofotometria UV-vis. Os mesmos experimentos também foram realizados na ausência de luz.

4.7.2. Efeito da massa do compósito magnético QTS-TiO₂-Fe

O compósito magnético QTS-TiO₂-Fe otimizado no item 4.8.1 foi colocado em quantidades de 10, 20, 30, 35, 40, 45, 50, 55 e 60 mg em recipientes de 150 mL e adicionados 100 mL de solução do corante a 75 mg L⁻¹. O pH foi ajustado para 7 através de soluções diluídas de H₂SO₄ e NaOH. Os recipientes foram então expostos diretamente à radiação UV no interior da câmara fotooxidativa. Após o intervalo de tempo necessário para alcançar a máxima porcentagem de remoção da cor relativa a cada corante (Azul de Remazol = 80 min; Laranja 16 = 105 min e Amarelo 3GP = 40 min) alíquotas da solução foram retiradas e avaliadas por Espectroscopia de Absorção Molecular no UV-Vis, para determinar a porcentagem de descoloração. O estudo foi realizado em duplicata e realizado também na ausência de luz, para investigar a sua influência sobre o processo adsorção-fotooxidativo estudado.

4.7.3. Efeito do pH

O estudo para avaliar a dependência do pH na adsorção-fotooxidação, foi feito em duplicata para valores de pH que variaram de 2 a 10. Esses valores foram ajustados com soluções diluídas de H₂SO₄ e NaOH. Foram colocados dentro dos recipientes de 150 mL, 45 mg do compósito magnético QTS-TiO₂-Fe que resultou em maior descoloração, conforme determinado no item 4.7.2, contendo 100 mL do corante na concentração de 75 mg L⁻¹ e com pH ajustado. Os experimentos foram feitos em batelada durante o intervalo de tempo necessário para alcançar a remoção máxima da cor relativa a cada corante (Azul de Remazol = 80 min; Laranja 16 = 105 min e Amarelo 3GP = 40 min),

sob a ação da radiação UV no interior da câmara fotooxidativa. Alíquotas da solução foram então retiradas, sendo avaliadas por espectroscopia UV-Vis, para determinar a porcentagem de remoção da cor.

4.7.4. Cinética de adsorção-fotooxidação do corante pelo QTS-TiO₂-Fe

As cinéticas de adsorção-fotooxidação foram realizadas em recipientes de 150 mL, contendo 45 mg de QTS-TiO₂-Fe, na proporção de TiO₂ = 40% (m/m), e 100 mL da solução de corante na concentração de 75 mg L⁻¹, ajustado em pH = 7.

Os recipientes foram expostos diretamente à radiação UV, e em intervalos de tempo regulares alíquotas da solução do corante foram retiradas e avaliadas por Espectroscopia de Absorção Molecular no UV-Vis, para determinar a porcentagem de remoção do corante. O estudo foi realizado em duplicata.

4.7.5. Estudo de reutilização do compósito magnético QTS-TiO₂-Fe

O experimento de reutilização foi avaliado da seguinte forma: amostras de 45 mg de QTS-TiO₂-Fe com proporção de TiO₂ = 40% (m/m), foram colocadas em contato com 100 mL de solução de corante com concentração de 75 mg L⁻¹, previamente ajustado em pH = 7. Após o período de tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção-fotooxidação, os recipientes foram retirados da câmara fotoquímica e o compósito utilizado foi separado da solução por meio de imantação, ou seja, através do campo magnético aplicado pela própria barra magnética a ser utilizada no próximo estudo de reutilização. Ao se retirar o compósito, ele foi submetido a lavagens cuidadosas com água desionizada. Em seguida reutilizou-se o compósito novamente no processo de adsorção-fotooxidação. Testou-se o compósito por quatro ciclos consecutivos de adsorção-fotooxidação. O estudo foi realizado em duplicata.

4.8. Aplicação do processo de adsorção-fotooxidação em efluente de indústria têxtil coletado após o tratamento biológico e fortificado com corante

O processo de adsorção-fotooxidação foi avaliado em relação ao efluente de indústria têxtil coletado após o tratamento biológico e fortificado com os corantes. Esses efluentes apresentam espécies orgânicas e inorgânicas que levam a possíveis complexação de intermediários e que podem levar à redução da eficiência na degradação.

4.8.1. Cinética adsorção-fotooxidação do corante no efluente de indústria têxtil

As cinéticas de adsorção-fotooxidação foram realizadas em recipientes contendo 45 mg do compósito magnético QTS-TiO₂-Fe e 100 mL da solução de efluente têxtil fortificado. O efluente foi fortificado com 10 mL dos corantes Azul de Remazol, Laranja 16 e Amarelo 3-GP na concentração de 750 mg L⁻¹, resultando em uma concentração final de 75 mg L⁻¹. Os estudos para cada corante foram realizados individualmente. Os 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 em duplicata.

4.8.2. Efeito da adição de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) no processo de adsorção-fotooxidação com o QTS-TiO₂-Fe em efluentes de indústrias têxteis

Através do planejamento fatorial é possível se investigar a influência de todas as variáveis experimentais de interesse, inclusive os efeitos de interação. Se a combinação de n fatores é investigada em dois níveis, um planejamento fatorial consistirá de 2ⁿ experimentos. Os níveis dos fatores quantitativos, tais como concentração de uma substância, valores de pH, massa, etc., são nomeados pelos sinais (+) para o nível mais alto e (-) para o nível mais baixo.

Neste experimento com adição de H_2O_2 a otimização das variáveis foi realizada através de um planejamento fatorial 2^3 , conforme mostrado na tabela 6. Os experimentos 9 e 10 se referem aos pontos centrais. O compósito magnético QTS-TiO₂-Fe foi colocado em contato com 100 mL de solução de efluente fortificado com o corante Laranja 16 na concentração de 75 mg L⁻¹ e com um tempo de exposição na luz UV por 280 minutos. O Laranja 16 foi escolhido pelo motivo de ter se mostrado como o corante de degradação mais lenta em comparação aos outros. A eficiência do processo de adsorção-fotooxidação foi avaliada por espectrofotometria na região do UV/Visível.

O processo de adição de peróxido também foi aplicado para uma mistura de corantes no efluente contendo 75 mg L⁻¹ dos corantes Azul de Remazol, Laranja 16 e Amarelo 3-GP, utilizando as condições experimentais: concentração de H_2O_2 de 25 mg L⁻¹, massa de QTS-TiO₂-Fe de 30 mg e pH 7. Foram realizados estudos de COT e determinação de peróxido de hidrogênio residual (Tabela 12). A porcentagem de descoloração foi avaliada via espectrofotometria na região UV/Vis. O tempo de reação foi fixado em 280 minutos.

Tabela 4. Planejamento fatorial 2^3 utilizado para verificar o efeito do pH, da quantidade do compósito magnético QTS-TiO₂-Fe e da concentração de peróxido de hidrogênio na degradação do efluente têxtil tratado fortificado com o corante Laranja 16.

Variáveis	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
pH	3	6,5	10
Massa de QTS-TiO ₂ -Fe (mg)	30	45	60
C _{H₂O₂} (mg L ⁻¹)	10	17,5	25
Experimento	Variáveis		
	pH	Massa (g)	C _{H₂O₂} (mg L ⁻¹)
1	-	-	-
2	-	-	+
3	-	+	-
4	-	+	+
5	+	-	-
6	+	-	+
7	+	+	-
8	+	+	+
9	0	0	0
10	0	0	0

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do compósito magnético QTS-TiO₂-Fe

5.1.1. Difração de Raios-X

Foram realizadas as análises de raios-X das amostras de quitosana comercial (Aldrich), do compósito magnético de quitosana-dióxido de titânio-óxido de ferro (QTS-TiO₂-Fe), do dióxido de titânio (TiO₂) e do óxido de ferro. Os difratogramas estão dispostos na Figura 12.

De acordo com Kurita (2001) a quitosana apresenta-se como um polímero semicristalino, isto é, não exibe um padrão absoluto de cristalinidade. A quitosana (Aldrich) (Figura 12) apresentou dois picos característicos de 2θ , sendo um em ângulo de 2θ de $12,2^\circ$ ($d = 0,84172$ nm) e outro mais intenso em $23,5^\circ$ ($d = 0,43923$ nm). Pode-se afirmar que os valores encontrados estão condizentes com aqueles encontrados na literatura, uma vez que segundo Zhang et. al (2005), a presença de grupamentos amino (-NH₂) e a estrutura amorfa da quitosana são responsáveis pelo aparecimento de picos na região de 2θ entre 9 e 13° (d entre $0,79013$ e $1,1400$). Por sua vez, o pico entre 15 e 25° (d entre $0,41325$ e $0,68526$) é referente à porção cristalina do biopolímero devido às interações entre as cadeias de polímeros assim como do seu grau de empacotamento.

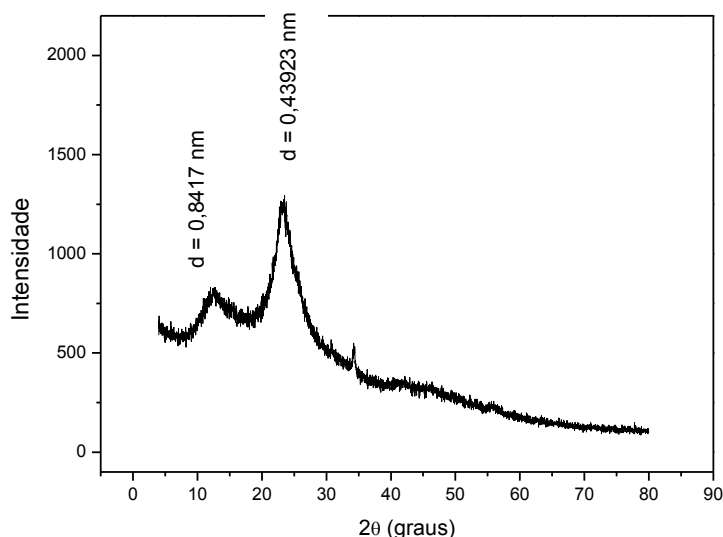


Figura 12. Difratograma de raio-X para a quitosana (QTS).

No difratograma do TiO_2 (Figura 13) foi possível identificar características das suas duas formas alotrópicas: anatásio e rutilo, uma vez que o TiO_2 utilizado na síntese é composto por 80% da forma anatásio e 20% da forma rutilo. Os picos registrados em $29,5^\circ$ ($d = 0,35131$) e em $56,2^\circ$ ($d = 0,18990$) são característicos da forma anatásio. Os picos de intensidade menor em $63,1^\circ$ ($d = 0,17095$) e em $42,1^\circ$ ($d = 2,4902$) se devem à forma rutilo, sendo que a forma anatásio se sobressai sobre a forma rutilo haja visto seu pico de alta intensidade em $d = 0,35131$.

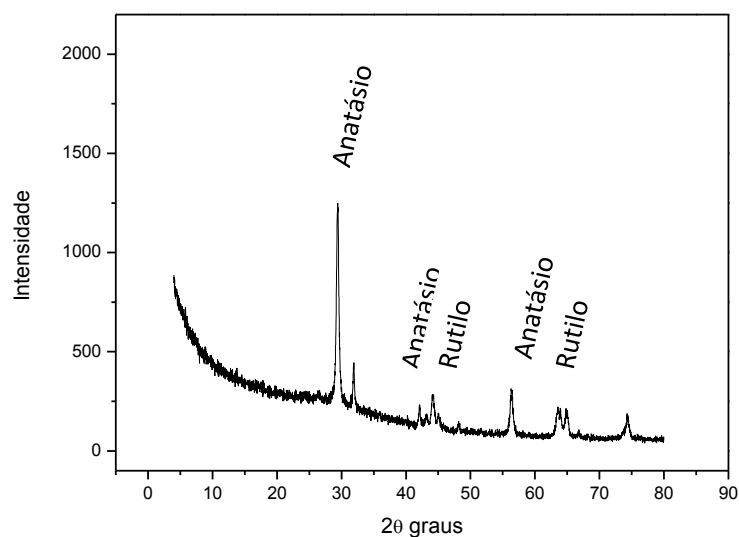


Figura 13. Difratograma de raios-X para o TiO_2 .

Em relação à presença de óxido de ferro é possível observar por intermédio do difratograma da Figura 14 a presença de um pico de alta intensidade em $41,4^\circ$ ($d = 2,5305$ nm). Há também outros picos em $73,8^\circ$ ($d = 1,4897$ nm) e em $35,0^\circ$ ($d = 2,9745$ nm) os quais comprovam que o óxido de ferro presente no compósito é da forma magnetita.

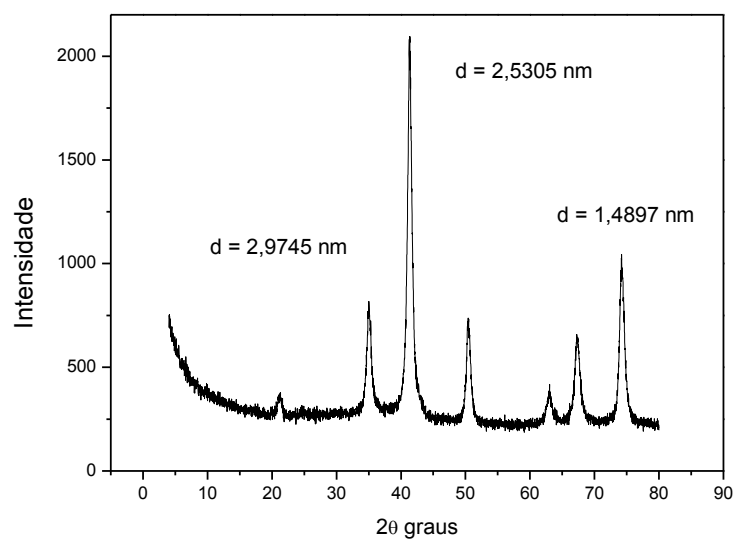


Figura 14. Difratoograma de raios-X para o óxido de ferro.

