

GUSTAVO ALVES PUIATTI

**DEGRADAÇÃO DE CORANTE TÊXTIL POR NANOPARTÍCULAS  
BIMETÁLICAS À BASE DE Fe/Ni EM SUPORTE DE ESFERAS DE QUITOSANA  
UTILIZANDO REATOR DE LEITO FLUIDIZADO**

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

VIÇOSA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2018

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade  
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

P979d  
2018 Puiatti, Gustavo Alves, 1989-  
Degradação de corante têxtil por nanopartículas bimetálicas  
à base de Fe/Ni em suporte de esferas de quitosana utilizando  
reator de leito fluidizado / Gustavo Alves Puiatti. – Viçosa, MG,  
2018.

xi, 90f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Renata Pereira Lopes Moreira.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.  
Referências bibliográficas: f. 84-90.

1. Nanopartículas. 2. Química têxtil. 3. Corantes e  
tingimento. 4. Resíduos industriais - Lixiviação. 5. Indústria  
têxtil. 6. Quitosana. I. Universidade Federal de Viçosa.  
Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química. II. Título.

CDD 22. ed. 677.02835

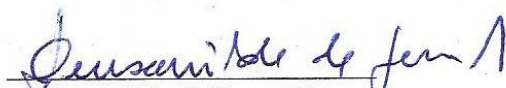
GUSTAVO ALVES PUIATTI

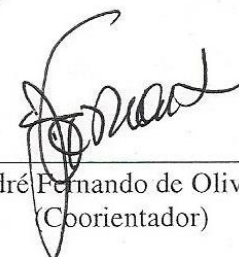
**DEGRADAÇÃO DE CORANTE TÊXTIL POR NANOPARTÍCULAS  
BIMETÁLICAS À BASE DE Fe/Ni EM SUPORTE DE ESFERAS DE  
QUITOSANA UTILIZANDO REATOR DE LEITO FLUIDIZADO**

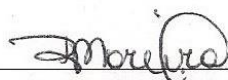
Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 16 de fevereiro de 2018.

  
Efraim Lázaro Reis

  
Deusanilde de Jesus Silva

  
André Fernando de Oliveira  
(Coorientador)

  
Renata Pereira Lopes Moreira  
(Orientadora)

Dedico à minha família, por todo amor e apoio incondicional.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por iluminar meu caminho e me conceder forças ao longo desta jornada.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pela oportunidade de realizar o mestrado.

À CAPES, pela concessão da bolsa de estudos.

À minha orientadora, Prof. Dr<sup>a</sup>. Renata Pereira Lopes Moreira, por toda dedicação, paciência, confiança e ensinamentos.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. André Fernando de Oliveira, pelas sugestões e direcionamentos ao longo do desenvolvimento do trabalho.

Aos demais membros da banca, Professores Dr. Efraim Lázaro Reis e Dr<sup>a</sup>. Deusanilde de Jesus Silva, por suas contribuições.

Aos colegas do Laboratório de Nanomateriais e Química Ambiental (Lanaqua), Paloma, Mayra, Jean, Mariane, Marina, Luísa, Giovana, Carolina, Cristiana, Lucas, Anna Luísa, e, especialmente ao Felipe, pelos auxílios nos experimentos, trocas de experiências, incentivos e amizade.

Aos Professores e demais funcionários do Departamento de Química da UFV pelo suporte necessário.

Ao Laboratório de Grãos do Departamento de Engenharia Agrícola da UFV pelas análises de microscopia óptica.

Ao Laboratório de Embalagens e Alimentos do Departamento de Tecnologia de Alimentos da UFV pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Pedro, funcionário da UFV, pela ajuda na construção do reator.

À Prof. Dr<sup>a</sup>. Ann Honor Mounteer pelos conselhos e disponibilização do Laboratório de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFV para a realização de experimentos.

Às empresas Companhia Industrial Cataguases e Companhia Itabirito Industrial por nos receberem em visitas técnicas e pelo fornecimento de materiais.

Por último, mas não menos importante...

Aos meu pais, Mário e Janice, meus exemplos de vida, por tudo.

Aos meus irmãos, Guilherme e Vinicius, pelo convívio diário, amizade e incentivos.

À minha namorada, Ana Elisa, pelo carinho, companheirismo e apoio.

Meus sinceros agradecimentos a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

*“A ciência de hoje é a tecnologia do amanhã.”*

Edward Teller

## SUMÁRIO

|                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------|----|
| RESUMO .....                                                                   | x  |
| ABSTRACT .....                                                                 | xi |
| INTRODUÇÃO GERAL .....                                                         | 1  |
| CAPÍTULO 1. OBJETIVOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....                            | 4  |
| 1. Objetivo geral.....                                                         | 4  |
| 1.1 Objetivos específicos.....                                                 | 4  |
| 2. Revisão bibliográfica.....                                                  | 5  |
| 2.1 A indústria têxtil.....                                                    | 5  |
| 2.2 Corantes utilizados no processo de tingimento .....                        | 7  |
| 2.3 Nanopartículas Bimetálicas a Base de Ferro e Níquel .....                  | 8  |
| 2.4 Quitosana como material suporte .....                                      | 10 |
| 2.5 Tecnologias atualmente utilizadas no tratamento de efluentes têxteis ..... | 11 |
| 2.6 Reatores de leito fluidizado (FBR).....                                    | 13 |
| 2.7. Caracterização dos materiais para aplicação em FBR.....                   | 19 |
| CAPÍTULO 2. SELEÇÃO DO MATERIAL SUPORTE.....                                   | 26 |
| 1. Introdução .....                                                            | 26 |
| 2. Material e Métodos.....                                                     | 27 |
| 2.1 Padrões e Reagentes .....                                                  | 27 |



|                                                                                                          |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.2 Preparo de soluções .....                                                                            | 27 |
| 2.3 Deposição das NPs Fe/Ni sobre os materiais suporte.....                                              | 27 |
| 2.4. Caracterização física dos materiais.....                                                            | 29 |
| 3. Resultados e discussão .....                                                                          | 33 |
| 3.1 Microscopia óptica .....                                                                             | 33 |
| 3.2 Ensaio granulométrico por peneiramento .....                                                         | 36 |
| 3.3 Seleção do material suporte para deposição das NPs Fe/Ni .....                                       | 41 |
| 3.3 Caracterização física e química dos EQ-NPs Fe/Ni obtidas pelas Vias A, B e C.....                    | 42 |
| 3.3 Espectrofotometria de Absorção Atômica das esferas de quitosana com e sem suporte das NPs Fe/Ni..... | 50 |
| 3.4 Estudo de lixiviação das EQ-Fe/Ni obtidas pelas Vias A, B e C.....                                   | 51 |
| 4. Conclusões .....                                                                                      | 53 |
| <br>CAPÍTULO 3. OTIMIZAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE VERMELHO DIRETO 80 PELAS EQ-Fe/Ni.....               |    |
| 1. Introdução .....                                                                                      | 55 |
| 2. Material e métodos .....                                                                              | 56 |
| 2.1 Padrões e Reagentes .....                                                                            | 56 |
| 2.2 Preparo de soluções .....                                                                            | 56 |
| 2.3 Preparo das esferas de quitosana .....                                                               | 57 |
| 2.4 Otimização da descoloração do sistema Corante Vermelho Direto 80 por EQ-Fe/Ni .....                  | 57 |

|                                                                                                                |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.5 Monitoramento da descoloração por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Vis.....                     | 59        |
| 3. Resultados e discussão .....                                                                                | 59        |
| 3.1 Resultados do Planejamento Experimental 2 <sup>2</sup> com Ponto Central.....                              | 60        |
| 3.2 Resultados do Planejamento Experimental 2 <sup>2</sup> com Ponto Central.....                              | 64        |
| 4. Conclusões .....                                                                                            | 66        |
| <b>CAPÍTULO 4. DEGRADAÇÃO DO CORANTE VERMELHO DIRETO 80 PELAS EQ-Fe/Ni EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO .....</b> | <b>67</b> |
| 1. Introdução .....                                                                                            | 67        |
| 2. Material e Métodos.....                                                                                     | 68        |
| 2.1 Padrões e Reagentes .....                                                                                  | 68        |
| 2.2 Preparo de soluções .....                                                                                  | 68        |
| 2.3 Preparo das esferas de quitosana .....                                                                     | 68        |
| 2.4 Construção do reator.....                                                                                  | 69        |
| 2.5 Determinação da velocidade mínima de fluidização .....                                                     | 70        |
| 3. Resultados e discussão .....                                                                                | 74        |
| 3.1 Determinação da velocidade mínima de fluidização.....                                                      | 74        |
| 3.2 Ensaio de remoção do corante Vermelho Direto 80 no reator de leito fluidizado ....                         | 77        |
| 3.3. Comparação dos resultados do Planejamento Fatorial e do Reator de Leito Fluidizado .....                  | 81        |
| 4. Conclusões .....                                                                                            | 81        |

|                                        |    |
|----------------------------------------|----|
| CONCLUSÃO GERAL .....                  | 82 |
| SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS ..... | 83 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....       | 84 |

## RESUMO

PUIATTI, Gustavo Alves, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2018. **Degradação de corante têxtil por nanopartículas bimetálicas à base de Fe/Ni em suporte de esferas de quitosana utilizando reator de leito fluidizado.** Orientadora: Renata Pereira Lopes Moreira. Coorientador: André Fernando de Oliveira.

Neste trabalho, estudou-se a degradação do corante Vermelho Direto 80 (VD-80) por nanopartículas à base de ferro e níquel (NP Fe/Ni) em suporte utilizando reator de leito fluidizado (FBR). Inicialmente, o suporte das NP Fe/Ni em sílica, em bentonita e em esferas de quitosana (EQ) foi avaliado. O material gerado pelo suporte em EQ (EQ-Fe/Ni) apresentou características mais vantajosas para utilização em FBR, como distribuição de tamanho estreita e maior resistência mecânica que os demais. No entanto, devido à elevada lixiviação de material por parte das EQ-Fe/Ni no sistema em condições de aplicação e a sua instabilidade química, foram propostas três metodologias para otimização do seu preparo, nomeadas “Vias A, B e C”. As principais diferenças entre as metodologias foram: (i) o emprego ou não de uma etapa prévia de secagem das EQ, (ii) o tempo de contato das EQ com os metais antes da redução química e (iii) a forma de separação dos materiais do meio líquido pós suporte. As EQ-Fe/Ni produzidas pela “Via C”, por apresentarem baixa lixiviação de Fe e Ni para o meio, alta estabilidade química e comportamento hidrodinâmico estável, foram utilizadas nos estudos de degradação do VD-80. O efeito das variáveis pH inicial (4, 7 e 10) e dose de EQ-Fe/Ni (20, 35 e 50 g L<sup>-1</sup>) na remoção do VD-80, em ensaios em batelada, foi estudado por meio de um planejamento fatorial 2<sup>2</sup>, com repetições no ponto central. A remoção foi monitorada por espectrofotometria de absorção molecular UV/Vis, sendo as amostras analisadas sem e com ajuste prévio de pH (7,6). Foram observadas remoções da ordem de 45,6-98,9% (pH 7,6), e, 32,9-71,4% (pH sem ajuste) após 22 h de reação. Foi verificado que a remoção ocorreu tanto por adsorção como degradação. Pela análise de variância do planejamento fatorial, foi determinado que a dose foi a única variável que afetou significativamente a remoção. Portanto, não se ajustou o pH inicial no ensaio de degradação utilizando o FBR. Os valores de velocidade mínima de fluidização calculados teoricamente apresentaram desvios relativos da ordem de 5,58-41,86% em relação ao experimental. A remoção do VD-80 no FBR atingiu aproximadamente 38% após 2,5 h de reação e foi superior a 60% ao final de 22h, resultando em baixa geração de lodo residual e baixa lixiviação de Fe e Ni para o meio.

## ABSTRACT

PUIATTI, Gustavo Alves, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2018. **Degradation of textile dye by Fe/Ni bimetallic nanoparticles supported chitosan beads using fluidized bed reactor.** Adviser: Renata Pereira Lopes Moreira. Co-adviser: André Fernando de Oliveira.

In this work, the Red Direct 80 dye (DR-80) degradation by iron and nickel bimetallic nanoparticles (Fe/Ni-NP) supported chitosan beads using fluidized bed reactor (FBR) was studied. Initially, the Fe/Ni-NP support on silica, bentonite and chitosan beads (CB) was evaluated. The material generated by the Fe/Ni-NP support on CB (Fe/Ni-CB) presented more advantageous characteristics for use in FBRs, such as narrow size distribution and greater mechanical resistance than the others did. However, due to its high leaching of material in the system under application conditions and its chemical instability, three methodologies were proposed to optimize the Fe/Ni-CB preparation, named "Pathways A, B and C". The main differences between the methodologies were: (i) the use or not of a previous drying stage of the CB, (ii) the contact time of the CB with the metals before the chemical reduction and (iii) the separation of the material from the liquid medium after the support. The Fe/Ni-CB produced by "Pathway C", due to its low leaching of Fe and Ni to the medium, high chemical stability and stable hydrodynamic behavior, were used in the DR-80 degradation studies. The study of the initial pH (4, 7 and 10) and Fe/Ni-CB dose (20, 35 and 50 g L<sup>-1</sup>) effects on DR-80 removal was performed in batch assays, part of a 2<sup>2</sup> factorial design with repetitions in the central point. The DR-80 removal was monitored by UV/Vis molecular absorption spectrophotometry, and the samples were analyzed without and with pH adjustment (7.6). Removal values of the order of 45.6-98.9% (pH 7.6), and, 32.9-71.4% (without pH adjustment) were observed after 22 h of reaction. It was found that the removal occurred by both adsorption and degradation. The analysis of variance of the factorial design determined the Fe/Ni-CB dose was the only variable that significantly affected the DR-80 removal. Therefore, the initial pH was not adjusted in the degradation assay using the FBR. The minimum fluidization velocity values theoretically calculated presented relative deviations of the order of 5,58-41,86% in relation to the value determined experimentally. The DR-80 removal in the FBR reached approximately 38% after 2.5 h of reaction and was higher than 60% at the end of 22h, resulting in low residual sludge generation and low Fe and Ni leaching into the medium.

### INTRODUÇÃO GERAL

A nanotecnologia vem sendo amplamente estudada nos últimos anos e sua aplicação para a solução de problemas ambientais é considerada uma alternativa tecnicamente viável. Estudos recentes têm demonstrado o emprego promissor de nanopartículas metálicas na degradação de poluentes, que apresentam difícil remoção nos processos convencionais de tratamento de água e efluentes como, por exemplo, os corantes têxteis.

A indústria têxtil gera grandes volumes de efluentes que apresentam alta carga poluidora, resultante da diversidade de processos empregados e ampla variedade de compostos químicos utilizados. Esses efluentes geralmente apresentam elevada carga orgânica, coloração acentuada e baixa degradabilidade. A etapa de tingimento é uma das etapas mais críticas, pois cerca de 30 % dos corantes utilizados neste processo não se fixam às fibras têxteis e são descarregados nos efluentes.

Os corantes da classe azo (grupo cromóforo  $-N=N-$ ) estão entre os mais utilizados pelas indústrias têxteis. Vários estudos têm demonstrado que os efeitos maléficos da presença de azo corantes nos corpos d'água vão muito além da poluição visual (mudanças na intensidade e na tonalidade de coloração das águas). A presença desses compostos nos corpos d'água impedem parcial ou totalmente a penetração de luz nesses sistemas, interferindo nos ciclos biológicos da biota aquática, especialmente no processo de fotossíntese e, conseqüentemente, na oxigenação do meio.