Portanto é possível assegurar pela análise do difratograma da Figura 15 que não houve alteração significativa na estrutura da quitosana, haja vista a sobreposição entre seus respectivos picos, o que atesta a deposição do óxido de titânio (TiO_2) e do óxido de ferro sobre a sua superfície.

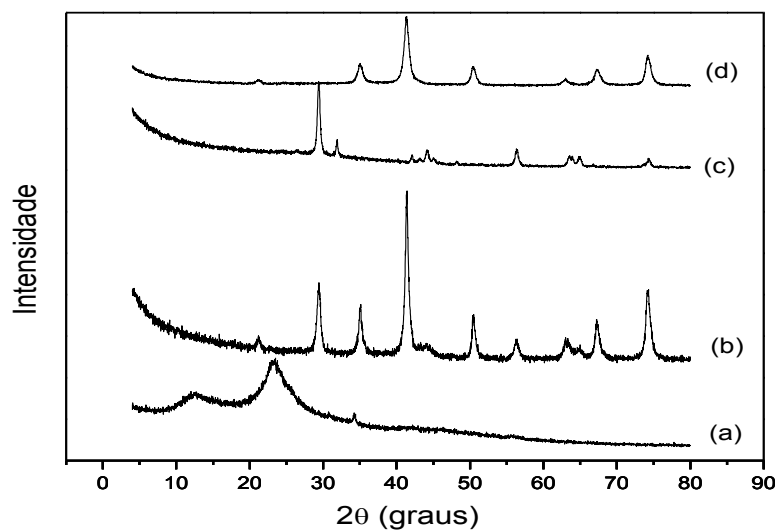


Figura 15. Difratoogramas de Raios-X para (a) Quitosana (QTS); (b) QTS- TiO_2 -Fe; (c) TiO_2 e (d) óxido de ferro.

5.1.2. Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros obtidos no infravermelho para a quitosana, compósito magnético QTS-TiO₂-Fe e o dióxido de titânio (TiO₂) são mostrados na Figura 16.

Em relação à quitosana, pode-se observar uma banda intensa correspondente ao estiramento axial de O-H em 3445 cm⁻¹. Em 2888 cm⁻¹ têm-se a banda referente à vibração de estiramento C-H de carbono com hibridação sp³. A banda característica de ligação C=O de amida é observada em 1656 cm⁻¹. Esta banda é inerente aos grupos acetamida provenientes da quitina, uma vez que a quitosana comercial, obtida pela desacetilação da quitina, não apresenta um grau de desacetilação de 100%. Aproximadamente em 1603 cm⁻¹ existe uma banda de baixa intensidade relativa à amina primária (-NH). Em 1428 cm⁻¹ há o aparecimento da banda de estiramento axial de C-N da amida. A banda de estiramento antiassimétrico devido à ligação glicosídica β(1-4) na cadeia polimérica ocorre em 1153 cm⁻¹ (BRUGNEROTTO *et al.*, 2001; SANTOS *et al.*, 2003).

Conforme Bordini (2006), a incorporação de ferro pela quitosana pode ser observada pela banda presente em 1379 cm⁻¹ na Figura 16b.

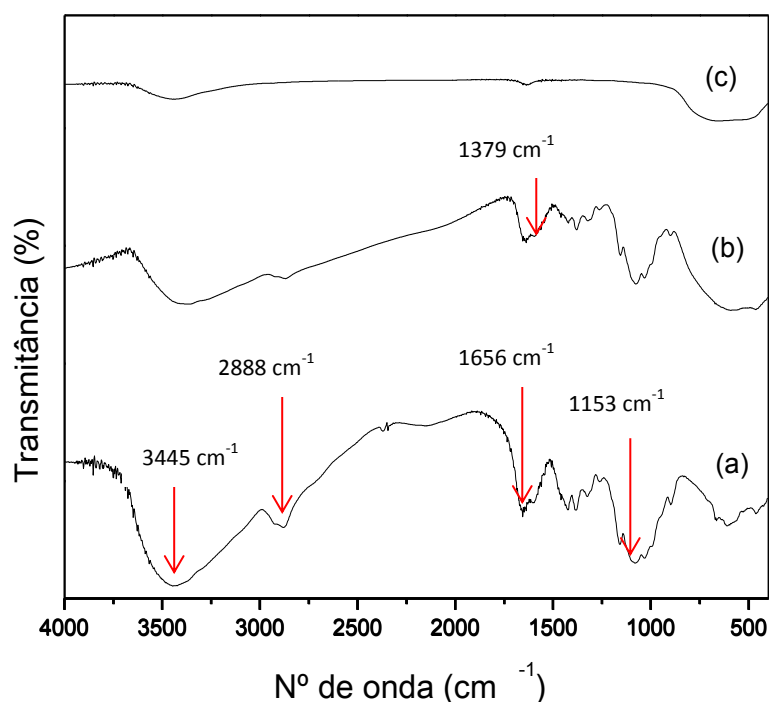


Figura 16. Espectros obtidos na região do infravermelho: a) quitosana (QTS); b) QTS-TiO₂-Fe e c) TiO₂.

5.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para avaliar a forma e a topografia do compósito magnético QTS-TiO₂-Fe. As micrografias de MEV da quitosana e do compósito magnético QTS-TiO₂-Fe são mostradas na Figura 17.

Pela análise da Figura 17a, verifica-se que a superfície da quitosana apresenta-se com uma morfologia ligeiramente enrugada e irregular. A Figura 17b que representa o compósito QTS-TiO₂-Fe, evidencia um aspecto mais heterogêneo, cuja aparência se assemelha a de um aglomerado esponjoso, o que significa que houve a deposição e conseqüentemente o recobrimento da superfície da quitosana, pelos dois óxidos adicionados (dióxido de titânio e óxido de ferro) durante a sua síntese.

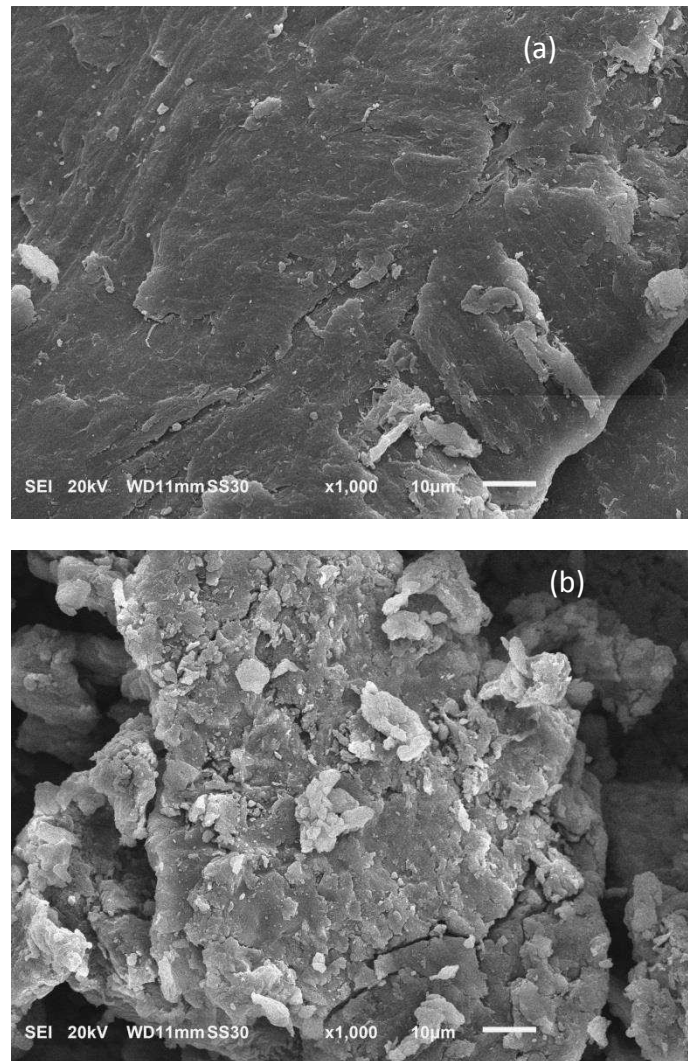


Figura 17. Micrografias com escala de 10 µm e ampliação de 1.000 vezes da (a) quitosana e do (b) compósito magnético QTS-TiO₂-Fe.

5.1.4. Espectroscopia de energia dispersiva de Raios-X (EDS)

Para que fossem identificados todos os elementos químicos presentes, as análises foram realizadas abrangendo a área total das amostras. A Figura 18 contém os resultados através dos espectros relativos aos elementos componentes da amostra. O eixo y representa a intensidade do feixe de elétrons que incide sobre a amostra, enquanto o eixo x indica a energia associada ao elétron excitado.

Observa-se que todos os elementos constituintes da amostra do compósito foram detectados (C, Fe e Ti). Os espectros em cor laranja são

devido aos elementos químicos utilizados no recobrimento e fixação da amostra com o filme de ouro em metalizador (*sputter coating attachment*).

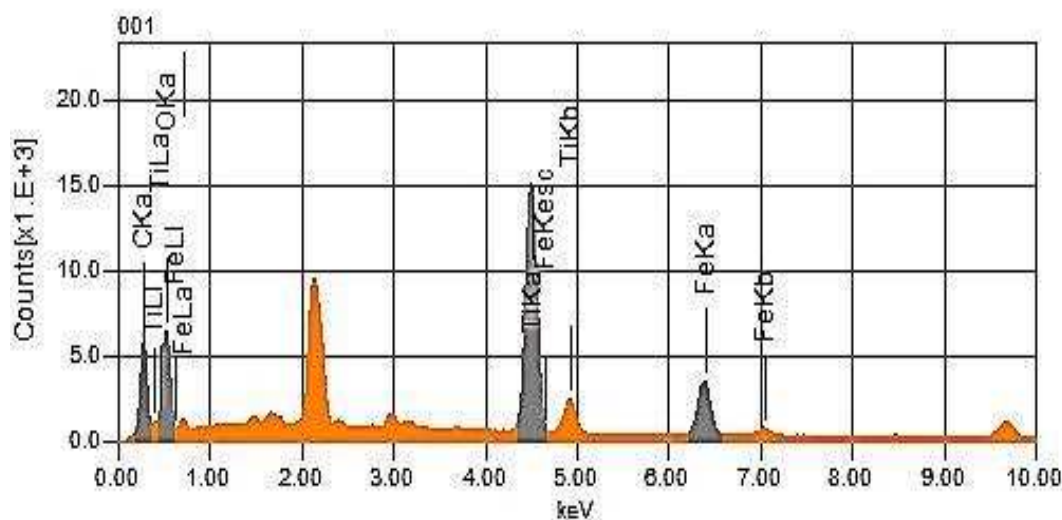


Figura 18. Espectros dos elementos presentes na amostra obtidos via EDS

Na Tabela 5 encontra-se a composição química da amostra do compósito QTS-TiO₂-Fe em porcentagem da massa dos elementos químicos na massa total. De acordo com essa tabela, constata-se a predominância da matriz orgânica, com os elementos carbono e oxigênio perfazendo um total de aproximadamente 58% da massa total, e a presença em quantidades menores de titânio (29,17%) e ferro (13,17%). É necessário ressaltar que esta técnica não detecta elementos leves como hidrogênio e nitrogênio. Portanto, as porcentagens expressas não levam em consideração a massa desses elementos na massa total.

Tabela 5. Porcentagem em massa dos componentes da amostra

Elemento Químico	Massa (%)	Átomos (%)
C	25,29	42,34
O	32,37	40,68
Ti	29,17	12,24
Fe	13,17	4,240
Total	100,0	100,0

5.2. Caracterização do efluente Têxtil

Os parâmetros físico-químicos pH, condutividade, alcalinidade, teor de cloretos, sólidos suspensos totais (SST) e carbono orgânico total (COT) obtidos das amostras de efluente têxtil após o tratamento biológico por lodos ativados estão dispostos na Tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros físico-químicos determinados para o efluente têxtil.

Parâmetros	Unidade	Efluente tratado ^a
pH		7,8 ± 0,19
Condutividade	mS cm ⁻¹	4,996 ± 0,080
Alcalinidade	mg L ⁻¹ CaCO ₃	636 ± 3,1
Cloretos	mg L ⁻¹	590 ± 1,2
SST	mg L ⁻¹	278 ± 33
COT	mg L ⁻¹	201 ± 15

^a Valor médio (n = 2) ± estimativa do desvio padrão.

5.3. Estudos de adsorção-fotooxidação dos corantes

5.3.1. Cinética do Processo Adsorptivo-Fotooxidativo para as soluções aquosas dos corantes

As cinéticas relacionadas ao processo adsorptivo-fotooxidativo dos corantes Azul de Remazol, Laranja 16 e Amarelo 3-GP estão representadas na Figura 19.

De acordo com os gráficos da Figura 19, observa-se que o tempo necessário para o alcance do equilíbrio do processo adsorptivo-fotooxidativo ocorre em 80, 105 e 40 minutos, sendo que as porcentagens de remoção foram de 94,8, 85,7 e 88,1%, respectivamente, para os corantes Azul de Remazol, Laranja 16 e Amarelo 3-GP. Esses tempos foram utilizados nos demais estudos de adsorção-fotooxidação.

No equilíbrio, os percentuais de degradação de cada corante adquire um perfil constante. Segundo Clausen e Takashima (2007), isto significa que após os tempos mencionados, os corantes por se encontrarem em baixas concentrações, suas moléculas apresentam-se dispersas pela solução o que torna pouco provável uma colisão efetiva delas com os radicais hidroxilas, conseqüentemente conforme observado na Figura 19, não há mais alterações significativas nas porcentagens de degradação após os tempos fixados.

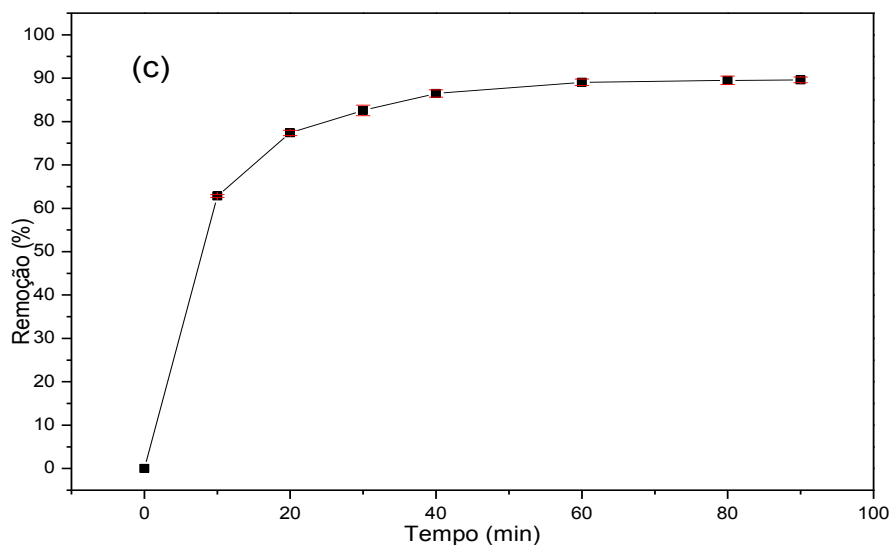
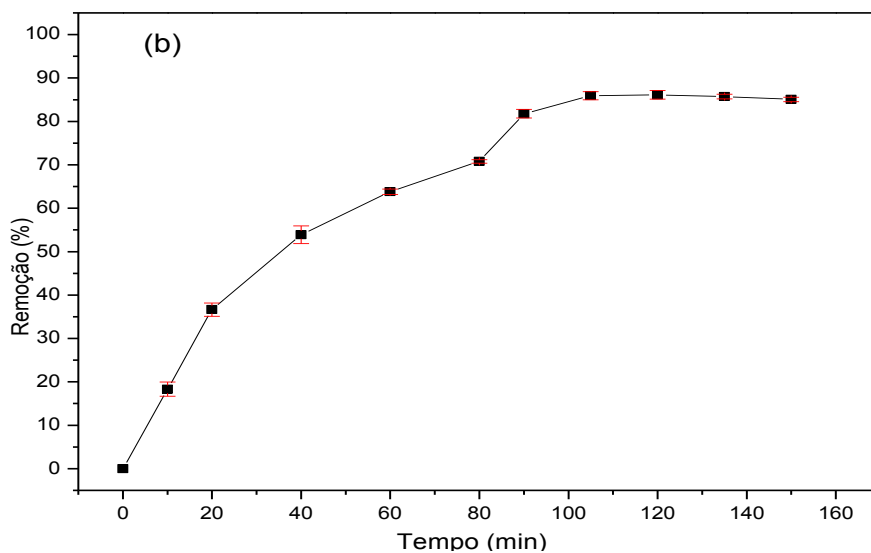
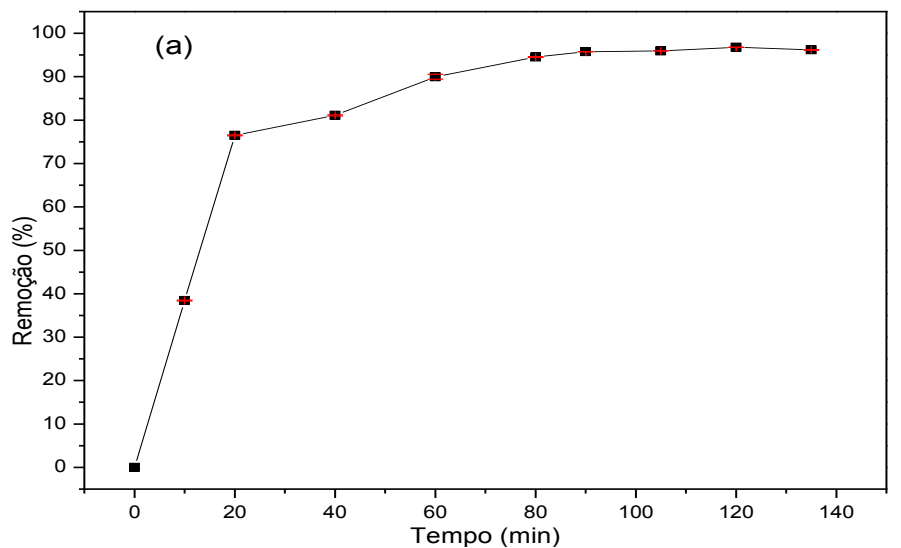


Figura 19. Porcentagem de remoção dos corantes: (a) Azul de Remazol; (b) Laranja 16 e (c) Amarelo 3-GP variando o tempo. Condições experimentais: Massa de QTS-TiO₂-Fe = 50,0 mg; Proporção de TiO₂ em quitosana = 40% (m/m); pH = 7; Concentração inicial dos corantes = 75 mg L⁻¹; Volume = 100 mL.

5.3.2. Efeito da proporção de TiO₂ em quitosana

Neste estudo, diferentes quantidades de TiO₂ foram adicionadas a uma massa constante de quitosana (0,5000 g) para se avaliar a eficiência do processo adsortivo-fotooxidativo no que diz respeito ao percentual de remoção de cor proveniente dos corantes (Figura 20). Os tempos de irradiação foram fixados de acordo com experimento do item 5.3.1.

A análise da Figura 20 permite afirmar que a proporção que promoveu a maior eficiência de remoção para os três corantes foi a de 40% (m/m) de TiO₂ em quitosana, sendo esta proporção utilizada nos estudos posteriores. As porcentagens de remoção para os corantes Azul de Remazol, Laranja 16 e Amarelo 3-GP foram 94,5, 85,9 e 89,0%, respectivamente.

Em relação à proporção de 40% (m/m) de TiO₂ em quitosana, observou-se na ausência de radiação, um percentual de remoção dos corantes inferior àquele realizados sob a ação da luz UV, o que indica um predomínio do fenômeno de fotooxidação em conjunto com a presença do compósito QTS-TiO₂-Fe sobre a adsorção e confirma a importância do efeito catalisador da luz na aceleração do processo fotooxidativo em relação a esta proporção.

Para a proporção de 40%, fica evidente que apenas a irradiação UV sobre a solução dos corantes (branco) não é capaz de promover sua remoção, o que demonstra que a presença do compósito magnético QTS-TiO₂-Fe é fundamental para uma remoção eficiente. Isto significa que a elevada eficiência de remoção dos corantes encontrada se deve ao fato de o processo consistir em uma combinação de efeitos, sendo um deles a ação da luz UV sobre a superfície do catalisador dióxido de titânio, do caráter adsortivo da quitosana e da ação da radiação ultravioleta.

A radiação UV ao incidir sobre a superfície do compósito contendo o catalisador TiO₂ promove a remoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução do TiO₂, originando o sítio responsável pela oxidação, no qual se inicia a produção de radicais hidroxilas (HO•). Portanto a radiação UV é considerada fundamental para a fotoativação do semiconductor possibilitando o processo oxidativo (SURI *et al.*, 1993; PARMON, *et al.*, 2002).

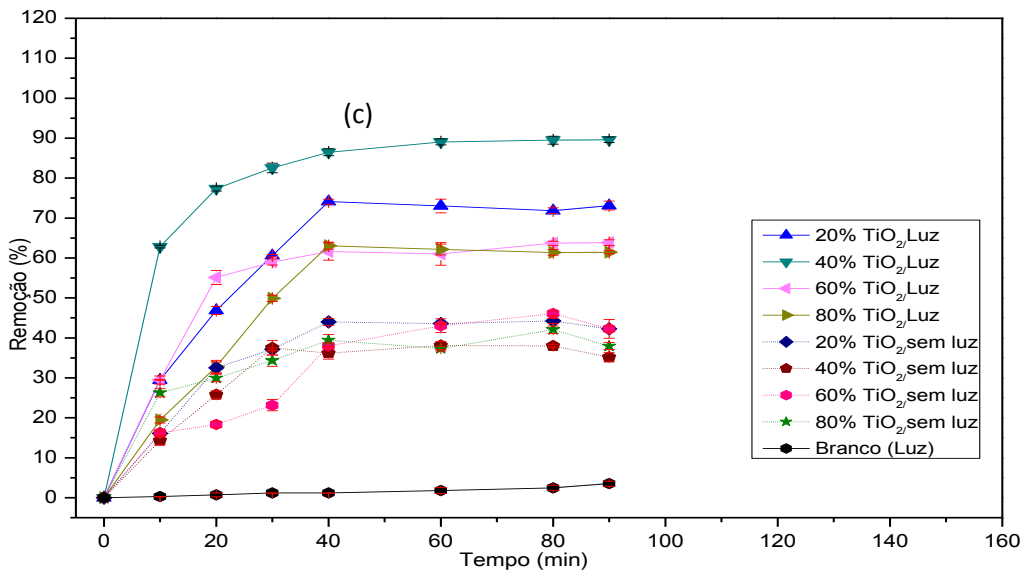
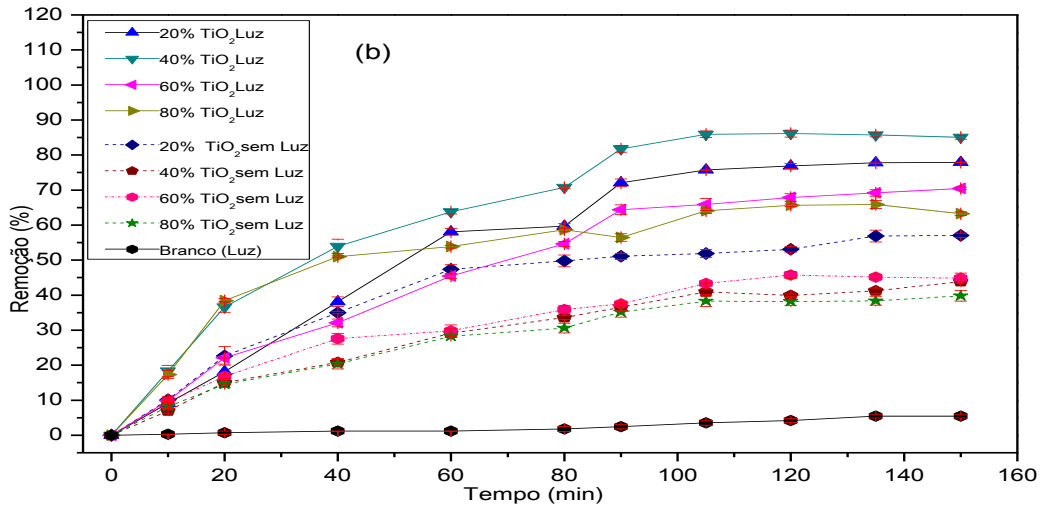
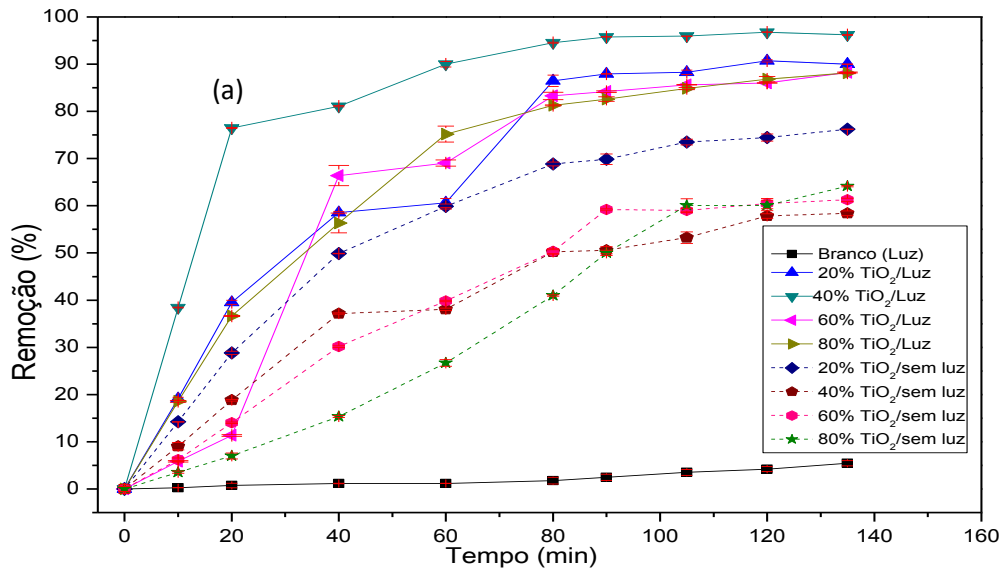


Figura 20. Estudo do efeito da proporção de TiO_2 em quitosana sobre o processo adsorptivo-fotooxidativo na remoção do (a) Azul de Remazol; (b) Laranja 16 e (c) Amarelo 3-GP. Condições experimentais: Massa de QTS- TiO_2 -Fe = 50 mg; pH = 7; Concentração inicial dos corantes = 75 mg L^{-1} ; Volume = 100 mL.

5.3.3. Efeito da massa do compósito magnético QTS-TiO₂-Fe

Neste estudo avaliou-se o efeito da massa do compósito QTS-TiO₂-Fe sobre a eficiência do processo adsorptivo-fotooxidativo em termos do percentual de remoção de cor dos corantes em solução aquosa. A Figura 21 representa as porcentagens de remoção para cada um dos três corantes.

A análise da Figura 21 aponta inicialmente para um aumento acentuado da eficiência de remoção conforme se aumenta a massa do compósito magnético QTS-TiO₂-Fe. A primeira massa de 10,0 mg estudada, forneceu porcentagens de remoção de 33,0, 23,8 e 26,0%, enquanto com a massa de 45,0 mg foi possível obter percentuais de 94,0, 83,4 e 85,6% para os corantes Azul de Remazol, Laranja 16 e Amarelo 3-GP, respectivamente.