Os métodos de tratamento de efluentes utilizados pela maioria das indústrias são baseados em um pré-tratamento por sistemas físico-químicos (*e.g.* adsorção, coagulação e/ou precipitação), seguido de um tratamento biológico, principalmente pelo sistema de Lodos Ativados. O tratamento físico-químico preliminar permite certa depuração dos efluentes. Contudo, os compostos poluentes não são destruídos, pois estes processos somente promovem sua transferência de fase. O tratamento por Lodos Ativados, por sua vez, é um dos sistemas biológicos de degradação de maior eficiência, sendo empregado pela maioria das indústrias. Entretanto, esse processo é susceptível às variações na composição do efluente, requerendo um acompanhamento rigoroso das condições ótimas de pH, de temperatura e de nutrientes, além de gerar grandes volumes de lodo e necessitar de grande área territorial para sua

implementação. Ademais, muitos compostos não são efetivamente degradados pelos microrganismos, principalmente organoclorados e nitroaromáticos, ficando adsorvidos nos flocos de lodo, o que gera um novo problema considerando à disposição final da biomassa contaminada.

Em função das limitações apresentadas anteriormente, busca-se o desenvolvimento de processos que possam degradar, ou preferencialmente mineralizar (converter em CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e compostos inorgânicos) as espécies poluentes. Neste contexto, a aplicação de metais na forma elementar (como Cu, Fe, Zn entre outros) em processos de degradação de compostos poluentes vem sendo estudada, sendo que o emprego de ferro tem merecido destaque. Publicações recentes têm demonstrado que a adição de um segundo metal nobre (*e.g.* Pd, Pt, Ag, Ni) às nanopartículas de ferro aumenta sua reatividade e diminui sua passivação (YAN *et al.*, 2013).

O suporte de nanopartículas bimetálicas em compostos orgânicos e inorgânicos tem sido empregado como estratégia para evitar a formação de aglomerados, responsáveis pela redução de sua atividade, e impedi-las de serem carregadas para o efluente do processo de degradação (YAN *et al.*, 2013). No entanto, são necessários estudos mais detalhados para quantificar os parâmetros que influenciam os processos degradativos envolvendo as nanopartículas bimetálicas suportadas. Tais processos são dependentes de diversos parâmetros físicos e químicos do efluente a ser tratado, tais como pH, potencial redox, presença de eletrólitos e de matéria orgânica, além das próprias características das nanopartículas bimetálicas e do material suporte (O'CARROLL *et al.*, 2013).

Nos processos de tratamento de efluentes, fatores operacionais (*e.g.* cinética da reação, performance exigida e requerimentos hidrodinâmicos do processo) e econômicos (*e.g.* custos de construção, operação e manutenção) devem ser analisados para a escolha do reator a ser utilizado (METCALF; EDDY, 2014). A maioria dos processos de tratamento de grandes volumes de efluentes são realizados em reatores de fluxo contínuo devido a certas limitações operacionais dos reatores em batelada (METCALF; EDDY, 2014).

Portanto, visando avaliar a aplicabilidade do processo degradativo envolvendo nanopartículas bimetálicas em escala industrial, torna-se necessário a realização de ensaios em escala piloto aplicando-se o material em reatores de fluxo contínuo. Entretanto, estes estudos ainda são escassos na literatura. Dentre os reatores, os de Leito Fluidizado (FBR) são

considerados uma alternativa interessante para o tratamento de efluentes industriais, pois apresentam uma mistura excelente das partículas, distribuição uniforme de temperatura e uma alta taxa de transferência de massa.

Diante do exposto, este trabalho teve por objetivo principal desenvolver um FBR empregando nanopartículas bimetálicas suportadas com a finalidade de degradar corantes têxteis. Nesse trabalho, utilizou-se um azo corante modelo, o Vermelho Direto 80. O documento foi dividido em quatro capítulos. No Capítulo 1 são descritos de maneira detalhada os objetivos do trabalho e se apresenta uma revisão da literatura. O Capítulo 2 consiste no estudo do suporte de nanopartículas à base de Fe e Ni sobre diferentes materiais, a seleção do material suportado mais adequado para aplicação em reatores de leito fluidizado, e, a otimização do processo de suporte das nanopartículas bimetálicas para o material selecionado. No Capítulo 3 são estudadas variáveis que possivelmente afetam a degradação do corante pelo material suportado selecionado, para melhor conhecimento do sistema e determinação da condição mais favorável para o processo. No Capítulo 4, partindo-se das condições ótimas determinadas no capítulo anterior para degradação do corante, o material suportado é aplicado em um reator de leito fluidizado em escala piloto visando-se avaliar a remoção do corante e a lixiviação dos metais para a fase líquida.



## CAPÍTULO 1. OBJETIVOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1. Objetivo geral

Estudar a degradação do corante têxtil Vermelho Direto 80 por Nanopartículas Bimetálicas à base de Fe/Ni suportadas em Reator de Leito Fluidizado.

#### 1.1 Objetivos específicos

- Suportar Nanopartículas Bimetálicas à base de Fe/Ni (NPs Fe/Ni) em diferentes materiais, como sílica, bentonita e esferas de quitosana;
- Caracterizar e avaliar os materiais suportados com NPs Fe/Ni quanto à sua potencial aplicação em reatores de leito fluidizado (FBR);
- Selecionar o material decorrente do suporte com características mais vantajosas para ser aplicado no estudo de degradação do corante têxtil Vermelho Direto 80 (molécula modelo) no FBR em escala piloto;
- Otimizar o processo de suporte das (NPs Fe/Ni) no material selecionado, avaliando os parâmetros: lixiviação dos metais para fase aquosa em condição de aplicação e estabilidade química;
- Estudar o efeito do pH inicial e da dose do material suportado na degradação do Vermelho Direto 80 em ensaios em batelada;
- Construir um sistema experimental composto por um Reator de Leito Fluidizado (FBR) em escala-piloto;
- Avaliar a degradação do corante Vermelho Direto 80 presente em solução aquosa pelas Nanopartículas de Fe/Ni suportadas no FBR em escala-piloto.

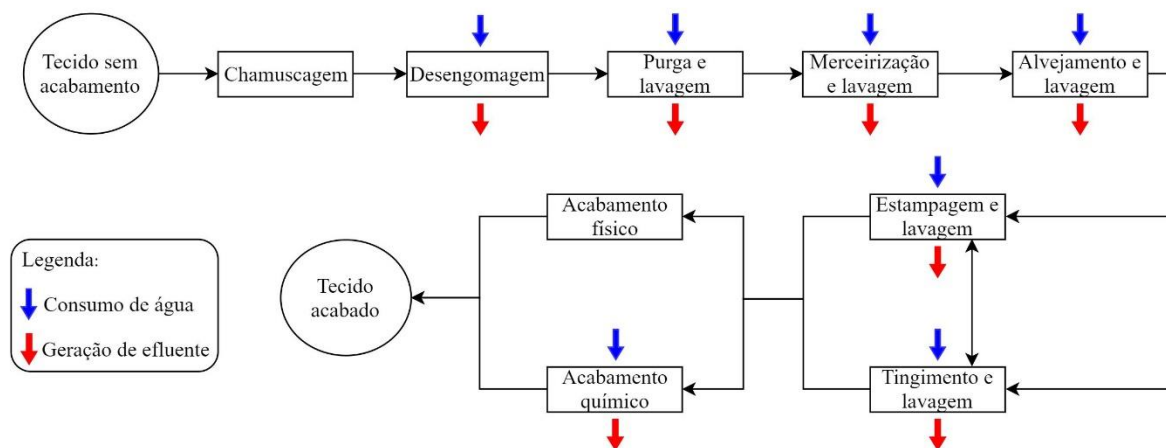
## 2. Revisão bibliográfica

### 2.1 A indústria têxtil

A cadeia têxtil brasileira é uma das mais completas do ocidente, sendo que se produz desde fibras às confecções. O setor reúne cerca de 29 mil empresas formais no país, contribuindo para 5,7% do faturamento da Indústria de Transformação. Em 2017 a produção têxtil no Brasil foi de 1,7 milhão de toneladas, fazendo do país o quinto maior produtor têxtil do mundo (ABIT, 2017).

De acordo com a Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM) e a Federação das Indústrias de Minas Gerais (FIEMG) (2014), no estado de Minas Gerais em 2014, 747 empresas do setor têxtil estavam registradas no Sistema Integrado de Informação Ambiental (SIAM), da Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável (Semad). Destas, apenas 13% *ca.* encontravam-se regulares, isto é, possuíam Autorização Ambiental de Funcionamento ou Licenciamento Ambiental válido. Portanto, não há informação se medidas adequadas para mitigação dos impactos ambientais gerados estavam sendo adotadas por parte das demais empresas.

Durante as etapas de produção de uma indústria são gerados efluentes líquidos industriais, resíduos sólidos e emissões atmosféricas, que sem o devido controle e mitigação, possuem potencial de geração de impactos ambientais (FEAM e FIEMG, 2014). A indústria têxtil é uma das maiores geradoras de efluentes líquidos, com consumo estimado de 150 litros de água por quilograma de tecido produzido, sendo 88% desse volume descartados como efluente líquido e os 12% restantes perdidos por evaporação (LEÃO et. al., 2002). O elevado consumo de água por parte dessa indústria se deve, principalmente, aos processos de beneficiamento têxtil (desengomagem, alvejamento, mercerização, tinturaria e acabamento) e de lavagem (FEAM e FIEMG, 2014), além da lavagem dos equipamentos e da planta. Correia, Stephenson e Judd (1994) resumiram a geração de efluentes na indústria têxtil de algodão de forma representativa em um fluxograma apresentado na Figura 1.1.



**Figura 1.1.** Diagrama de blocos do processo de beneficiamento da indústria têxtil de algodão.

Fonte: (CORREIA; STEPHENSON; JUDD, 1994) adaptado.

Na etapa de tingimento, uma parcela significativa dos corantes aplicados não se fixa nas fibras têxteis sendo carregada para o efluente da indústria (RAMAN; KANMANI, 2016). GHALY *et al.* (2013), em seu estudo, apresentam as porcentagens de fixação de cada corante de acordo com o tipo de fibra têxtil em que são aplicados (Tabela 1.1).

**Tabela 1.1.** Fixação de diferentes corantes de acordo com o tipo de fibra têxtil

| Fibra             | Tipos de corantes         | Parcela não fixa (%) |
|-------------------|---------------------------|----------------------|
| Lã e nylon        | Ácidos e reativos para lã | 7-20                 |
|                   | Pré-metalizados           | 2-7                  |
| Algodão e viscose | Azóicos                   | 5-10                 |
|                   | Reativos                  | 20-50                |
|                   | Diretos                   | 5-20                 |
|                   | Pigmentos                 | 1                    |
|                   | Vat                       | 5-20                 |
| Poliéster         | Ao enxofre                | 30-40                |
|                   | Dispersos                 | 8-20                 |

Fonte: (GHALY *et al.*, 2013) adaptado

Vários estudos têm demonstrado que os efeitos maléficis da presença de corantes nos corpos d'água vão muito além da poluição visual, como mudanças na intensidade e na tonalidade de coloração das águas. A alteração na penetração de luz, devido à interação desta com os corantes, pode interferir nos ciclos biológicos da biota aquática, especialmente no processo de fotossíntese e oxigenação do corpo d'água (CISNEROS; ESPINOZA; LITTER, 2002).

A composição dos efluentes líquidos gerados depende da tecnologia e dos processos industriais empregados, além do tipo de fibra e dos produtos químicos utilizados (FEAM e FIEMG, 2014). Geralmente, os efluentes líquidos da indústria têxtil contêm elevadas concentrações de agentes com potencial de causar danos ao meio ambiente e à saúde humana, incluindo sólidos suspensos (SS) e dissolvidos (SD), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO), além de cor acentuada (GHALY *et al.*, 2013). Outros compostos poluentes encontrados são álcalis, sais orgânicos e inorgânicos, ácidos e metais pesados (MOHAMMED *et al.*, 2017).

Portanto, para minimizar os possíveis impactos no corpo d'água receptor, os efluentes líquidos gerados devem passar por tratamento antes do seu lançamento, de forma a reduzir a carga de contaminantes, toxicidade e cor à limites aceitáveis pelo órgão ambiental responsável.

## **2.2 Corantes utilizados no processo de tingimento**

Os corantes apresentam uma diversidade estrutural considerável, podendo ser classificados de acordo com o seu método de aplicação ou estrutura química. O trabalho de referência mais importante sobre a classificação de corantes e pigmentos é o *Color Index*, o qual fornece uma lista abrangente dos corantes e pigmentos comerciais conhecidos, sendo atualizado regularmente (CHRISTIE, 2015).

As moléculas do corante são compostas por dois importantes grupos, os cromóforos, responsáveis pela produção da cor, e os auxócromos, que além de suplementarem o cromóforo, tornam a molécula solúvel em água, além de proporcionar maior afinidade pelas fibras têxteis (GUPTA, 2009). Os cromóforos mais importantes, assim definidos, são os grupos azo ( $-N=N-$ ), carbonila ( $=C=O$ ), metino ( $=CH-$ ) e nitro ( $-NO_2$ ). Os auxócromos, grupos que normalmente aumentam a intensidade da cor e deslocam a absorção para comprimentos de onda mais longos da luz, comumente encontrados incluem grupos hidroxila ( $-OH$ ) e amina ( $-NR_2$ ) (CHRISTIE, 2015).

Os tipos de corantes químicos usados na indústria têxtil variam de acordo com o tecido manufaturado, que pode ser fabricado a partir de fibras e seus derivados de origem celulósica (*e.g.* algodão, rayon, linho, rami, cânhamo e liocel), proteica (*e.g.* lã, casimira, angorá e seda) e sintética (*e.g.* poliéster, nylon, elastano e polipropileno) (GHALY *et al.*, 2013).

A classe dos corantes diretos é a mais popular devido à sua fácil aplicação, ampla gama de cores e sua disponibilidade a um custo moderado. A maioria dos corantes diretos possuem grupos azo em sua estrutura molecular. Mesmo em concentrações muito baixas (10-50 mg L<sup>-1</sup>), esses azo corantes podem fazer com que os efluentes se tornem altamente coloridos devido à sua elevada absorvidade molar. Além dos efeitos estéticos negativos causados aos corpos d'água receptores, certos compostos e produtos de sua biotransformação têm se mostrado tóxicos e, em alguns casos, cancerígenos e mutagênicos (VERMA, 2008).

Geralmente, a degradação do corante envolve a sua descoloração e/ou mineralização dos efluentes têxteis. A descoloração consiste na quebra do grupo cromóforo da molécula, enquanto que a mineralização consiste na degradação do composto de partida a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (HAYAT *et al.*, 2015). Os níveis de descontaminação dos efluentes podem ser determinados medindo-se a percentagem de mineralização da matéria orgânica, por meio de análises de remoção de carbono orgânico total (TOC), demanda bioquímica (DBO) e química (DQO) de oxigênio (SARATALE *et al.*, 2011).

Recentemente, vários estudos estão sendo realizados no intuito de se degradar/remover corantes dos efluentes têxteis. Dentro dessa proposta, incluem-se as Nanopartículas Mono ou Bimetálicas, as quais serão apresentadas no próximo item.

### **2.3 Nanopartículas Bimetálicas a Base de Ferro e Níquel**

Em virtude do seu tamanho, os nanomateriais possuem propriedades químicas, catalíticas, eletrônicas, magnéticas, mecânicas e ópticas distintas (JORTNER; RAO, 2002). Em pouco mais de 15 anos, o estudo dos nanomateriais levou ao desenvolvimento de uma ampla gama de novas tecnologias para aplicações domésticas e industriais que vão desde a liberação melhorada de fármacos até novos métodos para o tratamento de água contaminada (CRANE; SCOTT, 2012).

A redução de corantes usando nanopartículas de ferro de valência zero (nZVI) ganhou destaque científico devido ao seu baixo custo, fácil disponibilidade, eficácia e capacidade de degradar completamente contaminantes. Estudos demonstram que o pó de ferro metálico é capaz remover cor de soluções contendo corantes azo e aumentar sua biodegradabilidade (BOKARE *et al.*, 2008).

As nZVIs podem ser obtidas a partir de vários métodos. Inicialmente, métodos físicos eram empregados, como a moagem, abrasão, bem como a litografia. Os mais populares atualmente são através da nucleação de soluções homogêneas ou gás, separação de fases, ou recozimento à temperaturas elevadas (STEFANIUK; OLESZCZUK; SIK, 2016). Além dos métodos físicos acima mencionados, foram desenvolvidos métodos químicos para a síntese de nZVI. As nZVIs podem ser obtidas utilizando-se borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) como agente redutor. A redução química é o método de síntese de nZVI mais frequentemente utilizado, devido à sua simplicidade, e além disso, o produto obtido é caracterizado por uma estrutura homogênea e exibe alta reatividade (STEFANIUK; OLESZCZUK; SIK, 2016).

Entretanto, existem duas questões limitantes importantes associadas às aplicações práticas das nZVIs: (i) semelhante a outros materiais de nanoescala, este material tem forte tendência para se aglomerar em partículas maiores resultando numa reatividade diminuída na condição de aplicação; e (ii) as nanopartículas remanescentes no sistema de tratamento tornam a tecnologia antieconômica por gerar uma poluição secundária. Logo, a separação e remoção das nZVIs do sistema de tratamento após a aplicação é outro passo crítico na aplicação e a ampla aceitação desta nova tecnologia (WANG *et al.*, 2015).

Para superar estas desvantagens, têm-se estudado o suporte das nanopartículas de ferro em diversos materiais, incluindo compostos orgânicos e inorgânicos como: carbono poroso (CHOI, 2008), zeólitas (HAI; YAMAMOTO; FUKUSHI, 2007), resinas (Li *et al.*, 2007), quitosana / sílica (ZHU; LIM; FENG, 2006), bentonita (SHI; ZHANG; CHEN, 2010) e argila (WANG *et al.*, 2013).

Outro método muito bem documentado para melhorar as propriedades das nanopartículas de ferro é a adição de outro metal, criando uma liga de ferro com um metal mais nobre (*e.g.* Pd, Pt, Ag, Cu, Ni) (CRANE; SCOTT, 2012). Pequenas quantidades desses metais aplicadas na superfície das nZVIs aumentam a reatividade das nanopartículas e proporcionam uma boa proteção contra sua passivação (YAN *et al.*, 2013). Na literatura, tem sido relatado que as nanopartículas bimetálicas de ferro (*e.g.* Pd/Fe, Pt/Fe, Ni/Fe, Ag/Fe) podem atingir taxas de degradação significativamente maiores e prevenir a formação de subprodutos tóxicos (BHASKAR *et al.*, 2016).

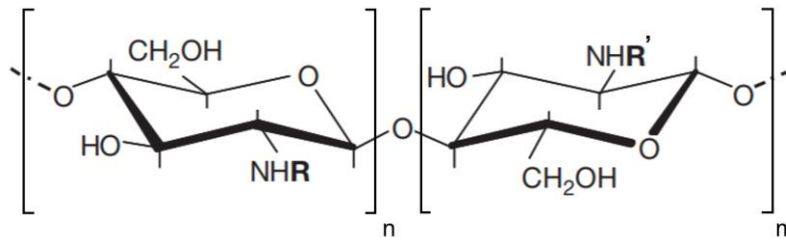
A maioria dos métodos relatados para a preparação de nanopartículas bimetálicas consiste na redução simultânea (co-redução) de ferro e de precursores dos metais aditivos por  $\text{NaBH}_4$  no recipiente de reação, o que pode resultar numa distribuição intra-particular diferente e na dispersão dos catalisadores. As nanopartículas bimetálicas de Fe/Ni sintetizadas por co-redução mostram uma maior reatividade em comparação com os formados por dopagem de níquel nas nZVIs pré-formadas. O etanol ou acetona são frequentemente utilizados como co-solventes nos meios de reação para mitigar a passivação superficial extensiva causada pelos efeitos galvânicos durante a síntese (BHASKAR *et al.*, 2016).

O grupo azo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ) presente na molécula de alguns corantes é responsável por sua carcinogenicidade e toxicidade (GOLKA; KOPPS; MYSLAK, 2004). As nanopartículas bimetálicas são consideradas catalisadores efetivos para quebrar a ligação  $\text{N}=\text{N}$ . O mecanismo de degradação dos corantes azo não envolvem somente a clivagem redutiva da ligação  $\text{N}=\text{N}$ , mas também a degradação oxidativa dos produtos intermediários (BOKARE *et al.*, 2008), uma vez que espécies mais oxidantes podem ser geradas *in situ*, como peróxido de hidrogênio.

A hidrogenação de grupos nitro e azo é o mecanismo principal subjacente à redução destes compostos. Para os compostos nitro, o primeiro passo é a hidrogenação da ligação  $\text{N}-\text{O}$  para formar compostos nitrosos que são adicionalmente hidrogenados à compostos de hidroxilamina e, por fim, transformados em compostos amina. Para os compostos azo, o primeiro passo é a hidrogenação do grupo  $\text{N}=\text{N}$  para gerar  $\text{HN}-\text{NH}$  e, por seguinte, a quebra da ligação  $\text{N}-\text{N}$  para formar aminas. As aminas podem ser reduzidas a  $\text{NH}_4^+$  ou  $\text{N}_2$ , permitindo assim a eliminação dos compostos poluentes nitro e azo (LIU; QIAN; JIANG, 2014).

## **2.4 Quitosana como material suporte**

Quitosana (Figura 1.2) é um polissacarídeo derivado da quitina (copolímero de  $\beta$ - (1  $\rightarrow$  4) -D-glucosamina e  $\beta$ - (1  $\rightarrow$  4) -N-acetil-D-glucosamina), sendo encontrada em abundância na natureza, principalmente em carapaças e exoesqueletos de crustáceos. Devido ao caráter básico, atribuído à presença do grupamento amina nas unidades repetidas, e à sua biodegradabilidade, esses dois polímeros vêm despertando bastante interesse de pesquisadores (CANELLA; GARCIA, 2001).



**Figura 1.2.** Estrutura química da quitosana, copolímero linear composto por D-glucosamina (R:H-) e N-acetil-D-glucosamina (R':COCH<sub>3</sub>).

Fonte: (BARBOSA *et al.*, 2017) adaptado.

A quitosana comercial possui, geralmente, grau de desacetilação variando de 70 a 95%, com massa molar na faixa de  $10^4$ - $10^6$  g mol<sup>-1</sup>. Como muitas das propriedades destes polissacarídeos estão intimamente relacionadas a estes dois parâmetros, torna-se imprescindível a determinação dos mesmos (CANELLA; GARCIA, 2001). A quitosana é insolúvel em água, soluções alcalinas e solventes orgânicos devido às ligações de hidrogênio entre suas moléculas. No entanto, é solúvel em soluções ácidas devido à protonação dos seus grupos amina (ARANAZ *et al.*, 2009).

A quitosana tem alta afinidade com íons metálicos. Essa propriedade tem sido usada na síntese de nanocompósitos de metal-quitosana com aplicações potenciais em vários campos, como biomedicina, catálise, eletrônica, ótica não linear entre outros (ARANAZ *et al.*, 2009). Sua diversidade morfológica/estrutural pode ser aumentada exponencialmente pela fácil modificação química da quitosana, permitindo sua otimização para diversas aplicações (SILVA; FIDELES; FOOK, 2015)

WENG *et al.* (2013) estudaram o uso de nanopartículas bimetálicas de Fe/Ni suportadas em quitosana para remover amoxicilina e Cd (II) em solução aquosa. De acordo com esses autores, a quitosana aumentou a estabilidade das nanopartículas de Fe/Ni e reduziu a formação de agregados.

## 2.5 Tecnologias atualmente utilizadas no tratamento de efluentes têxteis

Os efluentes líquidos das indústrias de beneficiamento têxtil são difíceis de serem tratados com sucesso devido à uma série de fatores. Primeiramente, esses efluentes apresentam uma elevada razão DQO/DBO, que varia entorno de 3 a 6, o que dificulta seu tratamento por



lodos ativados. Segundo, os corantes encontrados nos efluentes são originados em diferentes linhas de produção. Portanto, variam significativamente em termos de estrutura molecular, não somente de uma indústria para outra, como também internamente na própria linha de produção de uma determinada planta.

Como a cinética de oxidação pode ser afetada imensamente pela estrutura molecular, a falta de homogeneidade do efluente pode dificultar os tratamentos oxidativos. Além disso, outras substâncias presentes nos efluentes também podem interferir no processo, como eletrólitos que são adicionados no banho de tingimento de forma a melhorar a fixação do corante. Outro parâmetro importante é o pH que geralmente apresenta valores altos, em torno de 11 (NTAMPEGLIOTIS *et al.*, 2006).

Os processos de remediação de efluentes utilizados pela maioria das indústrias estão baseados em um pré-tratamento por sistemas físico-químicos (adsorção, coagulação e/ou precipitação), seguido de um tratamento biológico, principalmente pelo sistema de lodos ativados (PEREIRA; FREIRE, 2005). Entretanto, as tecnologias de tratamento tradicionais têm se mostrado ineficazes para tratar efluentes de corantes têxteis sintéticos. Vale ressaltar que no tratamento físico-químico preliminar os compostos poluentes não são destruídos, pois estes processos somente promovem uma transferência de fase, no caso dos efluentes do meio aquoso para sólido, persistindo o problema do ponto de vista ambiental (PEREIRA; FREIRE, 2005).

O tratamento com lodos ativados é um dos sistemas biológicos de degradação de compostos orgânicos de maior eficiência, sendo o mais empregado pela maioria das indústrias (PEREIRA; FREIRE, 2005). Porém, Shaul *et al.* (1991), em seu trabalho, verificaram que dentre 18 azo corantes estudados, 11 compostos passaram pelo processo de tratamento por lodos ativados sem sofrerem degradação. Consequentemente, estima-se que, globalmente, cerca de 10.000 toneladas de corantes sintéticos entram em ecossistemas aquáticos anualmente (FORGACS; CSERHATI; OROS, 2004), sendo que se conhece muito pouco sobre a dinâmica e os impactos desses corantes nestes ambientes, incluindo informações a respeito dos seus produtos de degradação gerados em transformações biológicas e abióticas da molécula de corante original.

## **2.6 Reatores de leito fluidizado (FBR)**

Os constituintes encontrados nos efluentes líquidos podem ser removidos por meios físicos, químicos e biológicos. Em decorrência disso, os métodos individuais de remoção são usualmente classificados em processos unitários físicos, químicos e biológicos, embora, estes processos ocorram numa variedade de combinações nos sistemas de tratamento. Tais processos são executados em recipientes ou tanques comumente conhecidos como reatores. Os principais tipos de reatores usados no tratamento de efluentes líquidos são Reator em Batelada; Reator Perfeitamente Agitado (CSTR), Reator de Fluxo Pistonado (PFR), Reator de Leito Fixo (PBR) e Reator de Leito Fluidizado (FBR) (METCALF; EDDY, 2014).

Os fatores operacionais que devem ser considerados na seleção do tipo de reator a ser usado no processo de tratamento incluem: a natureza do efluente a ser tratado, a natureza da reação (*i.e.* homogênea ou heterogênea), a cinética da reação que governa o processo, os requerimentos de performance do processo (*e.g.* eficiência e geração de resíduos secundários) e, as condições ambientais locais. Na prática, os custos de construção, operação e manutenção também afetam a escolha do reator (METCALF; EDDY, 2014).

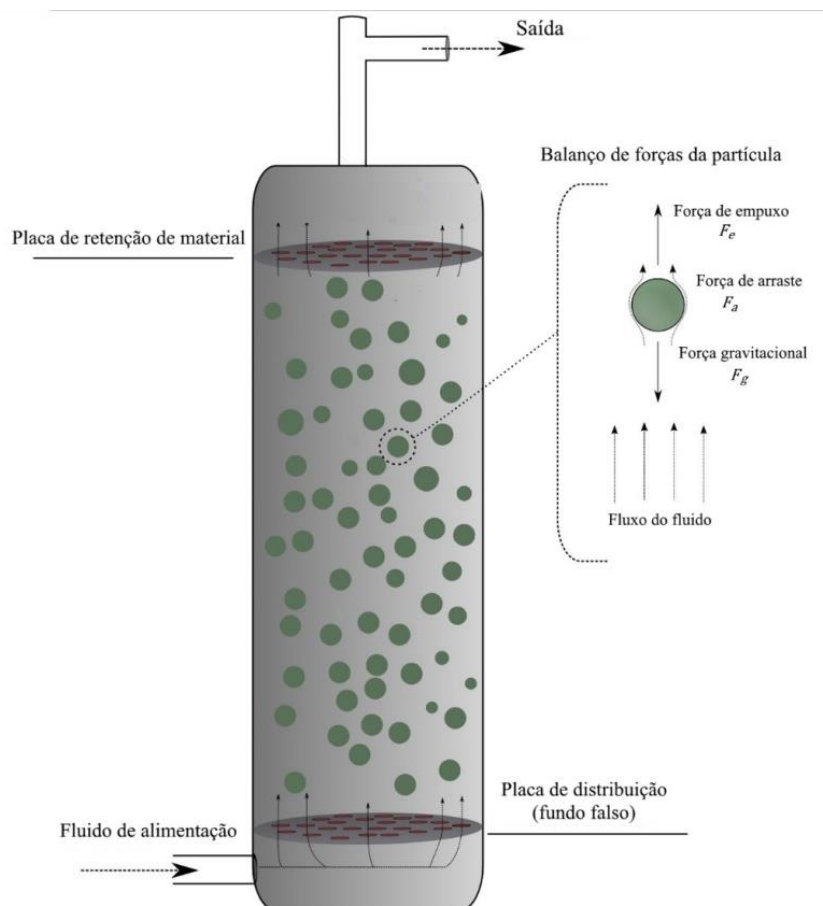
Algumas características fazem do FBR uma tecnologia promissora para o tratamento de efluentes devido à facilidade na mistura das partículas, distribuição uniforme da temperatura e alta taxa de transferência de massa (TISA *et al.*, 2014a). Em decorrência disso, os FBRs têm sido amplamente utilizados no tratamento de efluentes, particularmente em processos biológicos e oxidativos avançados (POA), e alguns estudos recentes têm abordado o seu uso em processos de remoção de poluentes recalcitrantes por adsorção (MOHAMMED *et al.*, 2017).

### **2.6.1 Fenômeno da fluidização**

O conceito básico de fluidização envolve a passagem de um fluido através de um leito estático, composto de partículas sólidas, com uma velocidade superficial alta o bastante para suspê-las, fazendo com que estas se comportem como um fluido. Com o aumento de velocidade superficial, o leito se expande até as partículas se tornarem suspensas, momento no qual as forças de arraste e empuxo contrabalanceiam a força gravitacional (Figura 1.3) (KUNII; LEVENSPIEL, 1991).

Quando a queda de pressão ao longo do leito se iguala ao peso aparente das partículas, o leito é considerado fluidizado e a velocidade superficial particular na qual se observa essa situação é chamada velocidade mínima de fluidização (KHAN *et al.*, 2014). A velocidade superficial mínima de fluidização é um parâmetro de grande importância no comportamento hidrodinâmico de leitos fluidizados. Logo, a sua determinação deve ser rigorosa visto a sua relevância no projeto de equipamentos do processo (HOMEM, 2001).