A partir da massa de 45 mg, é possível se perceber um aumento menos pronunciado, o qual tende a um perfil constante de remoção. Isto significa que essa quantidade do compósito magnético QTS-TiO₂-Fe se torna suficiente para uma eficiência satisfatória do processo adsorptivo-fotooxidativo. Além disso, quantidades maiores do que 45 mg exibiram pouca diferença na eficiência de remoção. Quando se utilizou 60,0 mg, as porcentagens de remoção foram de 94,9, 85,6 e 86,4% respectivamente para os corantes Azul de Remazol, Laranja 16 e Amarelo 3-GP, sendo que as diferenças para a massa de 45 mg foram de apenas 0,9, 2,2 e 0,8%.

Desta forma, a adição de 45 mg do compósito magnético QTS-TiO₂-Fe foi capaz de promover uma elevada eficiência de remoção dos corantes sem necessidade do emprego de quantidades maiores, o que contribui para tornar o processo adsorptivo-fotooxidativo viável para o tratamento de efluentes industriais têxteis. Portanto, a massa de 45 mg foi escolhida para os estudos subsequentes.

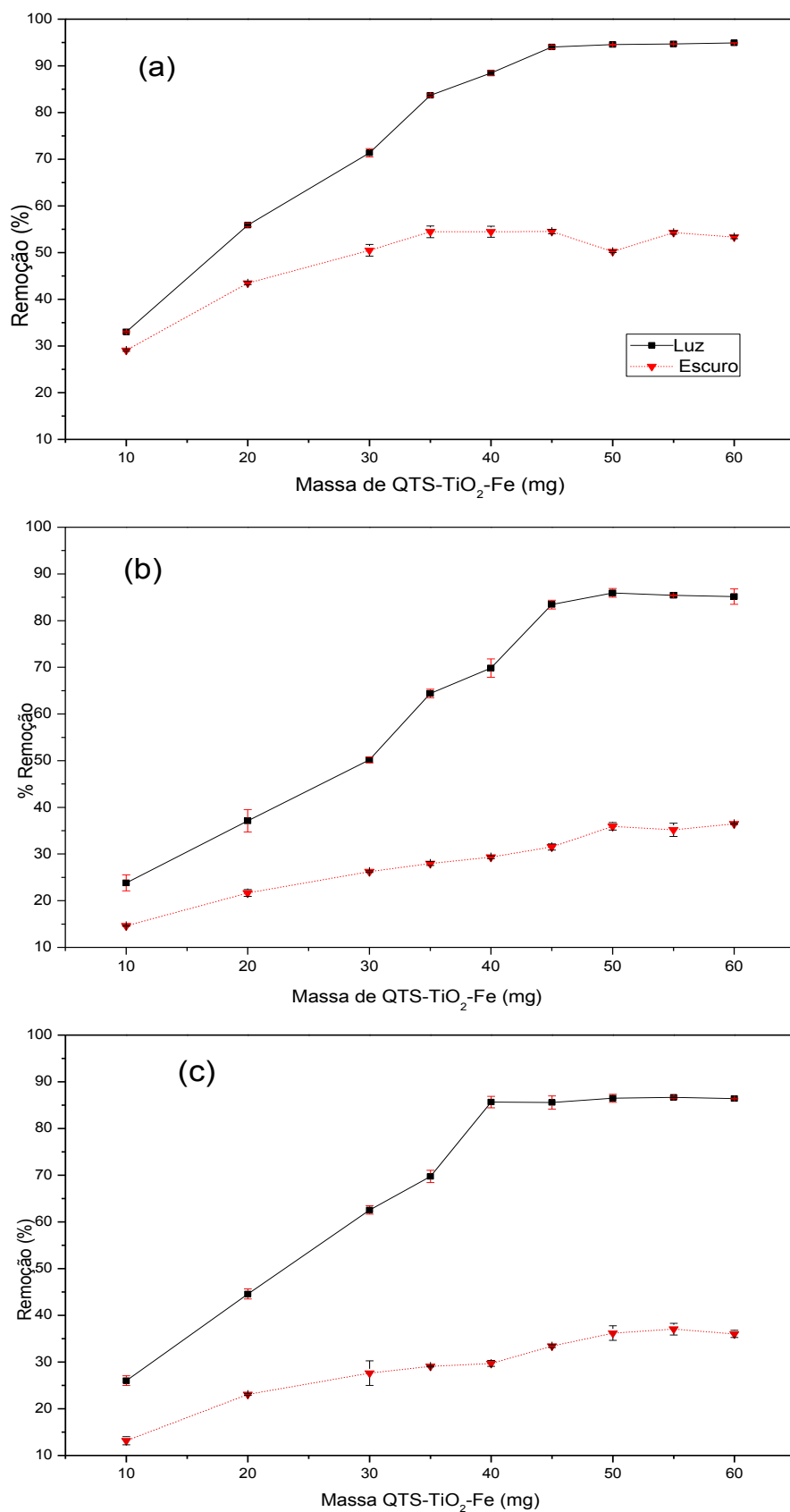


Figura 21. Porcentagem de remoção dos corantes: (a) Azul de Remazol; (b) Laranja 16 e (c) Amarelo 3-GP pelo composto magnético QTS-TiO₂-Fe. Condições experimentais: tempo de agitação = 80 min (Azul de Remazol), 105 min (Laranja 16) e 40 min (Amarelo 3-GP); proporção de TiO₂ em quitosana = 40%; pH = 7; concentração inicial dos corantes = 75 mg L⁻¹; volume = 100 mL.

5.3.4. Efeito do pH

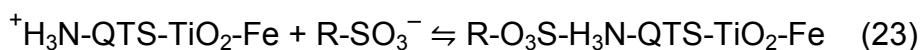
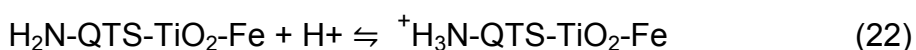
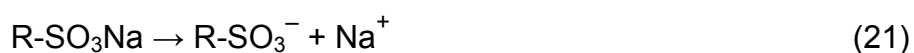
A Figura 22 representa a eficiência do processo, com base na porcentagem de remoção dos corantes Azul de Remazol (pKa = 2,6), Laranja (pKa = 2,8) 16 e Amarelo 3-GP (pKa = 2,3) em diferentes pHs.

Observando-se os gráficos da Figura 22, pode-se afirmar que não há alteração considerável na remoção dos corantes na faixa de pH entre 2 e 7, sendo que em pH 9, ocorre um decaimento um pouco maior, ou seja, uma diminuição de aproximadamente 15, 15 e 20% para os corantes Azul de Remazol, Laranja 16 e Amarelo 3-GP, respectivamente.

O compósito utilizado no processo é constituído por dióxido de titânio imobilizado em quitosana. Deste modo, a presença da quitosana tem um papel importante, não só por funcionar como suporte para o fotocatalisador TiO₂ mas também porque atua auxiliando na degradação das moléculas dos corantes devido ao seu forte caráter adsortivo (GERENTE, et al., 2007).

De acordo com Krajewska, et al. (2011) o pK_a da quitosana é 6,5, conseqüentemente a carga superficial da quitosana dependerá do pH do meio. Em meio ácido, a quitosana apresenta carga positiva devido à protonação dos grupos amino. O corante de natureza aniônica, por sua vez, apresenta carga negativa (grupos sulfônicos) em soluções, o que favorece a sua adsorção (KHATAEEA, et al. 2009).

Por esse motivo, em valores de pH inferiores a 6,5, ocorre a contribuição do fenômeno adsortivo sobre a degradação fotocatalítica dos corantes, cujo mecanismo de interação ocorre por atrações eletrostáticas entre o grupo amino protonado da quitosana e o grupo sulfônico da molécula do corante (R-SO₃Na), de acordo com as Equações 21 a 23:



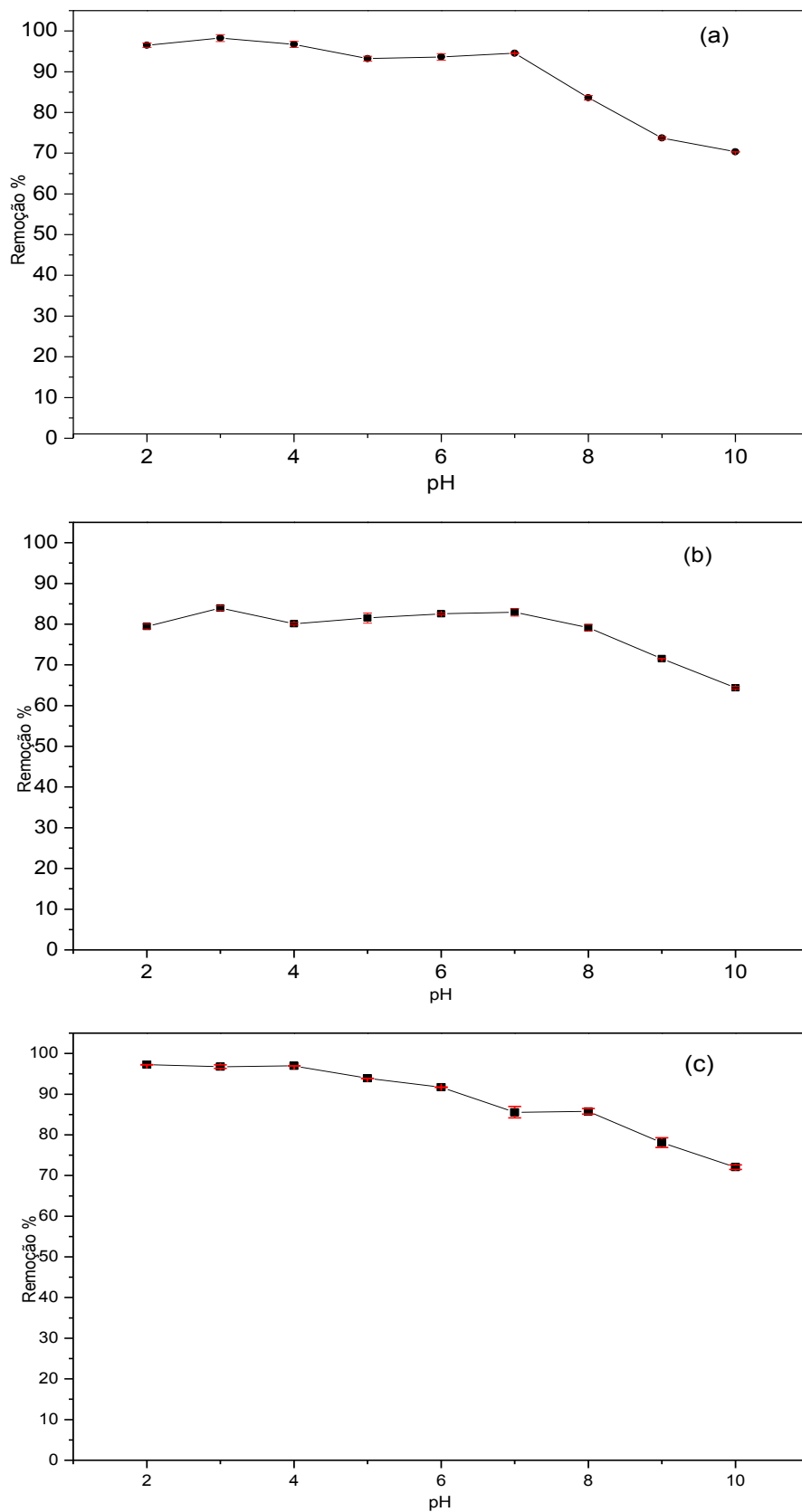
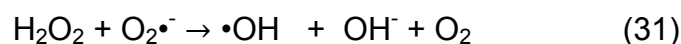
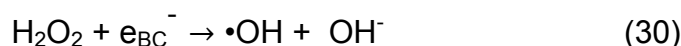
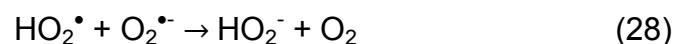
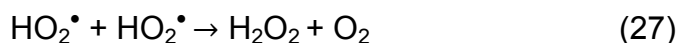
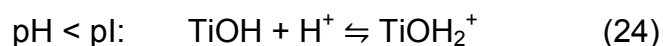


Figura 22. Percentual de remoção dos corantes: (a) Azul de Remazol; (b) Laranja 16 e (c) Amarelo 3-GP com o estudo da variação do pH. Condições experimentais: massa de QTS-TiO₂-Fe = 45,0 mg; tempo de agitação = 80 min (Azul de Remazol), 105 min (Laranja 16) e 40 min (Amarelo 3-GP); proporção de TiO₂ em quitosana = 40%; concentração inicial dos corantes 75 mg L⁻¹; volume = 100 mL.

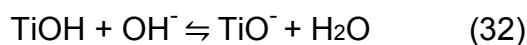
A carga superficial também possibilita explicar a ação do TiO₂ em meios de diferentes pHs. Segundo Ku et al. (1996), o ponto isoeletrônico (pI) do TiO₂ é 6,3. Conseqüentemente em meios ácidos, isto é, quando o pH do meio for inferior a 6,3, o dióxido de titânio se apresentará com uma carga positiva em sua superfície na forma de TiOH₂⁺ (equações 24 a 31). Portanto, a carga superficial positiva do TiO₂ possibilitará a ocorrência de interações eletrostáticas com o corante aniônico. Além disso, há a formação de radicais hidroxilas em meios ácidos favorecendo o processo fotodegradativo (DANESHVAR, et al., 2007).



Desta maneira, em meios ácidos, pode-se afirmar que existe um efeito sinérgico entre o caráter adsortivo da quitosana através de seus grupamentos amino protonados e a carga superficial positiva (TiOH₂⁺), o que justifica a elevada eficiência de degradação dos corantes observada nestes pHs.

Nos meios neutro e básico, ocorre uma diminuição da intensidade da força eletrostática entre a quitosana e o corante, uma vez que o pH do meio é maior do que seu pK_a e conseqüentemente não há grupos amino protonados. Nesses meios, existe uma grande geração de radicais hidroxilas formados pela fotooxidação dos íons hidróxidos presentes na superfície do TiO₂, os quais são responsáveis pela remoção apresentada nos gráficos da Figura 22. Contudo, em valores mais elevados de pH, o excesso de radicais hidroxilas e a superfície do TiO₂ carregada negativamente (Equação 32) passa a prejudicar a degradação dos corantes devido à repulsão entre ela e a carga negativa da

molécula do corante (KOSMULSKI, 2002), o que pode ser evidenciado pelo decréscimo da eficiência observado nos gráficos da Figura 18.



Apesar dos gráficos da Figura 18 demonstrarem valores máximos de remoção em pH 3, foi escolhido o pH 7 para a aplicação nos estudos seguintes, devido ao fato de ser próximo do valor encontrado em efluentes têxteis tratados e em acordo com a legislação, possibilitando uma aplicação direta do compósito magnético QTS-TiO₂-Fe combinado ao processo de adsorção-fotooxidação em efluentes, como forma de tratamento terciário sem necessitar de uma correção nos valores de pH. Além disso, em pH 7 foi possível se obter elevadas porcentagens de degradação sendo de 94,6, 83,0 e 85,6% respectivamente para os corantes Azul de Remazol, Laranja 16 e Amarelo 3-GP, sendo que as diferenças para as remoções em pH 3, foram de aproximadamente 3, 1 e 10%.

5.3.5 Estudo de reutilização do compósito magnético QTS-TiO₂-Fe

Com o intuito de avaliar a reutilização do compósito magnético QTS-TiO₂-Fe, quatro ciclos de adsorção-fotooxidação foram realizados. Cada ciclo foi realizado no intervalo de tempo fixado para cada corante (80 minutos para o Azul de Remazol, 105 minutos para o Laranja 16 e 40 minutos para o Amarelo 3-GP) de acordo com o item 5.3.1.

Uma vez que o compósito QTS-TiO₂-Fe possui propriedades magnéticas, ele pode ser facilmente separado da solução após o processo fotocatalítico através da aplicação de um campo magnético, o qual possibilitou a separação do compósito da solução através de um ímã (barra magnética utilizada a utilizada os ciclos de reutilização posteriores). Além disso, observou-se que o compósito não sofreu degradação sendo possível, portanto, a sua reutilização.

Na Figura 23 estão dispostos os resultados para o estudo de reutilização compósito magnético QTS-TiO₂-Fe em relação à degradação de cada corante.

Verifica-se pela Figura 23 que as porcentagens de remoção dos corantes Azul de Remazol, Laranja 16 e Amarelo 3-GP após o primeiro ciclo do

processo adsorptivo-fotooxidativo foram de 89,9, 80,0 e 83,0%, respectivamente. Em relação ao quarto ciclo, os percentuais foram de 68,4, 65,1 e 65,0%, uma redução de 21,5, 14,9 e 18,0% em relação ao primeiro ciclo de reutilização. Essa queda maior no quarto ciclo pode ser atribuída a ocupação dos sítios ativos do compósito, responsáveis pelo processo de adsorção-fotooxidação, diminuindo desta forma a eficiência do processo.

Desta forma, pode-se constatar que até o quarto ciclo de reutilização do compósito magnético QTS-TiO₂-Fe existe uma boa taxa de remoção dos corantes, o que conseqüentemente demonstra a viabilidade de reuso do compósito em processos subsequentes de adsorção-fotooxidação.

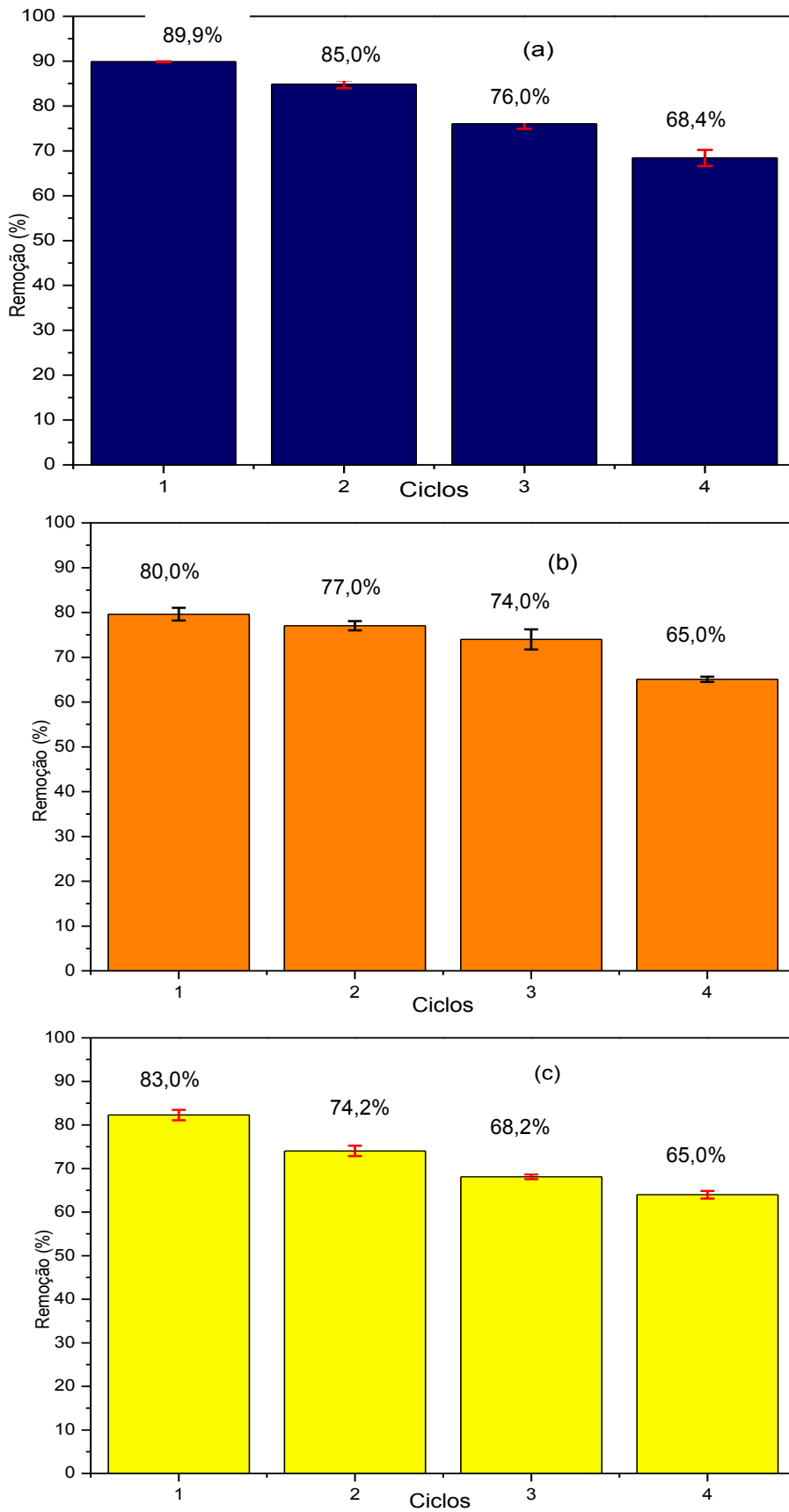


Figura 23. Ciclos de reutilização do composto QTS-TiO₂-Fe na degradação dos corantes (a) Azul de Remazol, (b) Laranja 16 e (c) Amarelo 3-GP. Condições experimentais: Massa de QTS-TiO₂-Fe = 45,0 mg; Proporção de TiO₂ em quitosana = 40% (m/m); Tempo de agitação = 80 min (Azul de Remazol), 105 min (Laranja 16) e 40 min (Amarelo 3-GP); pH = 7; Concentração inicial dos corantes = 75 mg L⁻¹; Volume = 100 mL.

5.4. Aplicação do processo de adsorção-fotooxidação em efluente de indústria têxtil coletado após o tratamento biológico e fortificado com os corantes

5.4.1. Cinética do Processo Adsorativo-Fotooxidativo para o efluente fortificado

Os resultados da cinética do processo de adsorção-fotooxidação para o efluente têxtil fortificado com os corantes Azul de Remazol, Laranja 16 e Amarelo 3-GP estão dispostos na Figura 24.

Conforme o resultado apresentado na Figura 24 observa-se de acordo com o tempo, um aumento da porcentagem de degradação dos corantes em efluente até o alcance do tempo de equilíbrio, após o qual o percentual de remoção permanece constante. Os tempos de equilíbrio adsorativo-fotodegradativo encontrados para os efluentes fortificados com os corantes Azul de Remazol, Laranja 16 e Amarelo 3-GP foram, respectivamente, 240, 280 e 200 minutos.

Desta forma, após 240 minutos, o efluente fortificado com o corante Azul de Remazol atingiu uma porcentagem de remoção de 84,0%. O efluente fortificado com Laranja 16 obteve 79,3% de remoção depois de 280 minutos. Já para aquele fortificado com Amarelo 3-GP, encontrou-se 80,1% de remoção após o tempo de 200 minutos.

Foi possível verificar também pela Figura 24, que apenas a radiação UV incidindo sobre a solução do efluente fortificado (branco – apenas a luz UV) não foi capaz de promover sua remoção, o que demonstra que a utilização do processo combinado UV/TiO₂ com a presença do composto magnético QTS-TiO₂-Fe foi fundamental para uma remoção eficiente.

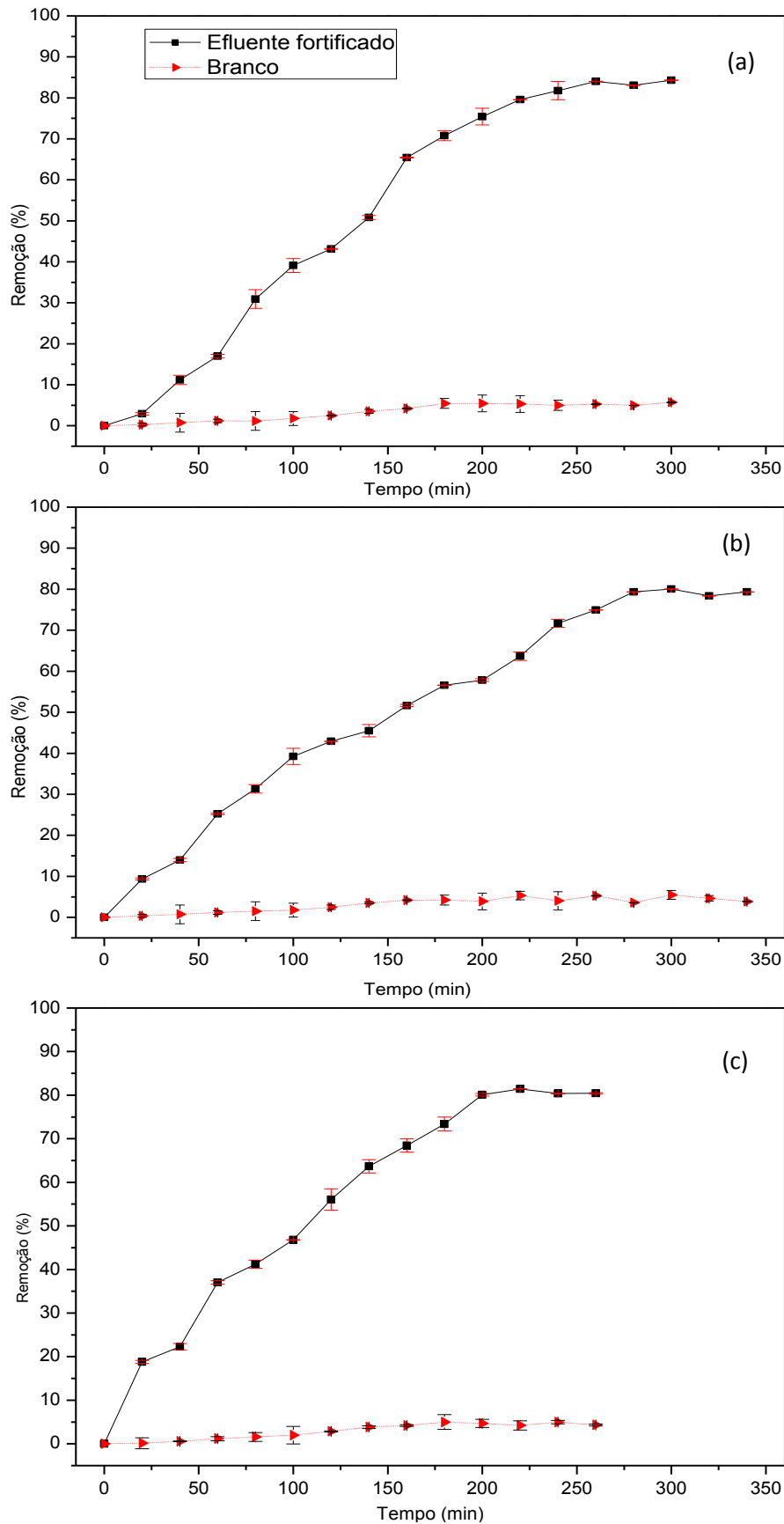


Figura 24. Percentual de remoção com a variação do tempo do efluente têxtil fortificado com os corantes (a) Azul de Remazol; (b) Laranja 16 e (c) Amarelo 3-GP. Condições experimentais: Massa de QTS-TiO₂-Fe = 45,0 mg; Proporção de TiO₂ em quitosana = 40% (m/m); pH = 7; Concentração inicial do corante na solução do efluente fortificado = 75 mg L⁻¹; Volume = 100 mL.