Os regimes fluidodinâmicos na fluidização dependem das características físicas da fase particulada (distribuição granulométrica, tamanho médio das partículas, forma, massa específica) e da fase fluida (viscosidade dinâmica, massa específica), bem como das condições operacionais da coluna (temperatura e vazão da fase fluida, compactação da fase particulada, altura efetiva e diâmetro) (CREMASCO, 2012).



**Figura 1.3.** Desenho esquemático de um Reator de Leito Fluidizado.

Classicamente, são identificados os seguintes regimes fluidodinâmicos: fluidização homogênea, fluidização borbulhante, fluidização tipo *slug*, fluidização turbulenta e fluidização rápida. A fluidização homogênea é geralmente observada quando o fluido de trabalho é um líquido (CREMASCO, 2012).

## 2.6.2 Determinação da velocidade superficial mínima de fluidização

A velocidade superficial mínima de fluidização pode ser determinada teórica e, ou, experimentalmente. A seguir, será descrito um dos métodos teóricos para calculá-la, contemplando uma revisão das ideias fundamentais que regem o comportamento do leito de partículas. Em seguida, será descrito um procedimento para estimar a velocidade superficial mínima a partir de medidas experimentais, através da chamada curva característica da fluidização.

### 2.6.2.1 Cálculo teórico da velocidade superficial mínima fluidização (homogênea)

Como descrito por Kunii e Levenspiel (1991), a condição de mínima fluidização ocorre quando as forças de arraste ( $F_a$ ) (Eq. 1.1) e empuxo ( $F_e$ ) (Eq. 1.2) contrabalanceiam a força gravitacional ( $F_g$ ) (Eq. 1.3) atuantes sobre as partículas sólidas.

$$F_a = -\Delta P_{mf} A_t \quad (\text{Eq. 1.1})$$

$$F_e = m_{fd} g = \rho_f A_t H_{mf} (1 - \varepsilon_{mf}) g \quad (\text{Eq. 1.2})$$

$$F_g = m_p g = \rho_p A_t H_{mf} (1 - \varepsilon_{mf}) g \quad (\text{Eq. 1.3})$$

Onde,  $P_{mf}$  = pressão piezométrica referente a condição de mínima fluidização [ $M L^{-1} T^{-2}$ ];  $A_t$  = área da seção transversal da coluna [ $L^2$ ];  $m_{fd}$  = massa de fluido deslocada pelas partículas sólidas [ $M$ ];  $g$  = aceleração gravitacional [ $L T^{-2}$ ];  $\rho_f$  = massa específica do fluido de trabalho [ $M L^{-3}$ ];  $H_{mf}$  = altura do leito na condição de mínima fluidização [ $L$ ];  $\varepsilon_{mf}$  = porosidade do leito na condição de mínima fluidização [adimensional];  $m_p$  = massa total de partículas sólidas presentes no leito [ $M$ ];  $\rho_p$  = massa específica das partículas sólidas [ $M L^{-3}$ ].

Nessa condição, a Equação 1.4 deve ser satisfeita.

$$F_g = F_a + F_e \quad (\text{Eq. 1.4})$$

Substituindo as Equações 1.1, 1.2 e 1.3 na Equação 1.4 obtém-se a Equação 1.5.

$$\rho_p A_t H_{mf} (1 - \varepsilon_{mf}) g = -\Delta P_{mf} A_t + \rho_f A_t H_{mf} (1 - \varepsilon_{mf}) g \quad (\text{Eq. 1.5})$$

Rearranjando os termos da Equação 1.5, obtém-se a Equação 1.6.

$$\frac{(-\Delta P_{mf})}{H_{mf}} = g(1 - \varepsilon_{mf})(\rho_p - \rho_f) \quad (\text{Eq. 1.6})$$

Quando um fluido passa por um leito fixo composto por partículas sólidas, com uma velocidade superficial baixa o suficiente a ponto de não as mover, a queda de pressão de pressão ao longo do leito é dada pela *equação de Ergun* (Eq. 1.7) (CREMASCO, 2012).

$$\frac{(-\Delta P_{mf})}{H_{mf}} = 150 \left[ \frac{(1 - \varepsilon_{mf})^2}{\varepsilon_{mf}^3} \right] \frac{\mu}{(\emptyset d_p)^2} q_{mf} + 1,75 \left[ \frac{(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3} \right] \frac{\rho_f}{\emptyset d_p} q_{mf}^2 \quad (\text{Eq. 1.7})$$

Onde,  $\mu$  = viscosidade dinâmica do fluido de trabalho [M L<sup>-1</sup> T<sup>-1</sup>];  $q_{mf}$  = velocidade superficial do fluido na condição mínima de fluidização [L T<sup>-1</sup>];  $\emptyset$  = esfericidade das partículas sólidas [adimensional];  $d_p$  = diâmetro das partículas sólidas [L].

No ponto em que a fluidização é incipiente, o leito pode ser tratado tanto como fixo ou fluidizado, logo, é possível utilizar a *equação de Ergun* (Eq. 1.7) (HOMEM, 2001). Sendo assim, a velocidade superficial referente a condição mínima fluidização pode ser encontrada combinando as Equações 1.6 e 1.7 (Eq.1.8), o que se trata de extrapolação razoável da Equação 1.7 desenvolvida para leitos fixos (KUNII; LEVENSPIEL, 1991).

$$150 \left[ \frac{(1 - \varepsilon_{mf})^2}{\varepsilon_{mf}^3} \right] \frac{\mu}{(\emptyset d_p)^2} q_{mf} + 1,75 \left[ \frac{(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3} \right] \frac{\rho_f}{\emptyset d_p} q_{mf}^2 = g(1 - \varepsilon_{mf})(\rho_p - \rho_f) \quad (\text{Eq.1.8})$$

Segundo Cremasco (2012), tratando-se da condição de fluidização homogênea (meio isotrópico), a Equação 1.8 pode ser adimensionalizada segundo a Equação 1.9.

$$K_1 Re_{pmf} + K_2 Re_{pmf}^2 = Ar \quad (\text{Eq. 1.9})$$

Na qual  $K_1$ ,  $K_2$ , o número de Arquimedes ( $Ar$ ) e o número de Reynolds na condição de mínima fluidização ( $Re_{pmf}$ ) são definidos respectivamente pelas Equações 1.20, 1.21, 1.22 e 1.23.

$$K_1 = \frac{150}{\phi^2} \left[ \frac{(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3} \right] \quad (\text{Eq.1.10})$$

$$K_2 = \frac{1,75}{\phi \varepsilon_{mf}^3} \quad (\text{Eq.1.11})$$

$$Ar = \frac{\rho_f (\rho_p - \rho_f) g d_p^3}{\mu^2} \quad (\text{Eq.1.12})$$

$$Re_{pmf} = \frac{d_p q_{mf} \rho_f}{\mu} \quad (\text{Eq.1.13})$$

Logo, substituindo-se as Equações 1.12 e 1.13 na Equação 1.9, e, rearranjado algebricamente seus termos, obtém-se uma equação de primeiro grau para o cálculo da velocidade superficial referente à condição de mínima fluidização ( $q_{mf}$ ) em função das variáveis  $\rho_f$ ,  $\mu$ ,  $d_p$ ,  $g$ ,  $K_1$  e  $K_2$  (Eq. 1.14).

$$q_{mf} = \frac{\mu}{d_p \rho_f} \left\{ \left[ \left( \frac{K_1}{2K_2} \right)^2 + \frac{1}{K_2} \left( \frac{\rho_f (\rho_p - \rho_f) g d_p^3}{\mu^2} \right) \right]^{\frac{1}{2}} - \frac{K_1}{2K_2} \right\} \quad (\text{Eq. 1.14})$$

Wen e Yu (1966) foram os primeiros a notar que os parâmetros  $K_1$  e  $K_2$  permanecem praticamente constantes para diferentes tipos de partículas numa ampla faixa de condições ( $0,001 < Re < 4000$ ), proporcionando estimativas para  $q_{mf}$  com desvios relativos da ordem de  $\pm 34\%$  (KUNII; LEVENSPIEL, 1991). Desde então, outros pesquisadores têm reportado valores para os parâmetros  $K_1$  e  $K_2$  (Tabela 1.2).

**Tabela 1.2.** Valores para as constantes  $K_1$  e  $K_2$  determinados por diferentes autores

| Referência                     | $K_1/2K_2$ | $1/K_2$ | Observações                                                 |
|--------------------------------|------------|---------|-------------------------------------------------------------|
| Wen e Yu (1966)                | 33,7       | 0,0408  | A partir de dados encontrados na literatura.                |
| Richardson (1971)              | 25,7       | 0,0365  | -                                                           |
| Saxena e Vogel (1977)          | 25,3       | 0,0571  | Material: dolomita, submetida a alta pressão e temperatura. |
| Babu <i>et al.</i> (1978)      | 25,3       | 0,0651  | A partir de dados encontrados na literatura.                |
| Grace (1982)                   | 27,2       | 0,0408  | -                                                           |
| Chitester <i>et al.</i> (1984) | 28,7       | 0,0494  | Materiais: carvão e esfera de vidro; pressão até 64 bar.    |

Fonte: (KUNII; LEVENSPIEL, 1991)

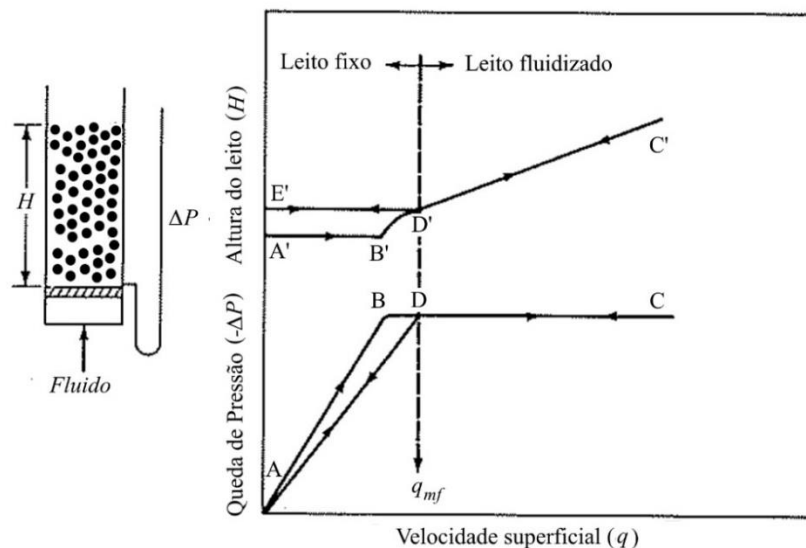
### 2.6.2.2 Determinação empírica da velocidade superficial mínima de fluidização por meio da curva característica da fluidização homogênea

McCabe e Smith (1993) descreveram o comportamento do leito quando se varia a velocidade superficial do fluido por meio da curva característica de fluidização (Figura 1.4). Este tipo de curva é construído correlacionando-se a queda de pressão e, ou, a altura do leito em função da velocidade superficial do fluido de trabalho. Como pode ser visto na Figura 1.4, nas condições referentes aos segmentos **AB** e **A'B'**, a velocidade do fluido não é suficientemente elevada para mover as partículas sólidas, as quais permanecem empacotadas. Nessa situação, a altura do leito ( $H$ ) permanece constante enquanto a queda de pressão ( $-\Delta P$ ) aumenta à medida em que se aumenta a velocidade superficial ( $q$ ).

Ainda na Figura 1.4, pode-se ver que no ponto **B**, a fluidização se inicia, podendo ser observadas pequenas variações no empacotamento do leito e atinge-se a máxima queda de pressão. No segmento **BC** e **B'C'** há o aumento da altura do leito com o aumento da velocidade superficial, enquanto a queda pressão permanece constante. Quando se diminui a velocidade superficial do fluido, a queda de pressão se mantém constante à medida que a altura leito diminui (segmentos **CD** e **C'D'**). No entanto, continuando o decréscimo da velocidade superficial, a altura final do leito pode ser maior do que o valor inicial correspondente ao leito fixo, pois as partículas quando despejadas na coluna tendem a se empacotar mais fortemente do que quando estas se acomodam lentamente a partir do estado fluidizado. Nesse caso, observa-se uma nova curva, correspondente aos segmentos **CDA** e **C'D'E'**. Ao se iniciar a

fluidização do material particulado novamente, a queda de pressão contrabalança o peso aparente do leito em **D** ou **D'**. Portanto, adota-se este ponto de transição entre o leito fixo e fluidizado (ponto de fluidização incipiente) para a determinação da velocidade mínima de fluidização ( $q_{mf}$ ).

A escolha da condição de operação deve ser feita primeiramente de forma empírica, isto é, a partir do levantamento da curva de fluidização. Para a validação dos dados, a obtenção do ponto de mínima fluidização deve ser feita a partir da Equação 1.14. Para a realização desse procedimento, é necessário o conhecimento de todas as dimensões do leito e das propriedades físicas do material particulado (*e.g.* massa específica e diâmetro médio) e do fluido de trabalho (*e.g.* massa específica e viscosidade dinâmica) (HOMEM, 2001).



**Figura 1.4.** Queda de pressão e altura do leito em função da velocidade superficial do fluido.

Fonte: (W. L. MCCABE, J. C. SMITH, 1993) adaptado.

## 2.7. Caracterização dos materiais para aplicação em FBR

### 2.7.1. Determinação do diâmetro da partícula

As características físicas e morfológicas das partículas afetam desde fenômenos moleculares (tais como difusão mássica) que ocorrem no interior e, ou, entre as partículas, até o dimensionamento do reator (seja no aspecto construtivo, como diâmetro e altura útil, seja no



aspecto operacional, como a definição da vazão de operação e a determinação da perda de carga) (CREMASCO, 2012). Portanto, a caracterização do material é a primeira tarefa necessária em processos envolvendo partículas sólidas (YANG, 2003).

A dificuldade prática de se determinar o número de dimensões lineares necessárias para se caracterizar, univocamente, partículas de formato irregular, que são mais comumente encontradas em sistemas particulados, resultou em duas metodologias de atribuição de diâmetros às partículas: diâmetros de esferas equivalentes e diâmetros estatísticos. Assim, em lugar “tamanho de partícula” adota-se “diâmetro de partícula” (PEÇANHA, 2017).

O diâmetro de Sauter, também conhecido como diâmetro volume-superfície, é definido como o diâmetro de uma esfera que possui a mesma razão volume/área superficial externa que uma partícula de interesse (YANG, 2003), ou seja, trata-se de um tipo de diâmetro equivalente (PEÇANHA, 2017). Este diâmetro normalmente é utilizado em estudos relacionados a fenômenos interfaciais (CREMASCO, 2012), nos quais a área superficial específica é de grande importância (FAN; ZHU, 2005).

Um lote de fabricação de partículas apresenta sempre uma distribuição de tamanho, pois sempre ocorrem variações durante sua geração ou produção. Algumas vezes, estas variações são pequenas e as partículas apresentam aproximadamente o mesmo tamanho. Neste caso, a distribuição é estreita. No entanto, frequentemente, as distribuições de tamanho são amplas, ou seja, as partículas variam significativamente de tamanho (MERKUS, 2009).

No caso do FBR, em um leito composto de partículas com mesma densidade, porém tamanhos distintos, é provável que ocorra a segregação das mesmas quando há uma diferença significativa do valor de força de arraste por unidade de peso entre elas. Partículas sujeitas à maiores valores de força de atrito por unidade de peso (partículas menores) tendem a migrar para o topo do leito, enquanto as sujeitas a menores valores de força de atrito por unidade de peso (partículas maiores) tendem a afundar (CHIBA *et al.*, 1980).

Ocasionalmente, a segregação é desejável, como em processos em que se visa a separação de partículas. Porém, na maioria dos leitos fluidizados este não é o caso, pois a segregação pode prejudicar a circulação das partículas, causando padrões de fluidização instáveis que acarretam na redução da transferência de calor e massa (DALEFFE; FERREIRA;

FREIRE, 2008). Adicionalmente, apesar dos estudos reportados na literatura (NODA *et al.*, 1986; FORMISIANI, 1991), não há um critério geral para determinar a velocidade de mínima fluidização de uma mistura de partículas (DALEFFE; FERREIRA; FREIRE, 2008).

O ensaio de peneiramento é a técnica mais comumente utilizada para se determinar a distribuição de tamanho das partículas devido à sua simplicidade (MCGLINCHEY, 2009). Nesta técnica, faz-se passar uma determinada massa de material através de um conjunto de peneiras, pesando-se o material retido em cada peneira, e, a distribuição de tamanhos é expressa usualmente em função da fração mássica de partículas que possui um certo diâmetro (frequência relativa). A distribuição de tamanho de partículas também pode ser representada pela fração mássica que possui um diâmetro menor que um valor de referência (frequência relativa acumulada) (CREMASCO, 2012).

Logo, considerando-se um par adjacente de peneiras  $i$  do conjunto, constituído por uma peneira com abertura  $-D_i$  e outra com abertura  $+D_i$ , sendo  $-D_i > +D_i$  (Figura 1.5), os resultados da análise de peneiramento são usualmente expressos em termos de:

- $x_i$ , fração da massa total de amostra utilizada no ensaio que passa pela peneira com abertura  $-D_i$  e que fica retida na peneira com abertura  $+D_i$  (Equação 1.15);

$$x_i = \frac{m_{+D_i}}{m_t} \quad (\text{Eq.1.15})$$

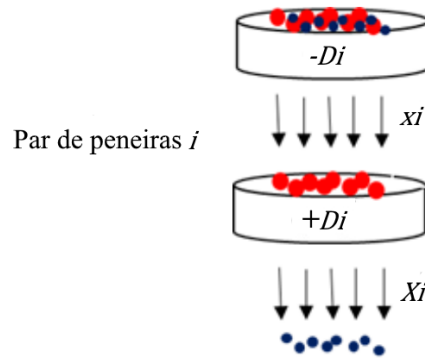
Onde,  $m_{+D_i}$  = massa de partículas retida na peneira com abertura  $+D_i$ ;  $m_t$  = massa total utilizada no ensaio.

- $D_i$ , média das aberturas das peneiras  $-D_i$  e  $+D_i$ , sendo o valor de diâmetro atribuído às partículas que compõem  $x_i$  (Equação 1.16);

$$D_i = \frac{(-D_i) + (+D_i)}{2} \quad (\text{Eq.1.16})$$

- $X_i$ , fração da massa total de amostra utilizada no ensaio que passa pela peneira com abertura  $+D_i$  (Equação 1.17).

$$X_i = \frac{m_t - m_{+D_i}}{m_t} \quad (\text{Eq.1.17})$$



**Figura 1.5.** Diagrama esquemático que representa as frações mássicas da amostra que passam pelas peneiras de abertura  $-D_i$  e  $+D_i$ .

Conhecendo-se a distribuição de frequência relativa de tamanhos de uma determinada amostra é possível calcular seu diâmetro médio de Sauter ( $\bar{d}_{pS}$ ) através da (Equação 1.18) (YANG, 2003).

$$\bar{d}_{pS} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{x_i}{D_i}\right)} \quad (\text{Eq.1.18})$$

Onde:  $n$  = número de pares adjacentes de peneiras utilizados no ensaio.

Qualquer que seja a distribuição de tamanho, torna-se possível descrevê-la por modelos matemáticos que relacionam a frequência relativa acumulada ( $X$ ) com o diâmetro da partícula ( $D$ ) (CREMASCO, 2012). A vantagem do uso destes modelos é que toda distribuição granulométrica do material particulado pode ser expressa em apenas dois parâmetros, os quais podem então ser relacionados ao comportamento das partículas nas condições de aplicação (MERKUS, 2009).

Existem, classicamente, três modelos: o de Gates, Gaudin e Schumann (GGS), o de Rosin, Rammler e Bennet (RRB), e o Log-normal (LN), para os quais foram estabelecidas equações específicas para o cálculo do diâmetro médio de Sauter a partir dos seus parâmetros (Tabela 1.4) (PEÇANHA, 2017).

O modelo RRB foi desenvolvido a partir de estudos da distribuição de tamanhos de carvão mineral pulverizado em moinhos de bolas (PEÇANHA, 2017). Frequentemente, é

aplicável à distribuição de tamanhos amplas de produtos moídos (MERKUS, 2009). O modelo GGS foi desenvolvido a partir de estudos da distribuição de tamanhos de partículas de minérios moídos e, por isso, se ajusta bem a diversos produtos de moagem (PEÇANHA, 2017). O modelo LN originou-se de estudos na área de finanças, tendo sido desenvolvido a partir da função Normal, este representa bem a distribuição de tamanhos de produtos de moagem em geral (PEÇANHA, 2017). A maioria dos sistemas de partículas finas apresentam esta distribuição de tamanho (MCGLINCHEY, 2009). No entanto, para aplicação adequada, algum indicador de qualidade do ajuste do modelo aos dados deve ser fornecido e levado em consideração (MERKUS, 2009).

**Tabela 1.4.** Modelos matemáticos aplicados para descrever distribuições granulométricas

| Modelo | Parâmetros       | Equacionamento                                                                                                                                                                                         | Diâmetro médio de Sauter ( $d_{ps}$ )                                                                                                          |
|--------|------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| GGS    | $D_{100}, m$     | $X = \left(\frac{D}{D_{100}}\right)^m$ (Eq.1.19)                                                                                                                                                       | $\bar{d}_{ps} = D_{100} \left(\frac{m-1}{m}\right)$ (Eq.1.20)<br>(para $m > 1$ )                                                               |
| RRB    | $D_{63,2}, n$    | $X = 1 - \exp\left[-\left(\frac{D}{D_{63,2}}\right)^n\right]$ (Eq.1.21)                                                                                                                                | $\bar{d}_{ps} = \frac{D_{63,2}}{r(1-\frac{1}{n})}$ (Eq.1.22)<br>(para $n > 1$ )<br>$r(r) = \int_0^\infty e^{-\eta} \eta^{r-1} d\eta$ (Eq.1.23) |
| LN     | $D_{50}, \sigma$ | $X = \frac{1}{2}[1 + \operatorname{erf}(z)]$ (Eq.1.24)<br>$z = \frac{\ln(D/D_{50})}{\sqrt{2}(\ln\sigma)}$ (Eq.1.26)<br>$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-t^2) dt$ (Eq.1.27) | $\bar{d}_{ps} = D_{50} \exp\left(-\frac{1}{2} \ln^2 \sigma\right)$ (Eq.1.25)                                                                   |

Onde:  $D_{50}$ ,  $D_{63,2}$  e  $D_{100}$  correspondem à diâmetros de partículas  $D$  tais que  $X$  é igual respectivamente a 50%, 63,2% e 100%;  $m$ ,  $n$  são parâmetros adimensionais sem significado estatístico;  $\sigma$  é um parâmetro adimensional que mede a dispersão dos dados em torno de  $D_{50}$ ;  $e$ ,  $\eta$  e  $t$  são variáveis de integração;  $\operatorname{erf}(z)$  é a função erro de  $z$ , oriunda da distribuição gaussiana de probabilidades; e  $r(r)$  é a função gama de  $r$ , seus valores encontram-se tabelados em manuais de matemática.

Nos ensaios de peneiramento obtém-se valores de  $X_i$  e  $+D_i$ , os quais são atribuídos respectivamente às variáveis  $X$  e  $D$  dos modelos matemáticos. As equações dos modelos podem ser linearizadas, permitindo-se o teste de ajuste dos dados a cada modelo e a estimativa dos seus parâmetros por meio de regressão linear. Geralmente, adota-se o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) como parâmetro de avaliação da qualidade do ajuste (PEÇANHA, 2017).

A linearização das Equações 1.19, 1.21 e 1.26 são dadas respectivamente pelas Equações 1.28, 1.29 e 1.30.

$$\ln(X) = m \ln(D) - m \ln(D_{100}) \quad (\text{Eq.1.28})$$

$$\ln \left[ \ln \left( \frac{1}{1-X} \right) \right] = n \ln(D) - n \ln(D_{63,2}) \quad (\text{Eq.1.29})$$

$$\ln(D) = \sqrt{2} \ln(\sigma)Z + \ln(D_{50}) \quad (\text{Eq.1.30})$$

No entanto, a linearização do modelo LN é bastante trabalhosa, pois para obtenção dos valores  $Z$  é necessário o cálculo de  $\text{erf}^{-1}(2X - 1)$ , que corresponde à função inversa da função erro. Nota-se que se trata da inversa de uma função que envolve uma integral de função exponencial, cuja avaliação requer o uso de métodos numéricos (PEÇANHA, 2017). Diante disso, apresenta-se como alternativa o cálculo de  $Z$  por meio da aproximação polinomial da função inversa de probabilidade integral apresentada por Frare *et al.* (2000), dada pelas Equações 1.31, 1.32, 1.33 e 1.34.

Para  $0 \leq X \leq 0,5$ :

$$t = \sqrt{\ln \left( \frac{1}{X^2} \right)} \quad (\text{Eq.1.31})$$

$$Z = -t + \frac{a + bt + ct^2}{1 + dt + et^2 + ft^3} \quad (\text{Eq.1.32})$$

Para  $0,5 < X \leq 1$

$$t = \sqrt{\ln \left( \frac{1}{1-X^2} \right)} \quad (\text{Eq.1.33})$$

$$Z = t - \frac{a + bt + ct^2}{1 + dt + et^2 + ft^3} \quad (\text{Eq.1.34})$$

No qual  $a, b, c, d, e$  e  $f$  são constantes da aproximação polinomial cujos valores são apresentados na Tabela 1.5.

**Tabela 1.5.** Valores das constantes das Equações 1.32 e 1.33.

| <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | <i>d</i> | <i>e</i> | <i>f</i> |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 2,515517 | 0,802853 | 0,010328 | 1,432788 | 0,189269 | 0,001308 |

## CAPÍTULO 2. SELEÇÃO DO MATERIAL SUPORTE

### 1. Introdução

As nanopartículas à base de ferro, por serem agentes redutores fortes, podem degradar diferentes contaminantes orgânicos e inorgânicos persistentes, tais como compostos organoclorados e nitroaromáticos, metais pesados e corantes orgânicos (LUO *et al.*, 2013). No entanto, existem algumas limitações quanto à sua aplicação, pois elas tendem a se aglomerar, diminuindo sua reatividade e a sua separação da fase líquida tratada faz com que a tecnologia seja economicamente inviável (WANG *et al.*, 2015).

De modo a superar esses inconvenientes, diversos autores têm estudado a estabilização e o suporte das nanopartículas à base de ferro em diferentes materiais orgânicos e inorgânicos, tais como zeólita, carbono poroso, sílica e resinas. Outro método aplicado para melhoria de suas propriedades é incorporação de outro metal às nanopartículas de ferro, como o níquel, que aumenta sua reatividade e as protege contra a passivação (YAN *et al.*, 2013).

Visando a aplicação de nanopartículas à base de Fe e Ni suportadas em reatores químicos tipicamente utilizados para sistemas heterogêneos, surge como alternativa os reatores de leito fluidizado (FBR). Esse tipo de reator possui a vantagens de promover elevadas taxas de transferência de calor e de massa, que resulta na uniformidade de distribuição de concentração e temperatura no mesmo (CREMASCO, 2002).

Para aplicação no FBR é desejável que a fase particulada componente do leito não apresente tamanho muito variado, pois essa característica faz com que ocorra sua segregação ao longo da coluna (CHIBA *et al.*, 1980). Para a determinação da velocidade mínima de fluidização, parâmetro operacional do FBR, é necessário obter um valor diâmetro médio que seja representativo, logo é de interesse conhecer a distribuição de tamanho típica do material e se possível descrevê-la por meio de modelos matemáticos.

Nesse contexto, o objetivo deste capítulo foi suportar nanopartículas de Fe/Ni (NPs Fe/Ni) em diferentes materiais (bentonita, sílica e esferas de quitosana), caracterizar os materiais produzidos, selecionar qual deles possui características mais favoráveis para a aplicação em reatores de leito fluidizado, e, por fim, otimizar o processo de suporte das NPs Fe/Ni no material selecionado.

## 2. Material e Métodos

### 2.1 Padrões e Reagentes

Neste trabalho foram utilizados: sulfato de ferro II heptahidratado (99%, Vetec), nitrato de níquel II hexahidratado (97%, Vetec), borohidreto de sódio (98%, Sigma-Aldrich), álcool etílico absoluto (99,8%, NEON), bentonita (Sigma-Aldrich), hidróxido de sódio (99%, Impex) ácido acético glacial (99,7% ALPHATEC), ácido clorídrico (37%, ALPHATEC) e ácido nítrico (65%, NEON). Todas as soluções foram preparadas usando água Milli-Q (sistema de água ultrapura, Milli-Q® Reference, Millipore, 0,22 $\mu$ m).

### 2.2 Preparo de soluções

A solução de borohidreto de sódio (1,08 mol L<sup>-1</sup>) foi preparada pela adição de 4,113g de NaBH<sub>4</sub> em um béquer de 250 mL, seguido de sua solubilização com 100,00 mL de água Milli-Q. Essa solução foi preparada, em todos os casos, imediatamente antes de sua utilização devido à sua instabilidade.

### 2.3 Deposição das NPs Fe/Ni sobre os materiais suporte

As nanopartículas de Fe/Ni (NPs Fe/Ni) foram depositadas em diferentes materiais suporte, sílica, bentonita e esferas de quitosana. Após a síntese, os materiais foram avaliados quanto a estabilidade física e química. A deposição foi realizada de acordo com a metodologia descrita por Bokare *et al.* (2007) com algumas modificações.

#### 2.3.1 Deposição das NPs Fe/Ni sobre sílica, bentonita e esferas de quitosana

Foram adicionados 9,85 g de sulfato ferroso heptahidratado, 0,996 g de nitrato de níquel hexahidratado e 4,6 g do suporte (sílica ou bentonita ou esferas de quitosana) à 50 mL de uma mistura de etanol-água deionizada (4:1, v/v) em um frasco de Erlenmeyer de 250 mL. O sistema foi vedado com plástico Parafilm ®M e colocado sob agitação orbital por 15 min. Após este tempo, adicionou-se ao sistema 100 mL de uma solução de borohidreto de sódio 1,08 mol L<sup>-1</sup>, a uma vazão aproximada de 0,05-0,10 mL s<sup>-1</sup>. Em seguida, o sistema foi filtrado sob vácuo, utilizando-se um filtro qualitativo, o material retido no filtro foi lavado com água deionizada e



etanol. Finalmente, o material obtido foi seco em um evaporador rotativo à 85 °C e armazenado sob refrigeração ( $-20 \pm 5$  °C) até o momento de aplicação.

### **2.3.2 Otimização da deposição das NPs Fe/Ni sobre esferas quitosana**

A deposição das NPs Fe/Ni sobre esferas de quitosana foi otimizada utilizando-se três metodologias diferentes, denominadas vias A, B e C. O processo de preparo das esferas é descrito no item 2.3.2.1.