A Tabela 7 exibe a comparação entre os tempos dispendidos para a remoção de cor dos corantes, em solução aquosa (item 5.3.1) e no efluente. Observa-se que o tempo foi menor para as soluções aquosas do que no efluente fortificado. De acordo com Schmelling et al. (1997), alguns íons inorgânicos presentes no efluente têxtil em elevadas concentrações, agem como interferentes, influenciando drasticamente os processos oxidativos avançados.

O ânion Cl^- tipicamente encontrado em altas concentrações, por exemplo, pode agir como capturador de radicais hidroxilas, competindo pelos sítios ativos, além de absorver a radiação UV necessária para a excitação fotocatalítica, dando origem ao radical Cl^\bullet (Equação 33) (CHEN et al., 1997; SCHMELLING et al., 1997):



Portanto, como o radical Cl^\bullet é menos reativo do que o radical OH^\bullet , entende-se que o excesso de ânions Cl^- contribuiu para a inibição do processo adsorptivo-fotooxidativo, conduzindo uma a remoção mais lenta dos corantes no efluente do que na solução aquosa (WANG, et al. 2004), o que pode ser verificado na Tabela 7.

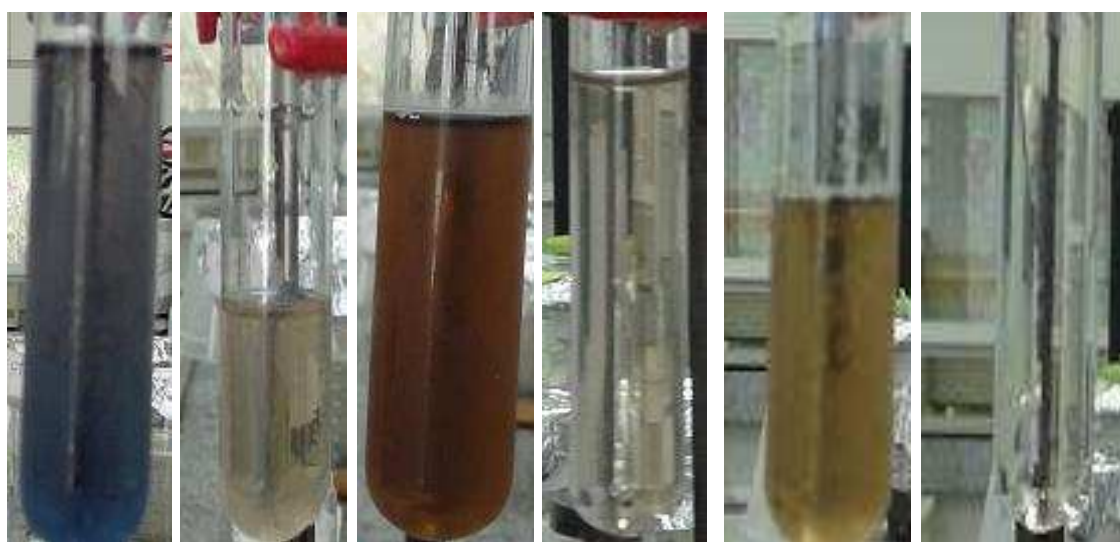
A adsorção também constitui como um fator de inibição aos processos fotooxidativos, uma vez que espécies aniônicas tais como sulfatos e fosfatos podem reduzir sua eficiência em até 70% devido à adsorção dos mesmos nos sítios ativos oxidantes do catalisador, ocasionando por fim uma competição com pela adsorção do contaminante (LEGRINI, *et al.*, 1993; GALVÉZ, *et al.*, 2001).

Segundo Guillard *et al.* (2003) os ânions CO_3^{2-} e HCO_3^- também podem atuar como sequestradores de radicais hidroxilas, contribuindo para a inibição do processo fotooxidativo.

Tabela 7. Comparação entre os tempos dispendidos para a remoção dos corantes em solução aquosa e no efluente

Solução aquosa		Efluente fortificado	
Corante	Tempo (min)	Corante	Tempo (min)
Azul de Remazol	80	Azul de Remazol	240
Laranja 16	105	Laranja 16	280
Amarelo 3-GP	40	Amarelo 3-GP	200

Na Figura 25, pode-se observar o aspecto da coloração do efluente fortificado antes e após o processo adsorptivo-fotooxidativo com o composto magnético QTS-TiO₂-Fe.



(a) (b) (c) (d) (e) (f)

Figura 25. Aspecto da coloração do efluente fortificado antes e após o processo adsorptivo-fotooxidativo com o composto magnético QTS-TiO₂-Fe: (a) Azul de Remazol antes; (b) Azul de Remazol depois; (c) Laranja 16 antes; (d) Laranja 16 depois; (e) Amarelo 3-GP antes; (f) Amarelo 3-GP depois.

5.4.2. Avaliação da remoção de COT para o efluente têxtil fortificado

Foi avaliada também a redução de COT para o efluente fortificado com o cada um dos três corantes. Os resultados se apresentam na Tabela 8.

Tabela 8. Estudos de COT para o efluente fortificado

Matriz	COT (mg L ⁻¹)		
	Antes	Depois	Redução (%)
Efluente tratado	201,0	144,0	28,3
Efluente + Azul de Remazol	302,5	165,7	45,2
Efluente + Laranja 16	261,8	193,4	26,1
Efluente + Amarelo 3-GP	257,6	195,5	24,9

Observa-se pela da redução de COT, que o maior resultado de mineralização (formação de CO₂ e H₂O) obtido foi de 45,2% para o efluente fortificado com o corante Azul de Remazol.

Estes resultados demonstram a complexidade da matriz estudada, uma vez que a mesma é constituída de diversas substâncias orgânicas e inorgânicas refratárias ao processo adsorptivo-fotooxidativo que provavelmente competiram pelos sítios ativos do catalisador, prejudicando a ação dos radicais hidroxilas na degradação da matéria orgânica. Todavia, os altos percentuais de degradação obtidos: 84,0, 79,3 e 80,1% atestam que os corantes contidos no efluente sofreram degradação, uma vez que a remoção da coloração significa que grupos cromóforos responsáveis pela cor do corante foram removidos.

5.4.3. Efeito da adição do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) no processo de adsorção-fotooxidação com QTS-TiO₂-Fe em efluentes de indústrias têxteis

Para avaliar o efeito da adição de H₂O₂ no processo de adsorção-fotooxidativo do efluente têxtil, foi realizado um experimento fatorial 2³ (Tabela 9), onde foram estudados o efeito da concentração de H₂O₂, da massa de QTS-TiO₂-Fe e do pH para o efluente fortificado com o corante Laranja 16 a 75 mg L⁻¹ após o tempo de reação de 280 minutos, tendo como resposta a porcentagem de remoção dos corantes no efluente obtida via espectrofotometria UV/vis.

Para que ocorra a estimativa dos erros, inclui-se um experimento no centro do planejamento, o qual corresponde ao valor médio dos níveis de todas as variáveis estudadas e denomina-se de ponto central ou nível zero. Assim torna-se possível avaliar a significância dos efeitos.

Tabela 9. Planejamento fatorial 2^3 obtido com o corante Laranja 16. Condições experimentais: 75 mg L^{-1} e tempo de 280 minutos.

Variáveis	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)	
pH	3	6,5	10	
Massa de QTS-TiO ₂ -Fe (mg)	30	45	60	
C _{H2O2} (mg L ⁻¹)	10	17,5	25	
Experimento	pH	Massa (mg)	[H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹)	Respostas
1	-	-	-	86,1
2	-	-	+	96,6
3	-	+	-	92,6
4	-	+	+	96,3
5	+	-	-	57,3
6	+	-	+	77,3
7	+	+	-	65,5
8	+	+	+	73,8
9	0	0	0	87,5
10	0	0	0	86,9

De acordo com a Tabela 9, é possível observar uma maior eficiência de remoção nas condições do ensaio 2, representadas pelo pH 3, massa de QTS-TiO₂-Fe de 30 mg e [H₂O₂] de 25 mg L⁻¹ com uma resposta de remoção de 96,6%.

A influência de cada variável e das interações entre elas sobre a resposta pode ser observada na Figura 26 que representa o gráfico de Pareto. No gráfico de Pareto, podem-se observar os efeitos investigados. Aqueles que ultrapassaram a linha tracejada são significativos ao nível de confiança de 95%.

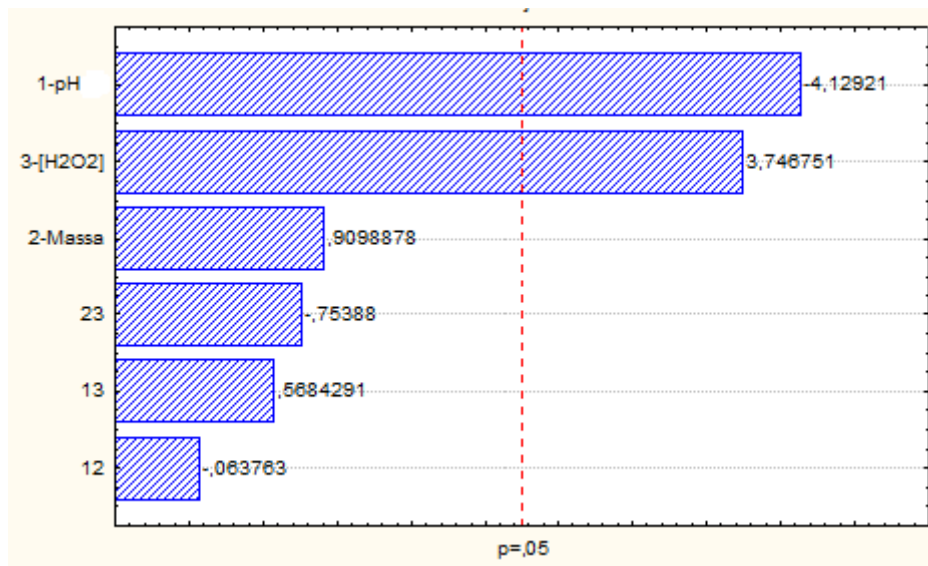


Figura 26. Gráfico de Pareto com as variáveis que possuem efeito significativo sobre a resposta

Através da análise do gráfico de Pareto (Figura 26), verifica-se que em um nível de confiança de 95%, o pH e a concentração de H_2O_2 apresentaram efeitos significativos sobre a eficiência do processo adsorptivo-fotooxidativo. O efeito negativo do pH indica que quando esta variável passa do nível menos (pH = 3) para o nível mais (pH = 10), a eficiência do processo de remoção diminui. Em relação à concentração de H_2O_2 , seu efeito positivo significa que um aumento da concentração de 10 mg L^{-1} para 25 mg L^{-1} , provoca uma elevação da eficiência do processo.

Para uma descrição mais detalhada do sistema estudado, isto é, para se entender os efeitos das variáveis, foi elaborada uma metodologia de análise de superfícies de respostas (Figura 27).

De acordo com a superfície de resposta obtida na Figura 27, nota-se que uma diminuição dos valores de pH, conduziu a um aumento da eficiência de remoção. Isto está condizente com o encontrado na literatura, uma vez que em soluções alcalinas, o H_2O_2 se dissocia no ânion hidroperóxido o qual consome os radicais hidroxila, formando água e oxigênio e desta forma diminuindo a remoção (MURUGUNANDHAM e SWAMINATHAN, 2004; SHU e CHANG, 2005).

Em relação à concentração de H_2O_2 , observou-se que maiores concentrações de H_2O_2 , resultaram em uma maior eficiência de remoção, o que

está de acordo com Behnajady et al. (2004), que relatam que a presença de H_2O_2 contribui para o aumento da produção de radicais hidroxilas, uma vez que durante sua fotólise, suas moléculas são clivadas permitindo a geração de radicais hidroxilas. Conseqüentemente, o aumento da concentração de H_2O_2 resulta em mais radicais disponíveis para atuar na oxidação do analito.

Modelo quadrático: $z = 30,330 - 0,85167x - 0,22361x^2 + 4,5958y - 0,083782y^2 - 0,16739x + 0,066319xy - 0,92354y + 26,482$

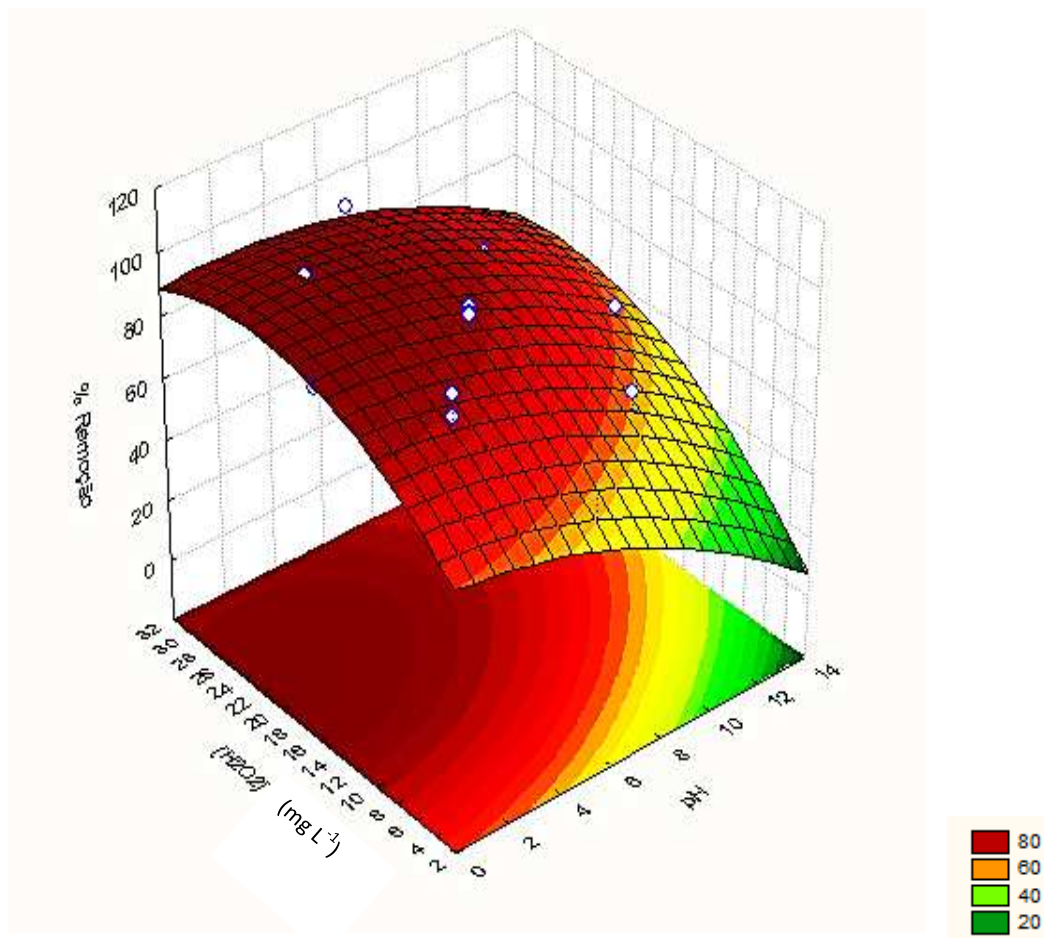


Figura 27. Superfície de respostas para avaliar o efeito do pH, massa, e $[H_2O_2]$ sobre o processo fotooxidativo-adsortivo de efluentes têxteis fortificados. Massa fixa = 30 mg.