#### **2.3.2.1 Preparo das esferas de quitosana**

As esferas de quitosana foram preparadas com algumas adaptações da metodologia de Souza *et al.* (2010). Primeiramente, foi preparada uma solução de quitosana 4% (m/v), pela adição de quitosana em pó (4,0 g) a uma solução de ácido acético 5% (v/v). O sistema foi homogeneizado com o auxílio de um misturador elétrico. As esferas foram obtidas através do gotejamento desta solução, utilizando-se uma seringa (20 mL) acoplada a uma agulha (1,2 mm  $\emptyset$  x 40 mm A), em uma solução de hidróxido de sódio 8% (m/v) posicionada a uma diferença de altura de aproximadamente 10 cm. Nesta etapa, manteve-se agitação constante. Na sequência, o sistema foi mantido em repouso por 16 h. Passado esse intervalo de tempo, as esferas foram lavadas com água destilada até se atingir pH próximo de 7 e depois armazenadas em água destilada até o processo de deposição das NP Fe/Ni.

#### **2.3.2.2 Deposição das NPs Fe/Ni sobre as esferas de quitosana – Via A**

A deposição das NP Fe/Ni sobre as esferas de quitosana pela Via A consiste na metodologia adotada no item 2.3.1.

#### **2.3.2.3 Deposição das NPs Fe/Ni sobre as esferas de quitosana – Via B**

A deposição pela Via B diferencia-se da Via A somente quanto a etapa de separação física das NPs Fe/Ni suportadas em esferas de quitosana da fase líquida, neste caso, foi realizada pela retenção do material em uma peneira (1 mm de abertura).

### **2.3.2.4 Deposição das NPs Fe/Ni sobre as esferas de quitosana – Via C**

Na via C, as esferas de quitosana foram previamente secas em estufa a  $80 \pm 10$  °C por 6 h. Na sequência, 1,1065 g dessas esferas foram adicionadas à 50 mL de uma solução aquosa contendo 0,3918 g de sulfato de ferro II heptahidratado e 0,0377 g de nitrato de níquel hexahidratado. O sistema foi mantido em condições inertes, borbulhando-se N<sub>2</sub> (gás inerte) durante 10 min, o qual foi vedado com plástico Parafilm ® M. Dois orifícios foram feitos, para entrada de N<sub>2</sub> e saída de gás. Após esse tempo, o sistema foi vedado novamente com plástico Parafilm ® M e submetido a agitação orbital por 80 min para adsorção dos metais (Fe e Ni). Posteriormente, as esferas foram recolhidas em uma peneira (abertura de 1 mm), lavadas com água deionizada e transferidas para um frasco de Erlenmeyer contendo 30 mL de uma solução de borohidreto de sódio 1,08 mol L<sup>-1</sup>. Novamente, o sistema foi submetido a borbulhamento de N<sub>2</sub> por 10 min, vedado e submetido a agitação orbital por 20 min. Após a etapa de redução dos metais, as esferas foram retidas em uma peneira (abertura de 1 mm) e lavadas com água deionizada e etanol. Assim como nas demais metodologias, as esferas foram secas em um evaporador rotativo à 85 °C e armazenadas sob refrigeração ( $-20 \pm 5$  °C).

## **2.4. Caracterização física dos materiais**

Para se justificar a escolha do suporte, foi realizada a caracterização física dos materiais (sílica, bentonita e esferas de quitosana) antes e após a deposição das NPs Fe/Ni por Microscopia Óptica e Análise Granulométrica por Peneiramento, como descrito a seguir.

### **2.4.1 Microscopia Óptica**

Para a obtenção das imagens dos materiais sem e com suporte de ferro e níquel, utilizou-se um microscópio óptico estéreo Greenough Leica S6 D operado com uma câmera digital Leica DFC295, as imagens geradas foram tratadas utilizando-se o software Leica Application Suite.

### **2.4.2 Ensaios Granulométricos por Peneiramento**

A determinação da distribuição de tamanho dos materiais suportados foi realizada por ensaios granulométricos por peneiramento, segundo Cremasco (2012). Para isso, utilizou-se

um conjunto de peneiras com aberturas variáveis, escolhidas de acordo com o material a ser analisado, e um agitador de peneiras eletromagnético para análises granulométricas BERTEL série 10-11, empregando-se o nível de agitação 8 e o tempo de ensaio de 10 min.

De modo a se determinar a fração mássica retida em cada peneira, mediu-se a massa de material ( $m_t$ ) utilizada em cada ensaio antes da realização dos mesmos; assim como a massa de cada peneira antes e após os ensaios, e, considerou-se a diferença entre os valores como sendo a massa de material retida nas mesmas ( $m_{+D_i}$ ). A partir dos valores de  $m_t$  e  $m_{+D_i}$ , calculou-se  $x_i$  e  $X_i$  pelas Equações 1.15 e 1.17 respectivamente. Os valores de  $D_i$  foram obtidos pela Equação 1.16 conhecendo-se valores de abertura das peneiras  $-D_i$  e  $+D_i$ .

Para descrever a distribuição de tamanho das partículas amostradas, foram aplicados os modelos matemáticos GGS, RRB e LN (Tabela 1.4, página 23, Capítulo 1). Logo, para obtenção de uma estimativa inicial dos seus parâmetros foram utilizadas as Equações 1.28, 1.29 e 1.30, atribuindo-se os valores de  $X_i$  e  $+D_i$  obtidos nos ensaios às variáveis  $X$  e  $D$  respectivamente. No caso particular do modelo LN, para a obtenção dos valores de  $Z$  utilizados na Equação 1.30, empregou-se a aproximação linear apresentada por Frare *et al.* (2000), dada pelas Equações 1.31, 1.32, 1.33 e 1.34, utilizando-se os valores das constantes apresentados na Tabela 1.5.

As estimativas obtidas para os parâmetros no passo anterior foram utilizadas como valores iniciais para ajuste dos modelos não lineares. Os modelos foram ajustados por meio do Método dos Mínimos Quadrados Ordinários com o processo iterativo de *Levenberg-Marquardt* (*L-M*), utilizando-se o software *OriginPro 8.5*. A qualidade do ajuste dos dados aos modelos foi avaliada por meio do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) ajustado.

Para os materiais em que houve ajuste satisfatório dos dados a algum dos modelos, calculou-se o diâmetro médio de Sauter ( $\bar{d}_{pS}$ ) por meio de suas equações específicas (Eq.1.20, Eq.1.22 e Eq.1.25), caso contrário, utilizou-se a Equação 1.18.

### **2.4.3 Caracterização físico-química das EQ-Fe/Ni**

Além da Microscopia Óptica, descrita no item 2.4.1, a caracterização físico-química das EQ-Fe/Ni obtidas através das sínteses vias A, B e C foi realizada por medições de tamanho

e massa e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), como detalhado nos itens 2.4.4 e 2.4.5. A caracterização química foi realizada por Espectrofotometria de Absorção Atômica.

### **2.4.3.1 Espectrofotometria de Absorção Atômica**

O teor de ferro e níquel presente nas esferas de quitosana com e sem suporte (Vias A, B e C) foi determinado por Espectrofotometria de Absorção Atômica com chama utilizando-se o equipamento Agilent Technologies 240 FS AA. Foram construídas curvas de analíticas para Fe, na faixa de concentração entre 2,5 e 15,0 mg L<sup>-1</sup>, e outra para Ni, na faixa de concentração entre 2,5 e 12 mg L<sup>-1</sup>.

No preparo das amostras, as esferas de quitosana sem suporte (EQ) e com suporte das NPs Fe/Ni (EQ-Fe/Ni), obtidas pelas três vias (A, B e C), foram digeridas em meio ácido e a solução resultante foi diluída. No procedimento, o material ( $\approx 50$  mg) foi pesado em um frasco de Erlenmeyer de 25 mL, ao qual foram adicionados 25 mL de água deionizada, 2 mL de ácido nítrico concentrado e 4 mL de ácido clorídrico concentrado. A mistura resultante foi levada à fervura em chapa aquecedora a 300 °C até que seu volume fosse reduzido a 10 mL. Após resfriamento, transferiu-se 1 mL desta solução para um balão volumétrico de 50 mL, ao qual foram adicionados 0,5 mL de ácido nítrico concentrado e água deionizada para aferir o seu volume. Finalmente, as amostras contidas nos balões foram analisadas pelo equipamento.

A partir do valor de concentração do elemento na solução, determinou-se a massa do elemento na amostra digerida, considerando-se os efeitos de diluição. O teor do elemento foi calculado pela razão entre a massa do elemento determinada para amostra e a massa total de amostra digerida no experimento.

### **2.4.4 Medições de tamanho e massa das EQ-Fe/Ni**

A medição do tamanho das EQ-Fe/Ni foi realizada com o auxílio de um paquímetro. Devido ao formato irregular das esferas, foram medidas duas dimensões características do material, a menor (largura) e a maior (comprimento), além de sua massa. Foram amostradas aleatoriamente 25 EQ-Fe/Ni provenientes de cada um dos lotes de síntese para as análises.

### **2.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Para a obtenção das imagens das EQ utilizou-se um Microscópio Eletrônico de Varredura Hitachi TM3000. As amostras foram previamente secas em estufa à 85°C por 45 minutos e fixadas em *stubs* recobertos com uma camada de carbono (20-30 nm) utilizando-se uma pinça. A tensão de aceleração de elétrons do equipamento foi selecionada de modo automático.

### **2.4.6 Caracterização da estabilidade física das EQ-Fe/Ni**

Uma estimativa da quantidade de lodo gerado no processo foi realizada. Os materiais provenientes das diferentes metodologias de deposição das EQ-Fe/Ni (Vias A, B e C) foram testados sob condição de aplicação (agitação constante em meio aquoso).

#### **2.4.6.1. Determinação da massa de lodo gerada a partir das EQ-Fe/Ni obtidas pelas Vias A, B e C**

Para determinação da massa de lodo gerada no processo, 1 g de EQ-Fe/Ni foi adicionado a um frasco de Erlenmeyer de 25 mL contendo 20 mL de água deionizada, mantido sob agitação orbital por 1 h. Após esse tempo, as esferas foram separadas com auxílio de uma peneira. Filtrou-se o sistema, utilizando-se um filtro qualitativo. A massa do filtro, antes e depois da filtração (após secagem), foi medida. A diferença de massa registrada foi atribuída à quantidade de Fe e Ni presente na forma de sólidos suspensos, lixiviada durante o processo.

#### **2.4.6.2. Determinação do teor de Fe e Ni lixiviados em água pelas EQ-Fe/Ni obtidas pelas Vias A, B e C**

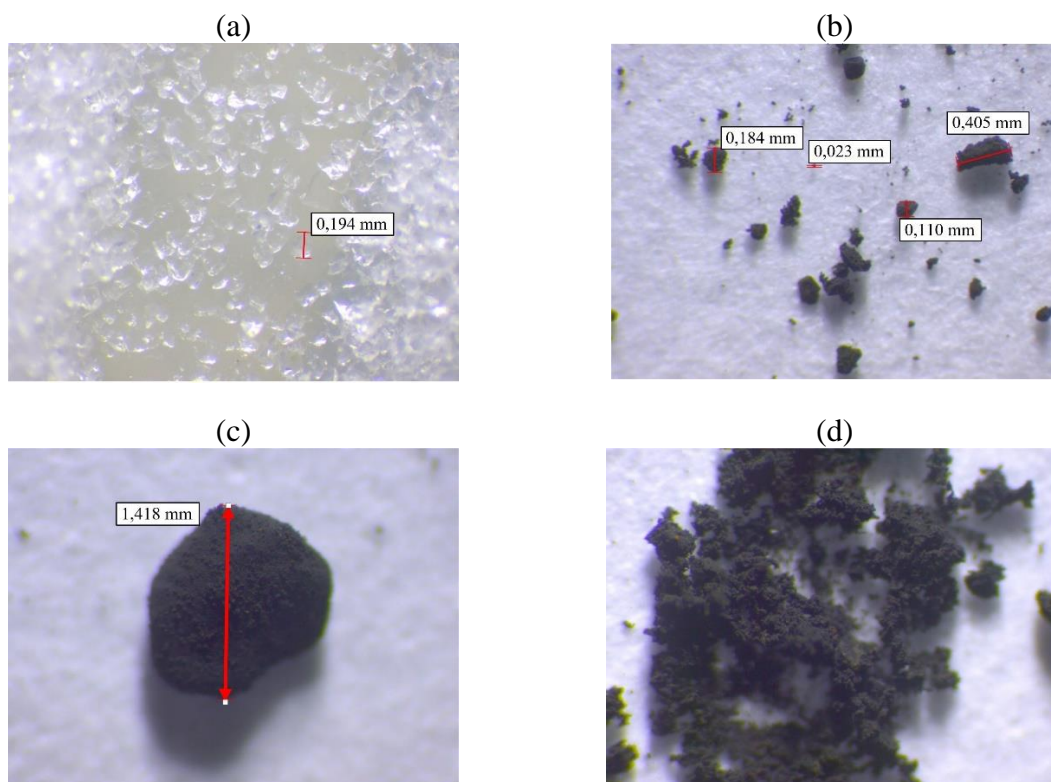
O filtrado, obtido no item 2.4.6.1, foi transferido para um balão (de 250 mL para a Via A e 100 mL para as Vias B e C) que teve seu volume aferido com água destilada. A solução resultante foi analisada por Espectrofotometria de Absorção Atômica, na qual se determinou a massa de Fe e Ni, presente na forma de sólidos dissolvidos, lixiviada no processo.

### 3. Resultados e discussão

#### 3.1 Microscopia óptica

##### 3.1.1 NPs Fe/Ni suportadas em sílica

A primeira etapa de análise para seleção do material suporte para deposição das NPs Fe/Ni consistiu na análise de imagem por Microscopia Óptica. A Figura 2.1 mostra as micrografias da sílica sem suporte (Figura 2.1a) e com suporte de ferro e níquel (Figura 2.1b).



**Figura 2.1.** (a) Cristais de sílica sem suporte (b) Nanopartículas de Fe/Ni suportadas em sílica (c) Destaque para um dos materiais obtidos (d) Fragmentação do material demonstrado em (c).

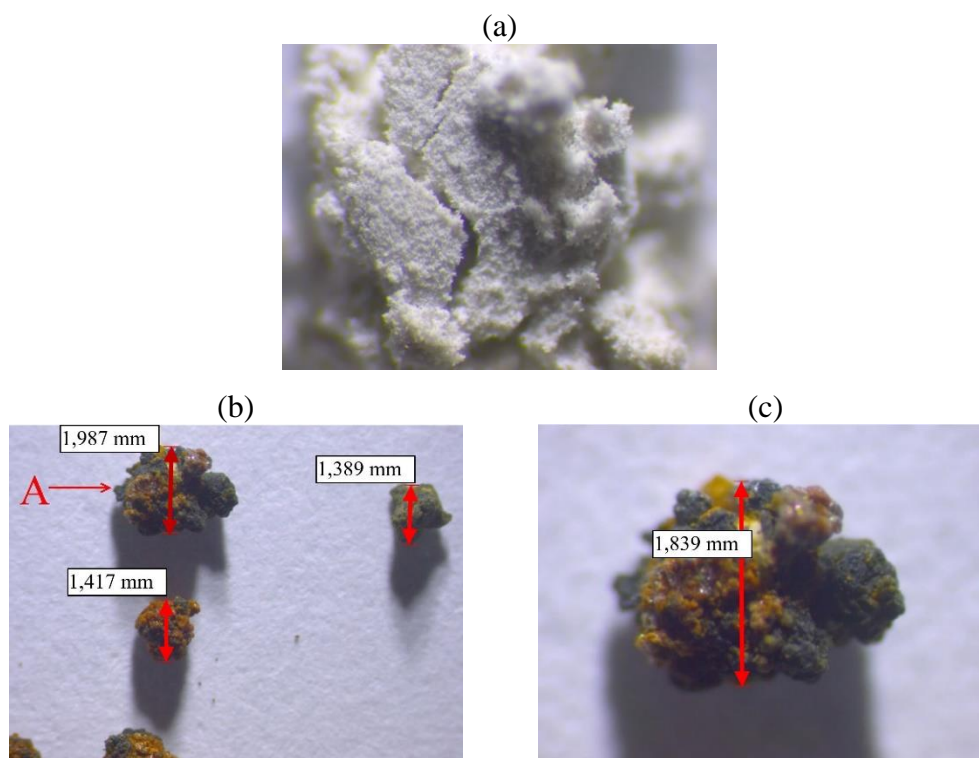
Observa-se na Figura 2.1a que os cristais de sílica apresentam dimensões em torno de 0,2 mm, como a destacada. Após o processo de síntese/suporte, observa-se a presença de partículas de morfologia regular e dimensões variadas, entre 0,01 e 0,5 mm (Figura 2.1b). No entanto, foram encontradas algumas partículas significativamente maiores do que os cristais de

sílica, como a apresentada na Figura 2.1c, sugerindo que houve um ponto de nucleação e crescimento de partícula.