Portanto, conforme demonstrado pelo planejamento e pela superfície de respostas, pode-se afirmar que o efeito da adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) no processo de adsorção-fotooxidação com QTS-TiO₂-Fe do efluente, resulta em um aumento na remoção de cor do efluente.

Apesar de a otimização indicar valores de pH um pouco mais baixos, foi escolhido pH = 7 para a aplicação nos estudos seguintes, devido ao fato de ser próximo do valor encontrado em efluentes têxteis tratados, possibilitando uma

aplicação direta do compósito magnético QTS-TiO₂-Fe combinado ao processo de adsorção-fotooxidação em efluentes, como forma de tratamento terciário sem necessitar de uma correção nos valores de pH.

Para a determinação da porcentagem de descoloração de cada corante na mistura, fez-se o uso da Lei de Beer aplicada às misturas. De acordo com essa relação, a absorvância total de uma solução é igual à soma das absorvâncias individuais da solução (Equação 33):

$$A = \epsilon_1bc_1 + \epsilon_2bc_2 + \epsilon_3bc_3 \quad (33)$$

Onde A = absorvância; ϵ = absorvividade (L mg⁻¹ cm⁻¹); b = caminho ótico (cm); c₁ = concentração do primeiro corante ((mg L⁻¹); c₂ = concentração do segundo corante (mg L⁻¹); c₃ = concentração do terceiro corante (mg L⁻¹).

Foram obtidos percentuais de remoção de 88,0, 92,0 e 75,5% após 280 minutos, respectivamente, para os corantes Azul de Remazol, Laranja 16 e Amarelo 3-GP.

Tabela 10. Resultados obtidos para a mistura dos corantes Azul de Remazol, Laranja 16 e Amarelo 3-GP.

COT (mg L ⁻¹)			H ₂ O ₂ residual
Antes	Depois	Redução (%)	% da concentração inicial
356,8	237,1	33,5	29%

De acordo com a Tabela 10, observou-se que a redução referente ao COT foi de 33,5%. Foi encontrada uma concentração residual de peróxido de hidrogênio de 7,34 mg L⁻¹, o equivalente a 29% da concentração inicial.

Sabe-se que após o tratamento secundário dos efluentes através de processos biológicos nas industriais têxteis, ainda permanece uma grande parte de matéria orgânica recalcitrante, além das moléculas dos corantes, as quais podem ocupar os sítios ativos do catalisador TiO₂, inibindo a geração de radicais hidroxilas e conseqüentemente diminuindo a eficiência de degradação da matéria orgânica (BELTRAME, 2000). Nos efluentes têxteis ocorre não só a presença de compostos orgânicos, mas também de espécies inorgânicas

como, por exemplo, o íon Cl^- . De acordo com Wang et al. (2004), Chen et al. (1997) e Schmelling et al. (1997), o íon Cl^- age como interferente, influenciando drasticamente os processos oxidativos avançados. A ação deste ânion ocorre pela competição pelos radicais hidroxilas formados durante os POAs, uma vez que ele pode capturar esses radicais e além disso absorver a radiação UV necessária para a excitação fotocatalítica, dando origem ao radical Cl^\bullet menos reativo.

Portanto, devido à presença de várias espécies orgânicas e inorgânicas no efluente têxtil, ocorreu uma mineralização da matéria orgânica (COT) da ordem de 33,5%. Entretanto, pode-se afirmar que houve a degradação da mistura dos corantes, a qual pode ser comprovada pelos elevados percentuais de remoção deles (80,0, 92,0 e 75,5%), o que significa que ocorreu a destruição dos grupos cromóforos dos corantes responsáveis pela coloração dos corantes.

6. CONCLUSÕES

O compósito QTS-TiO₂-Fe além de atuar no processo adsortivo-fotooxidativo, exibiu propriedades magnéticas que permitem que ele seja removido da água pelo processo de imantação.

De acordo com os resultados obtidos, o processo de adsorção-fotooxidação dos corantes pelo compósito magnético de QTS-TiO₂-Fe se mostrou dependente da: proporção de dióxido de titânio em quitosana, quantidade do compósito, pH e radiação UV.

O estudo da proporção de TiO₂ em quitosana no processo adsortivo-fotooxidativo dos corantes Azul de Remazol, Laranja 16 e Amarelo 3-GP, revelou que a melhor proporção foi a de 0,2000 g de TiO₂ em uma massa de quitosana de 0,5000 g, o que equivale à proporção de 40% de TiO₂.

Em relação à quantidade do compósito QTS-TiO₂-Fe, constatou-se que a massa de 45,0 mg foi suficiente para promover uma descoloração efetiva dos corantes, atingindo 94,0, 83,4 e 85,6%, respectivamente, para os corantes Azul de Remazol, Laranja 16 e Amarelo 3-GP em solução aquosa.

Nos estudos de pH pode-se observar que a porcentagem de remoção dos corantes variou pouco no intervalo de pH entre 2 e 7, sendo que somente a partir de pH = 9, se constatou um decaimento ligeiramente maior. Assim, o pH = 7 foi selecionado para os estudos, uma vez que foi possível se obter percentuais significativos de remoção cujas diferenças para a remoção em pH = 3 foram de apenas 3,0, 1,0 e 10,0% para os corantes Azul de Remazol, Laranja 16 e Amarelo 3-GP, respectivamente. Além disso, o valor de pH igual a 7, é próximo do valor encontrado em efluentes de indústrias têxteis.

Foi possível observar que os tempos de equilíbrio do processo adsortivo-fotooxidativo foram de 80, 105 e 40 minutos, respectivamente, para os corantes Azul de Remazol, Laranja 16 e Amarelo 3-GP em solução aquosa, sendo que as porcentagens de remoção foram respectivamente de 94,8, 83,0 e 85,6%.

No que diz respeito ao efluente fortificado com os corantes Azul de Remazol, Laranja 16 e Amarelo 3-GP, os tempos de equilíbrio do processo adsortivo-fotooxidativo foram de 240, 280 e 200 minutos, obtendo-se 84,0, 79,3 e 80,1% de remoção dos corantes, respectivamente.

A radiação ultravioleta aplicada desempenhou um papel fundamental na eficiência do processo fotooxidativo, uma vez que nos sistemas onde ela foi utilizada em combinação com o compósito magnético QTS-TiO₂-Fe, observou-se uma maior porcentagem de remoção na presença da luz do que na ausência dela. Desta forma, pôde-se observar a predominância do processo fotooxidativo sobre o fenômeno de adsorção.

O estudo de reutilização por imantação do compósito magnético mostrou que do primeiro até o quarto ciclo de reutilização do compósito magnético QTS-TiO₂-Fe houve uma redução de 21,5, 14,9 e 18,0% na remoção dos corantes, o que conseqüentemente demonstra a viabilidade de reuso do compósito em processos consecutivos de adsorção-fotooxidação nas indústrias têxteis.

Conforme demonstrado pela superfície de respostas, pode-se afirmar que o efeito da adição de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) no processo de adsorção-fotooxidação com QTS-TiO₂-Fe do efluente, possui um efeito significativo, pois resulta em remoções da coloração da ordem de 88,0, 92,0 e 75,5%.

No que se refere ao estudo de COT, observou-se uma redução de 45,2, 26,1 e 24,9%, o que pode ser explicado devido à complexidade da matriz estudada, uma vez que a mesma é constituída de inúmeras substâncias orgânicas e inorgânicas que provavelmente competiram pelos sítios ativos do catalisador, prejudicando a ação dos radicais hidroxilas na degradação da matéria orgânica. Todavia, os altos percentuais de remoção de cor obtidos 84,0, 79,3 e 80,1%, atestam que os corantes contidos no efluente foram degradados, já que a remoção da coloração indica a degradação dos grupos cromóforos responsáveis pela cor do corante.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALI, H. **Biodegradation of Synthetic Dyes - A Review**. Water, Air and Soil Pollution, v. 213, n. 1-4, p 251-273, 2010.

AKSU, Z.; TEZER, S. **Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris***. Process Biochemistry, v.40, p.997-1026, 2005.

ALMEIDA, C. A.; COSTA, W. F.; NOZAKI, J.; OLIVEIRA, C. C. **Spectrophotometric determination of Blue Procion HEGN in effluents of and Technology**, v.37, p.41-127, 2007.

ANTONINO, N. A. **Otimização do Processo de Obtenção de Quitina e Quitosana de Exoesqueletos de Camarões Oriundos da Indústria Pesqueira Paraibana**. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica). João Pessoa: UFPB, 2007.

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. 2005.

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, F. V. F.; YOKOYAMA, L; TEIXEIRA, L. A. C. **Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV**. Quím. Nova, v.29, 2006.

ARSLAN-ALATON, I.; ISKENDER, G.; OZERKAN, B.; BABUNA, F. G.; OKAY, O. **Effect of chemical treatment on the the acute toxicity of two commercial textile dye carriers**. Water science and technology, v.55, n.10, p.253-260, 2007.

AZBAR, N.; BAYRAM, A.; FILIBELI, A.; MUEZZINOGLU, A.; SENGUL, F.; OZER, A. **A review of waste management options in olive oil production.** Crit. Rev. Environ. Sci. Technol., v.34, p.209-247, 2004.

BAE, J. S.; FREEMAN, H. S. **Aquatic toxicity evaluation of new direct dyes to the Daphnia magna.** Dyes and Pigments, v.73, p.81-85, 2007.

BALAN, D. S. L.; MONTEIRO, R. T. R. **Decolorization of textile indigo dye by lignolytic fungi.** Journal of Biotechnology, v.89, n.2-3, p.141-145, 2001.

BARCELLOS, I. O.; SOUZA, A. C.; SELKE, A. E. **Incorporação de Iodo industrial em compósitos de resina poliéster.** Polímeros, v.19, n.2, 2009.

BARRA, C. S. **Extração sequencial de fósforo e metais pesados em Latossolo Vermelho Amarelo a partir da aplicação de Iodo de esgoto.** Dissertação (Mestrado em Agroquímica), Universidade Federal de Viçosa. UFV: 2005.

BEHNAJADY, M. A.; MODIRSHAHLA, N.; SHOKRI, M. **Photodestruction of Acid Orange 7 (AO7) in aqueous solutions by UV/H₂O₂: influence of operational parameters.** Chemosphere, v.55, p.129-134, 2004.

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: 2000.

BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. **Descoloração e Degradação de Poluentes Orgânicos em Soluções Aquosas através do Processo Fotoeletroquímico.** Quím. Nova, v.25, 2002.

BORBA, C. E. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo.** Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Campinas. Campinas: UNICAMP, 2006.

BORDINI, C. V.; **Caracterização, estabilidade e propriedades magnéticas do polímero quitosana ferro**. Dissertação (Mestrado), Universidade do Vale do Itajaí, p.10-45, 2006.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. **Manual de tratamento de águas residuárias**, 18ª ed, São Paulo: CETESB, 1993.

BRUGNEROTTO, J.; DESBRIERES, J.; ROBERTS, G.; RINAUDO, M. **Characterization of chitosan by steric exclusion chromatography**. Polymer, v.42, p.9921-9927, 2001.

CERMENATI, L.; PICHAT, P.; GUILLARD, C.; ALBINI, A. **Probing the TiO₂ photocatalytic mechanisms in water purification by use of quinoline, photo-fenton generated OH• radicals and superoxide dismutase**. J. Phys. Chem. B, v.101, n.14, p.2650-2658, 1997.

CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, D. A. M.; SANTANA, H. **Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos**. Quím. Nova, v.32, n.9, p.2423 – 2428, 2009.

CHEN, H.Y.; ZAHRAA, O.; BOUCHY, M.; **Inhibition of the adsorption and photocatalytic degradation of an organic contaminant in an aqueous suspension of TiO₂ by inorganic ions**. J. Photochem. Photobiol. A, v.108, p.37-44, 1997.

CHUN, H.; YIZHONG, W. **Decolorization and biodegradability of photocatalytic treated azo dyes and wool textile wastewater**. Chemosphere, v.39, p.2107-2115, 1999.

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

CRINI, G. **Non-conventional low cost adsorbents for dye removal: A review.** *Bioresour. Tech.*, v.97, p.1061-1085, 2006.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. **Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso.** *Quím. Nova*, v.28, n.3, 433-437, 2005.

DANESHVAR, N.; KHATAEE, A. R.; AMANI GHADIM, A. R.; RASOULIFARD, M. H. **Decolorization of C.I. Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process: investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC).** *Journal of Hazardous Materials*. v.148, 566–572, 2007.

DELAMARE, F.; GUINEAU, B. **Colour: Making and using dyes and pigments.** *Thanes and Hudson*, 2000.

FAZZIOLI, I. **Poluição das águas provocada pela descarga das tinturarias.** *Química Têxtil*, n.5, p.31-36, 1980.

FORGACS, E.; CSEHÁTI, T.; OGUZ, G. **Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review.** *Environmental International*, v.30, p.953-971, 2004.

FOX, M. A; DULAY, M.T. **Heterogeneous photocatalysis.** *Chem. Rev.*, v.93, p.341-357, 1993.

FREITAS, R. B. **Avaliação da utilização de espectrometria de energia dispersiva de Raios-X (EDS), em amostras de porta-enxerto de macieira “Marubakaido”, para um futuro estudo de bioprospecção.** Monografia. (Curso de Especialização em Biologia Celular e Tecidual), Universidade Federal do Paraná. Curitiba: UFPR, 2008.

FUJISHIMA, A.; RAO, T.N.; TRYK, D.A. **Titanium dioxide photocatalysis.** *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, v.1, p.1-21; 2000.

GÁLVEZ, J. B.; RODRÍGUEZ, S. M., GASCA, C. A. E.; BANDALA, E. R.; GELOVER, S.; LEAL, T. **Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: estado del arte**. In: CYTED. Eliminación de Contaminantes por Fotocátalisis Heterogénea, 2001.

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.

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.

GOLOB, V.; VINDER, A.; SIMONIC, M. **Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dyebath effluents**. Dyes and Pigments, v.67, p. 93-97, 2005.

GOUVÊA, C. A. K.; WYPYCH, F.; MORAES, S. G. ;DURÁN, N; NAGATA, N; PERALTA-ZAMORA, P. **Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution**. Chemosphere, v.40, p.433-440, 2000.

GREGORY, A. R.; ELLIOT, S. KLUGE, P. **Testing of Direct Black 3B parallel carcinogenicity**. Journal of applied technology, 1, 308-313, 1991.

GUARATINI, C. I.; ZANONI, Maria V. B. **Corantes Têxteis**. Quím. Nova, v.23, n.1, 2000.

GUILLARD, C.; LACHHEB, H.; HOUAS, A.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; HERRMANN, J. M. **Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂**. J. Photochem. Photobiol. A, 158, p.27-36, 2003.

HAO, O. J.; KIM, H. CHIANG, P. C. **Decolorization of wastewater**. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, v.30, n.4, p.449-505, 2000.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 6ª ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, p.397, 2005.

HASPARYK, N.P. **Investigação de concretos afetados pela reação álcali agregado e caracterização avançada do gel exsudado**. Tese (Doutorado em Engenharia) Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. PortoAlegre: UFRGS, 2005.

HASSEMER, M. E. N.; SENS, M. L. **Tratamento do Efluente de uma Indústria Têxtil. Processo Físico-Químico com Ozônio e Coagulação/Floculação**. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 7, n.1, 2002.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. **Environmental applications of semi-conductor photocatalysis**. Chem. Rev. v.95, n.1, p.69-96, 1995.

JÓZWIAK, W. K.; MITROS, M.; KALUZNA-CZAPLINSKA, J.; TOSIK, R. **Oxidative decomposition of Acid Brown 159 dye in aqueous solution by H_2O_2/Fe^{2+} and ozone with GC/MS analysis**. Dyes and Pigments, v.74, p.9-16, 2007.

JUNIOR, A. C. G. **Estudos de equilíbrio e seletividade de um trocador aniônico à base de quitosana e sua aplicabilidade para extração de fósforo disponível em solos**. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis: UFSC, 2003.

JUSTI, K. C. **Imobilização de agentes complexantes no biopolímero quitosana equilíbrio de adsorção de íons metálicos em solução aquosa**. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis: UFSC, 2006.

KHATAEAA, A.R.; PONSB, M.N.; ZAHRA, O. **Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO₂ nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: Influence of dye molecular structure.** Journal of Hazardous Materials, v.168, p.451–457, 2009.

KIMURA, I. Y.; GOÇALVES JR., A. C.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. **Efeito do pH e do Tempo de Contato na Adsorção de Corantes Reativos por Microesferas de Quitosana.** Polímero: ciência e tecnologia, v.9, n.3, p. 51-57, 1999.

KOSMULSKI, M. **The significance of the difference in the point of zero charge between rutile and anatase.** Advances in colloid and Interface Science, v.99, n.3, p.255-264, 2002.

KRAJEWSKA, B., WYDRO, P. AND JANCZYK, A. **Probing the Modes of Antibacterial Activity of Chitosan. Effects of pH and Molecular Weight on Chitosan Interactions with Membrane Lipids in Langmuir Films.** Biomacromolecules, v.12, p.4144-4152, 2011.

KU, Y.; LEU, R.; LEE, K. C. **Decomposition of 2-chlorophenol in aqueous solution by UV irradiation with the presence of titanium dioxide.** Water Research, v.30, p.2569 – 2578, 1996.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G. M.; DURÁN, N. **Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis.** Quím. Nova, v.25, n.1, 2002.

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

LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. **Quitosana: biopolímero funcional com potencial industrial biomédico.** Quim. Nova, v. 32, n.3, p.672-678, 2009.

LEGRINI, 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, H.; TAN, T. **Synthesis of ion-imprinted chitosan-TiO₂ adsorbent and its multi-functional performances.** Biochemical Engineering Journal, v.38, 2007.

LORENC-GRABOWSKA, E.; GRYGLEWICS, G. **Adsorption characteristics of Congo Red on coal-based mesoporous activated carbon.** Dyes and Pigments, v.74, p.34-40, 2007.

MARTINS, G. B. H. **Práticas Limpas Aplicadas às Indústrias Têxteis de Santa Catarina.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis: UFSC, 1997.

MATTHEWS, 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.

MATYJAS, E. RYBICKI, E.; **Novel reactive dyes.** Autex Research Journal, v.3, n.2, p.90-95, 2003.

MO, J.; HWANG, J.; JEGAL, J.; KIM, J. **Pretreatment of a Dyeing Wastewater Using Chemical Coagulants.** Dyes and Pigments, v.72, p.240-245, 2007.

MURUGUNADHAN, M.; SWAMINATHAN, M.; **Photochemical oxidation of azo reactive azo dye with UV-H₂O₂ process.** Dyes and Pigments, v.62, n.3, p.269-275, 2004.

NAWI, M.A.; JAWAD, A. H.; SABAR, S.; WAN NGAH, W.S. **Immobilized bilayer TiO₂/chitosan system for the removal of phenol under irradiation by a 45 watt compact fluorescent lamp.** *Desalination*, v.280, p.288-296, 2011.

NGAH, W.S.; GHANI, S.; KAMARI, A. **Adsorption behaviour of Fe(II) and Fe(III) ions in aqueous solution on chitosan and cross-linked chitosan beads.** *Bioresource Technology*, v.96, p.443–450, 2005.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental.** *Química Nova*, v.21, n.1, p.69-72, 1998.

OGUZ, E.; KESKINLER, B.; CELIK, Z. **Ozonation of aqueous Bomaplex Red CR-L dye in a semi-batch reactor.** *Dyes and Pigments*, v.64, p.101-108, 2005.

PANDEY, A.; SINGH, P.; IYENGAR, L. **Bacterial decolorization and degradation of azo dyes.** *International Biodegradation*, v.59, n.2, p.73-74, 2007.

PARMON, V.; EMELINE, A. V.; SERPONE, N. BORGARELLO, E.; JAMIESON, M. A.; HIDAKA, H. **Sunlight photodegradation of haloaromatic pollutants catalyzed by semiconductor particulate materials.** *Chim. Ind.*, v.67, n.11, p.623-625, 2002.

PAVAN, F. A.; GUSHIKEM, Y.; MAZZOCATO, A. C.; DIAS, S. L. P.; LIMA, E. C. **Statistical design of experiments as a tool for optimizing the batch conditions to methylene blue biosorption on yellow passion fruit and mandarin peels.** *Dyes and Pigments*, v.72, p.256-266, 2007.

PEDRO, H. C. **Problemas do meio ambiente e a indústria têxtil.** *Química-Têxtil*. n.38, p.60-64, 1995.

PERGHER, S. B. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; SMANIOTTO, A.; PETKOWICZ, D. I. **Materiais magnéticos baseados em diferentes zeólitas para remoção de metais em água.** Química Nova, v.28, n.5, p.751-755, 2005.

PINHEIRO, H.M.; TOURAND, E.; THOMAS, O. **Aromatic amines from azo textile industry exploiting the dye aggregation effect and flow injection analysis.** Anal. Sci., v.22, p.1-4, 2006.

PRASHANTH, K. V. H.; THARANATHAN, R. N.; **Chitin/Chitosan modifications and their unlimited applications potential: an overview.** Trends Food Sci. Technol., v.18, p.117, 2007.

PRIMO, O.; RIVERO, J.; ORTIZ, I.; IRABIEN, A. **Mathematical modeling of phenol photooxidation: kinetics of the process toxicity.** Chemical Engineering Journal, v.134, p.23-28, 2007.

RAJKUMAR, D.; SONG, B. J.; KIM, J. G. **Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds.** Dyes and Pigments, v.72, p.1-7, 2007.

RAO, K. V. S.; RACHEL, A.; SUBRAHMANYAM, M.; BOULE, P. **Immobilization of TiO₂ on pumice stone for the photocatalytic degradation of dyes and dye industry pollutants.** Applied Catalysis B: Environmental, v.46, p.77–85, 2003.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; NIGAM, R.; MARCHANT, P. **Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative.** Bioresour. Tech., v.77, p.247-255, 2011.

SAKKAYAWONG, N.; THIRAVETYAN, P.; NAKBANPOTE, W. **Adsorption mechanism of synthetic reactive dye wastewater by chitosan.** Journal of Colloid and Interface Science, v.286, p. 36–42, 2005.

SÄLEN, V. **Corantes na indústria têxtil - Uma abordagem ecológica.** Química Têxtil, n.38, p.6-15, 1995.

SANTANA, H.; BONANCÊA, C. E.; TAKASHIMA, K. **Fotocatálise eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: efeito de diferentes parâmetros operacionais.** Química Nova, v.26, n.6, p.807-811, 2003.

SANTOS, J. E.; SOARES, J. P.; DOCKAL, E. R.; CAMPANA FILHO, S. P.; CAVALHEIRO, E. T. G. **Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, v.13, p.242, 2003.

SCHMELLING, D. C.; GRAY, K. A.; KAMAT, P. V. **The influence of solution matrix on the photocatalytic degradation of TNT slurries.** Water Res., 31, p.1439–1437, 1997.

SENGIL, I. A.; OZACAR, M. **The decolorization of CI Reactive Black 5 in aqueous solution by electrocoagulation using sacrificial iron electrode.** Journal of Hazardous Materials, v.161, n.2-3, p.1369-1376, 2009.

SHU, H.; CHANG, M. **Decolorization and mineralization of a phthalocyanine dye c.i. direct blue 199 using UV-H₂O₂ process.** Journal of Hazardous Materials, v.125, n.1-3, p.96-101, 2005.

SILVA, A.O. **Estudo da obtenção de filmes de anatásio utilizando RF-Magnetron Sputtering.** Tese (Doutorado), Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis: 2000.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica.** Tradução da 8ª edição norte americana. São Paulo: Cengage Learning, 2006.

SPONZA, D. T. **Toxicity studies in a chemical dye production industry in Turkey.** Journal of Hazardous Materials, v.138, p.438-447, 2006.

SUN, S.; WANG, A.; **Adsorption properties of N-succinyl-chitosan and cross-linked N-succinyl-chitosan resin with Pb(II) as template ions.** Sep. Purif. Technol., v.51, p.409-415, 2006.

SURI, R. P.; LIU, J.; HAND, D. W.; CRITTENDEN, J. C.; PERRAM, D. L.; MULLINS, M. E. **Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water.** Water Environ. Res., v.65, n.5, p.665-673, 1993.

TOLEDO, T. V.; BELLATO, C. R.; PESSOA, K. D.; FONTES, M. P. F. **Remoção de cromo (VI) de soluções aquosas utilizando o compósito magnético calcinado hidrotalcita-óxido de ferro: Estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico.** Química Nova, v.36, p.419-425, 2013.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos oxidativos avançados: Conceitos teóricos.** Caderno Temático. p.485, 2004.

TONHI, E.; PEPLIS, A. M. G.; **Obtenção e caracterização de blendas colágeno-quitosana.** Quim. Nova, v.25, p.943, 2002.

VAN HAANDEL, A. C.; LETTINGA, G. **Anaerobic sewage treatment: a practical guide for regions with a hot climate.** Chichester, England: J. Wiley & Sons Ltd, p. 226, 1994.

VONCINA, D. B.; MAJCEN-LE-MARECHAL, A. **Reactive dye decolorization using combined ultrasound/H₂O₂.** Dyes and Pigments, v. 59, n. 2, p.173-179, 2003.

WANG, K.; ZHANG, J.; LOU, L.; YANG, S.; CHEN, Y. **UV or visible light induced photodegradation of AO7 on TiO₂ particles: the influence of inorganic anions.** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry v.165, p.201–207, 2004.

XU, H.; HEINZE, T. M.; PAINE, D. D.; CERNIGLIA, C. E.; CHEN, H.; **Sudan azo dyes and Para Red degradation by prevalent bacteria of the human gastrointestinal tract.** Journal Anaerobe, v.16, n.2, p.114-119, 2010.

ZHANG, Y., XUE, C., XUE, Y., GAO, R.; ZHANG, X. **Determination of the degree of deacetylation of chitin and chitosan by X-ray powder diffraction.** Carbohydrate Research, v.340, p.1914, 2005.

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