Essas partículas maiores apresentaram baixa resistência mecânica, sendo facilmente fragmentadas em aglomerados de partículas menores. Para demonstrar esse fenômeno observado, o material mostrado na Figura 2.1c foi levemente pressionado com uma espátula. O material resultante pode ser visualizado na Figura 2.1d. Neste experimento não foi possível distinguir e individualizar nenhum cristal de sílica. Dessa forma, pode-se concluir que essas partículas maiores foram geradas pela aglomeração das nanopartículas bimetálicas, comportamento característico reportado na literatura, sem que houvesse de fato o suporte na sílica.

### 3.1.2 NPs Fe/Ni suportadas em bentonita

Pode-se observar na micrografia da bentonita sem suporte (Figura 2.2a) que esse material possui uma granulometria bem fina, sendo difícil individualizar um único grão com o equipamento utilizado.

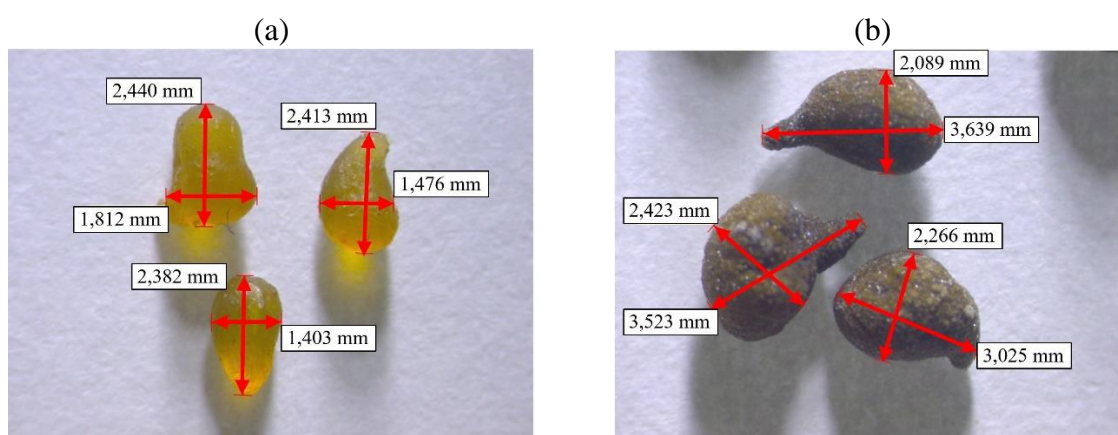


**Figura 2.2.** (a) Bentonita sem suporte (b) Nanopartículas de Fe/Ni suportadas em bentonita (c) Destaque para um dos materiais obtidos “A”.

O material suportado, por sua vez, apresenta uma morfologia irregular quando comparado às NPs Fe/Ni suportadas em sílica (Figura 2.1b). Esse formato irregular pode ser decorrente da aglomeração de NPs Fe/Ni e bentonita. Observa-se, ainda, que esse material apresenta tamanho variado, sendo possível observar partículas com dimensões menores que 2 mm. A Figura 2.2c apresenta uma ampliação da partícula **A** destacada na Figura 2.2b podendo ser observadas partes oxidadas e não oxidadas. Vale ressaltar que tais materiais apresentaram baixa estabilidade química quando expostos ao ar atmosférico.

### 3.1.3 NPs Fe/Ni suportadas em quitosana

As micrografias das esferas de quitosana sem material suportado (EQ) e suportadas com nanopartículas de ferro e níquel (EQ-Fe/Ni) são apresentadas nas Figuras 2.3a e 2.3b, respectivamente. Pode-se observar na Figura 2.3b que as EQ-Fe/Ni's apresentam aspecto opaco e coloração mais escura em relação às EQ, além de tamanhos ligeiramente maiores, que podem ser atribuídos à camada metálica depositada na superfície do material no processo de suporte. Pequenas regiões com coloração mais esverdeada também podem ser observadas nas EQ-Fe/Ni's devido à baixa estabilidade do material quando em contato com o ar atmosférico. Este material apresentou maior resistência mecânica em relação aos outros materiais.



**Figura 2.3.** (a) Esferas de quitosana sem suporte (b) Nanopartículas de Fe/Ni suportadas em esferas de quitosana.



### 3.2 Ensaios granulométricos por peneiramento

A segunda etapa para seleção do material suporte para deposição das NPs Fe/Ni consistiu na avaliação da sua granulometria. Os resultados, para os diferentes materiais são mostrados a seguir.

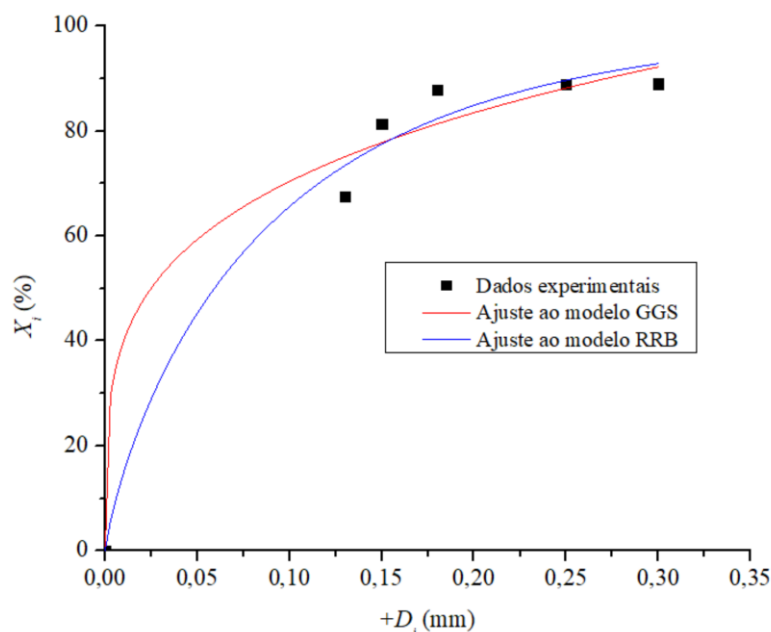
#### 3.2.1 Granulometria das NPs Fe/Ni suportadas em sílica

A Tabela 2.1 apresenta os resultados de peneiramento das NPs Fe/Ni suportadas em sílica. A partir desses dados, foi possível construir o gráfico de distribuição relativa acumulada de frequência de tamanho das NPs Fe/Ni suportadas em sílica (Figura 2.4), no qual foram traçadas as curvas de ajuste dos dados aos modelos testados. Destaca-se que não foi possível traçar a curva de ajuste para o modelo LN pois os cálculos iterativos não convergiram. Observa-se que a maior parcela das partículas (67,57%) passa pela peneira com menor abertura (0,125 mm) e fica retida no fundo. Portanto, possuem predominantemente granulometria fina. No entanto, partículas com dimensões maiores estão presentes. 11,01% do total apresentaram dimensões entre 0,30 mm e 0,36 mm, sendo uma das faixas com maior retenção de material. Provavelmente, grande parte das nanopartículas de Fe e Ni não foram suportadas efetivamente na sílica, como foi levantado anteriormente.

**Tabela 2.1.** Análise granulométrica das NPs Fe/Ni suportadas em sílica

| <i>Par de peneiras i</i> | $x_i$ (%) | $X_i$ (%) | $-D_i$ (mm) | $+D_i$ (mm) | $D_i$ (mm) |
|--------------------------|-----------|-----------|-------------|-------------|------------|
| 1                        | 11,01     | 88,99     | 0,36        | 0,30        | 0,33       |
| 2                        | 0,15      | 88,84     | 0,30        | 0,25        | 0,28       |
| 3                        | 1,06      | 87,78     | 0,25        | 0,18        | 0,22       |
| 4                        | 6,48      | 81,30     | 0,18        | 0,15        | 0,17       |
| 5                        | 13,73     | 67,57     | 0,15        | 0,13        | 0,14       |
| 6                        | 67,57     | 0,00      | 0,13        | 0,00        | 0,06       |

$x_i$ : parcela da massa total do material que passa pela peneira de diâmetro  $-D_i$  e que fica retida na peneira de diâmetro  $+D_i$ ;  $X_i$ : parcela da massa total do material que passa pela peneira com diâmetro  $+D_i$ ;  $D_i$ : média do diâmetro das peneiras  $-D_i$  e  $+D_i$ .



**Figura 2.4.** Distribuição relativa acumulada de frequência de tamanho das NPs Fe/Ni suportadas em sílica

Os modelos GGS e RRB apresentaram ajustes razoáveis aos dados (Tabela 2.2). No entanto, como os valores calculados para seus parâmetros,  $m$  e  $n$  respectivamente, apresentam valores menores que 1, não foi possível a utilização de suas equações específicas para o cálculo do diâmetro médio de Sauter ( $\bar{d}_{pS}$ ) (Eq. 1.20 e Eq.1.22). Além disso, a distribuição de frequência não se concentrou em uma faixa de diâmetro específica. Dessa forma, não foi possível a determinar um valor de diâmetro médio de Sauter ( $\bar{d}_{pS}$ ) representativo do conjunto amostral.

**Tabela 2.2.** Resultados do ajuste dos dados obtidos no ensaio granulométrico com o material proveniente do suporte de Fe e Ni em sílica aos modelos matemáticos testados.

| Modelo                  | GGS     | RRB     | LN |
|-------------------------|---------|---------|----|
| R <sup>2</sup> ajustado | 0,97489 | 0,98054 | -  |

### 3.2.2 Granulometria das NPs Fe/Ni suportadas em bentonita

Os resultados de peneiramento das NPs Fe/Ni suportadas em bentonita podem ser visualizados na Tabela 2.3.

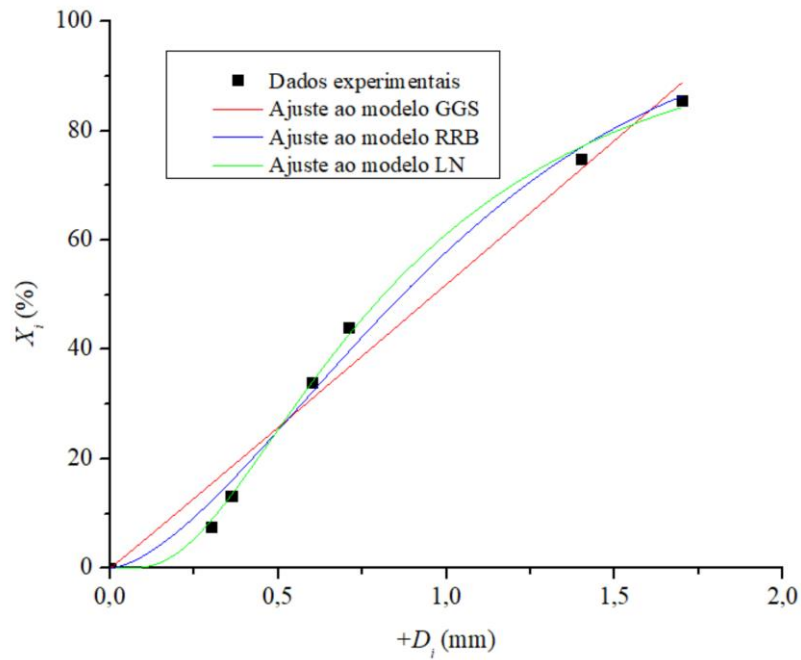
**Tabela 2.3.** Análise granulométrica das NPs Fe/Ni suportadas em bentonita

| <i>Par de peneiras i</i> | $x_i$ (%) | $X_i$ (%) | $-D_i$ (mm) | $+D_i$ (mm) | $D_i$ (mm) |
|--------------------------|-----------|-----------|-------------|-------------|------------|
| 1                        | 14,45     | 85,55     | 2,00        | 1,70        | 1,85       |
| 2                        | 10,64     | 74,91     | 1,70        | 1,40        | 1,55       |
| 3                        | 30,87     | 44,05     | 1,40        | 0,71        | 1,06       |
| 4                        | 10,06     | 33,99     | 0,71        | 0,60        | 0,66       |
| 5                        | 20,81     | 13,18     | 0,60        | 0,36        | 0,48       |
| 6                        | 5,55      | 7,63      | 0,36        | 0,30        | 0,33       |
| 7                        | 7,63      | 0,00      | 0,30        | 0,00        | 0,15       |

$x_i$ : parcela da massa total do material que passa pela peneira de diâmetro  $-D_i$  e que fica retida na peneira de diâmetro  $+D_i$ ;  $X_i$ : parcela da massa total do material que passa pela peneira com diâmetro  $+D_i$ ;  $D_i$ : média do diâmetro das peneiras  $+D_i$  e  $-D_i$ .

A partir dos dados da Tabela 2.3 foi possível construir o gráfico de distribuição relativa acumulada de frequência de tamanho das NPs Fe/Ni suportadas em bentonita (Figura 2.5). Observa-se pelos resultados que este material apresenta tamanho bem variado. A faixa de diâmetro em que se reteve a maior parte de material (de 0,71 mm a 1,40 mm) corresponde a apenas 30,87 % do total, enquanto a faixa que se reteve a menor parcela (de 0,30 a 0,36 mm) corresponde à 5,55 % do total.

O modelo testado que melhor descreveu a distribuição granulométrica do material foi o LN, cujo coeficiente de determinação ajustado foi  $R^2 = 0,999$  (Tabela 2.4). Os valores obtidos para os parâmetros do modelo foram  $\sigma = 2,08$  e  $D_{50} = 1,81$ .



**Figura 2.5.** Distribuição relativa acumulada de frequência de tamanho das NPs Fe/Ni suportadas em bentonita

**Tabela 2.4.** Resultados do ajuste dos dados obtidos no ensaio granulométrico com partículas de bentonita suportadas com Fe e Ni aos modelos matemáticos testados.

| Modelo                  | GGS     | RRB     | LN      |
|-------------------------|---------|---------|---------|
| R <sup>2</sup> ajustado | 0,97023 | 0,98982 | 0,99831 |

Logo, utilizou-se a equação referente ao modelo LN (Eq.1.25) para o cálculo do diâmetro médio de Sauter ( $\bar{d}_{ps}$ ), o qual foi igual a 0,62 mm.

### 3.2.3 Granulometria das NPs Fe/Ni suportadas em esferas de quitosana

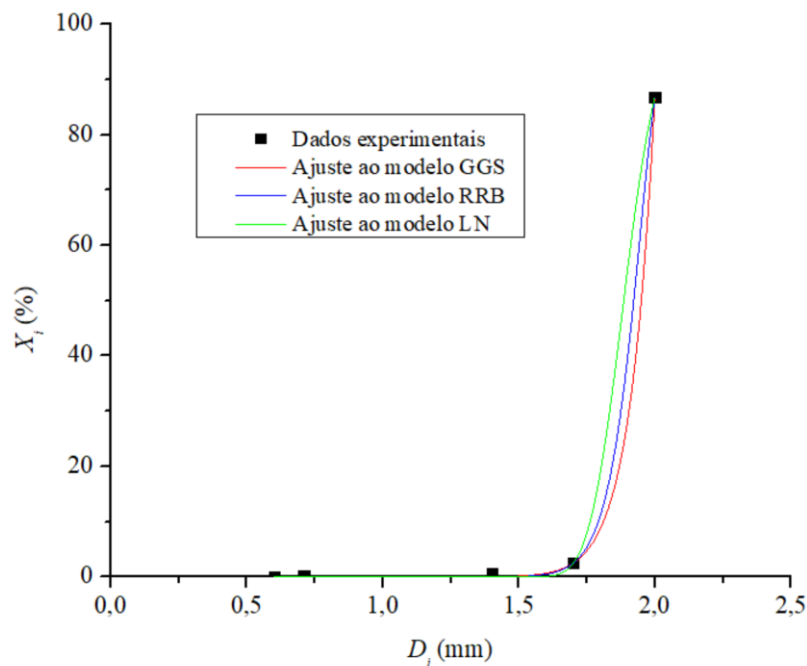
A Tabela 2.5 apresenta os resultados de peneiramento das NPs Fe/Ni suportadas em esferas de quitosana. A partir dos dados da Tabela 2.5 foi possível construir o gráfico de distribuição de distribuição cumulativa das NPs Fe/Ni suportadas em esferas de quitosana (Figura 2.6). Pode-se observar que 84,33% do material analisado apresentou dimensões entre 1,7 mm e 2 mm, demonstrando que sua distribuição granulométrica é concentrada numa faixa estreita. Também pode ser observado que 97,49% do material apresenta dimensões acima de

1,7 mm como observado no do gráfico de distribuição cumulativa das NPs Fe/Ni suportadas em esferas de quitosana (Figura 2.6).

**Tabela 2.5.** Análise granulométrica das NPs Fe/Ni suportadas em esferas de quitosana

| <i>Par de peneiras i</i> | $x_i$ (%) | $X_i$ (%) | $-D_i$ (mm) | $+D_i$ (mm) | $D_i$ (mm) |
|--------------------------|-----------|-----------|-------------|-------------|------------|
| 1                        | 13,17     | 86,84     | 2,36        | 2,00        | 2,18       |
| 2                        | 84,33     | 2,51      | 2,00        | 1,70        | 1,85       |
| 3                        | 1,88      | 0,63      | 1,70        | 1,40        | 1,55       |
| 4                        | 0,32      | 0,31      | 1,40        | 0,71        | 1,06       |
| 5                        | 0,31      | 0,00      | 0,71        | 0,60        | 0,66       |

$x_i$ : parcela da massa total do material que passa pela peneira de diâmetro  $-D_i$  e que fica retida na peneira de diâmetro  $+D_i$ ;  $X_i$ : parcela da massa total do material que passa pela peneira com diâmetro  $+D_i$ ;  $D_i$ : média do diâmetro das peneiras  $+D_i$  e  $-D_i$ .



**Figura 2.6.** Distribuição relativa acumulada de frequência de tamanho das NPs Fe/Ni suportadas em esferas de quitosana.

Todos modelos testados se ajustaram bem aos dados experimentais (Tabela 2.6), no entanto, o GGS apresentou o maior valor de  $R^2$  ajustado (0,9999). Portanto, a Equação 1.20, referente a este modelo, foi utilizada para o cálculo do diâmetro médio de Sauter ( $\bar{d}_{pS}$ ), o qual

foi igual a 1,92 mm. Os valores obtidos para os parâmetros para o modelo foram  $m = 21,76$  e  $D_{100} = 2,01$ .

**Tabela 2.6.** Resultados do ajuste dos dados obtidos no ensaio granulométrico com as NPs Fe/Ni suportadas em esferas de quitosana aos modelos matemáticos testados

| Modelo                        | GGS    | RRB     | LN      |
|-------------------------------|--------|---------|---------|
| <b>R<sup>2</sup> ajustado</b> | 0,9999 | 0,99989 | 0,99989 |

### 3.3 Seleção do material suporte para deposição das NPs Fe/Ni

Pela análise microscópica, concluiu-se que o suporte das NPs Fe/Ni nos cristais de sílica não foi satisfatório devido à formação de um aglomerado de NPs de baixa estabilidade mecânica. Além disso, não foi possível obter um valor de diâmetro médio de Sauter representativo para o conjunto amostral e a distribuição de tamanho do material não se concentrou em uma faixa específica de diâmetro, o que dificultaria a modelagem matemática de sua fluidização no reator.

Para a bentonita, foi possível verificar pela análise microscópica que houve o suporte satisfatório das NPs Fe/Ni e que foram gerados materiais com dimensões viáveis de serem trabalhadas no reator FBR (>1 mm). Porém, esse material apresentou uma distribuição de tamanho ampla. Em condições de aplicação no FBR, isto não seria desejável, uma vez que poderia resultar na segregação do material ao logo do leito, prejudicando a sua circulação.

Em relação às esferas de quitosana, foi possível verificar que, além de um suporte satisfatório das NPs Fe/Ni, houve uma distribuição do material concentrada em uma faixa estreita, o que é de interesse. Além disso, o material apresentou dimensões viáveis de serem trabalhadas no FBR, o que justifica sua escolha para aplicação nos estudos de degradação. Diante disso, foram feitas melhorias no procedimento de deposição das NPs Fe/Ni, como descrito no item 2.3.2, pág. 27, a fim de se obter um material que apresentasse elevadas estabilidades química e mecânica, com geração mínima de lodo no processo. Os resultados são mostrados no próximo item.

### 3.3 Caracterização física e química dos EQ-NPs Fe/Ni obtidas pelas Vias A, B e C

#### 3.3.1 Medições de tamanho e massa

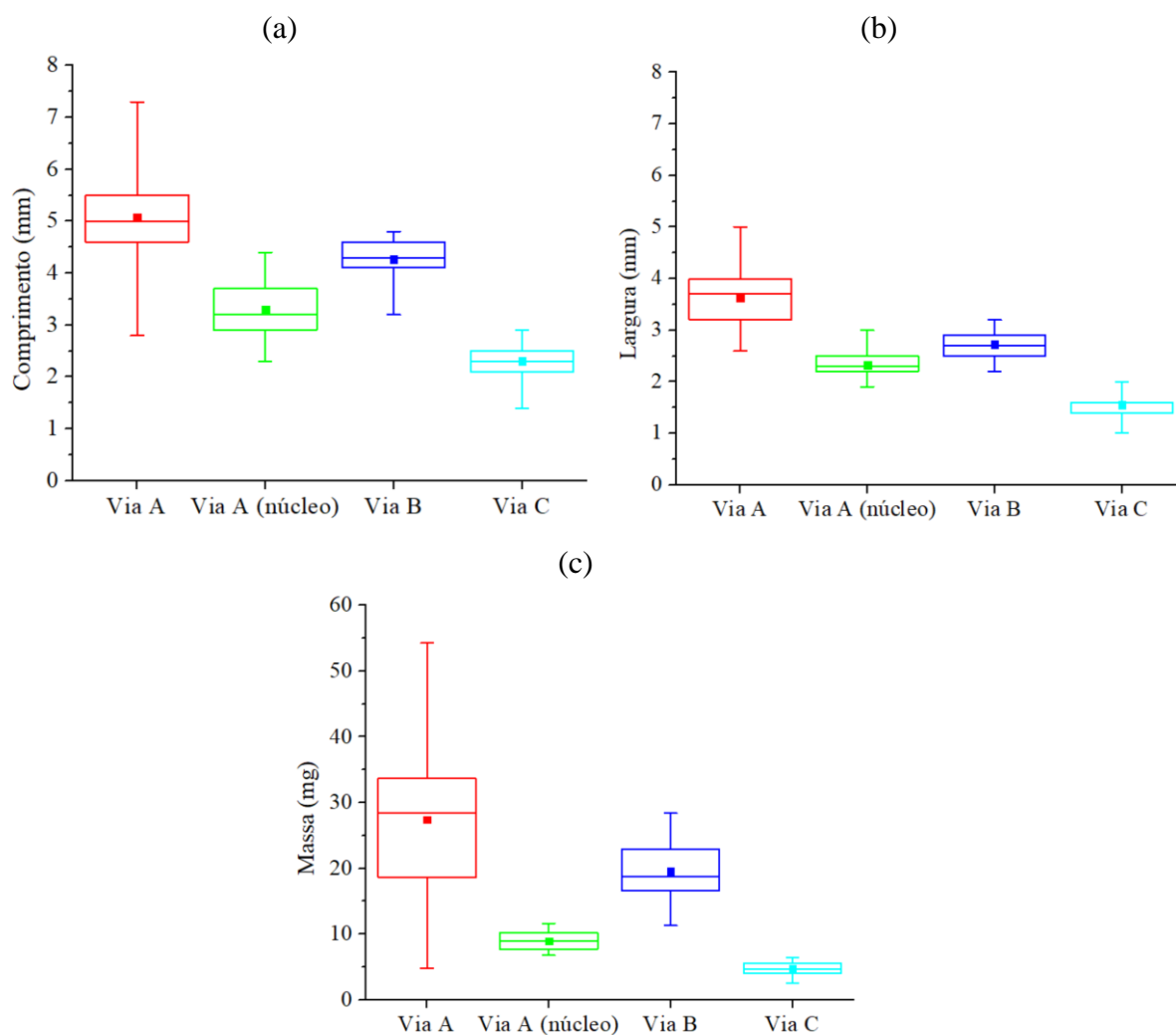
As três vias (A, B e C) para obtenção das EQ-NPs Fe/Ni possibilitou a obtenção de três materiais com características físicas perceptíveis a olho nu. Nesse sentido, a primeira etapa de caracterização consistiu na determinação do tamanho e massa de cada material. Os resultados das medições do comprimento ( $c$ ), largura ( $l$ ) e massa dos diferentes materiais são apresentados na forma de diagrama de caixa (Figura 2.7), no qual os traços superior e inferior representam, respectivamente, os maiores e menores valores encontrados no conjunto de dados. Os traços inferior, central e superior da caixa representam, respectivamente, o primeiro quartil, a mediana e o terceiro quartil. O ponto corresponde à média.

Nota-se pela Figura 2.7 que as EQ-Fe/Ni provenientes da Via A apresentaram maior valor médio de massa (27,4 mg) em relação às provenientes da Via B (19,6 mg) e Via C (4,7 mg), assim como maior variabilidade de massa, com esferas pesando de 4,8 a 54,3 mg. Após a remoção manual da camada externa formada pelas nanopartículas de Fe/Ni da Via A, observa-se uma redução significativa da massa média das mesmas (8,9 mg), demonstrando que grande parte de sua massa corresponde à esta camada. O núcleo do material da Via A, por sua vez, apresentou baixa variabilidade de massa entre seus componentes, com esferas pesando de 6,9 a 11,6 mg. Pode-se concluir, portanto, que a elevada diferença de valores de massa observada entre os materiais da Via A pode ser atribuída à camada externa de NP Fe/Ni, que varia consideravelmente de espessura entre os seus componentes.

O material proveniente da Via B apresentou variabilidade intermediária entre os da Via A e C, que também pode ser explicada pela presença de uma camada externa de NPs Fe/Ni considerável. Como o material da Via C apresentou uma camada externa de NP Fe/Ni bem fina, seus valores de massa, assim como a sua variabilidade, foram baixos em comparação aos demais (Vias A e B), e se assemelharam aos obtidos para o núcleo do material da Via A.

Nota-se que as esferas provenientes da Via A apresentaram maior tamanho médio ( $c = 5,1$  mm e  $l = 3,6$  mm) em relação às esferas das Vias B ( $c = 4,3$  mm e  $l = 2,7$  mm) e C ( $c = 2,3$  mm e  $l = 1,6$  mm). A esfera proveniente da Via A apresentou maior variabilidade de tamanho em relação às demais. As esferas provenientes da Via B e C, no entanto, não apresentaram

diferença significativa de variabilidade entre si. Observa-se uma significativa redução do tamanho médio das esferas provenientes da Via A após a remoção da camada externa de NPs Fe/Ni ( $c = 3,3$  mm e  $l = 2,3$  mm). Como o núcleo da Via A também apresentou dispersão próxima aos da Via B e C, atribui-se também à camada externa de NP Fe/Ni a elevada variabilidade de tamanho das esferas da Via A.



**Figura 2.7.** Informações dos materiais obtidos pelo suporte de nanopartículas de Fe/Ni em esferas de quitosana através das diferentes metodologias (Vias A, B e C) (a) Comprimento, (b) Largura e (c) Massa.

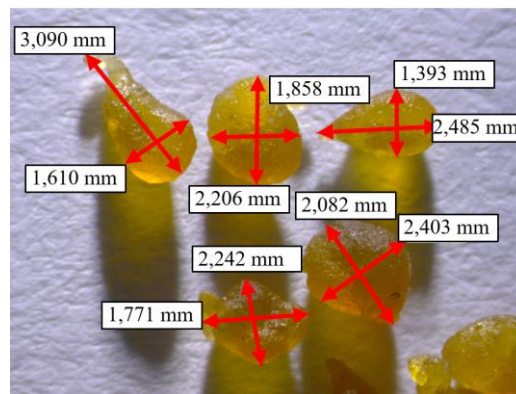


### 3.3.2 Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das esferas de quitosana sem (EQ) e com suporte (EQ-Fe/Ni)

A segunda etapa da caracterização dos materiais obtidos pelas três diferentes vias por consistiu em análises por Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

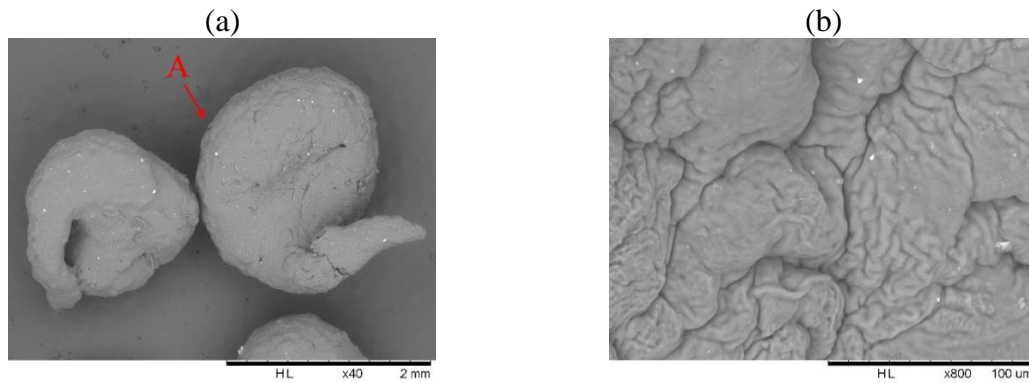
#### 3.3.2.1. EQ sem suporte

As imagens das esferas de quitosana sem suporte obtida por Microscopia Óptica pode ser visualizada na Figura 2.8 e de Microscopia Eletrônica de Varredura na Figura 2.9. Como pode ser observado, as esferas possuem morfologia variada, decorrente do gotejamento manual da solução de quitosana/ácido acético na solução de hidróxido sódio, etapa responsável por sua conformação física.



**Figura 2.8.** Imagens obtida por Microscopia Óptica das esferas de quitosana sem suporte.

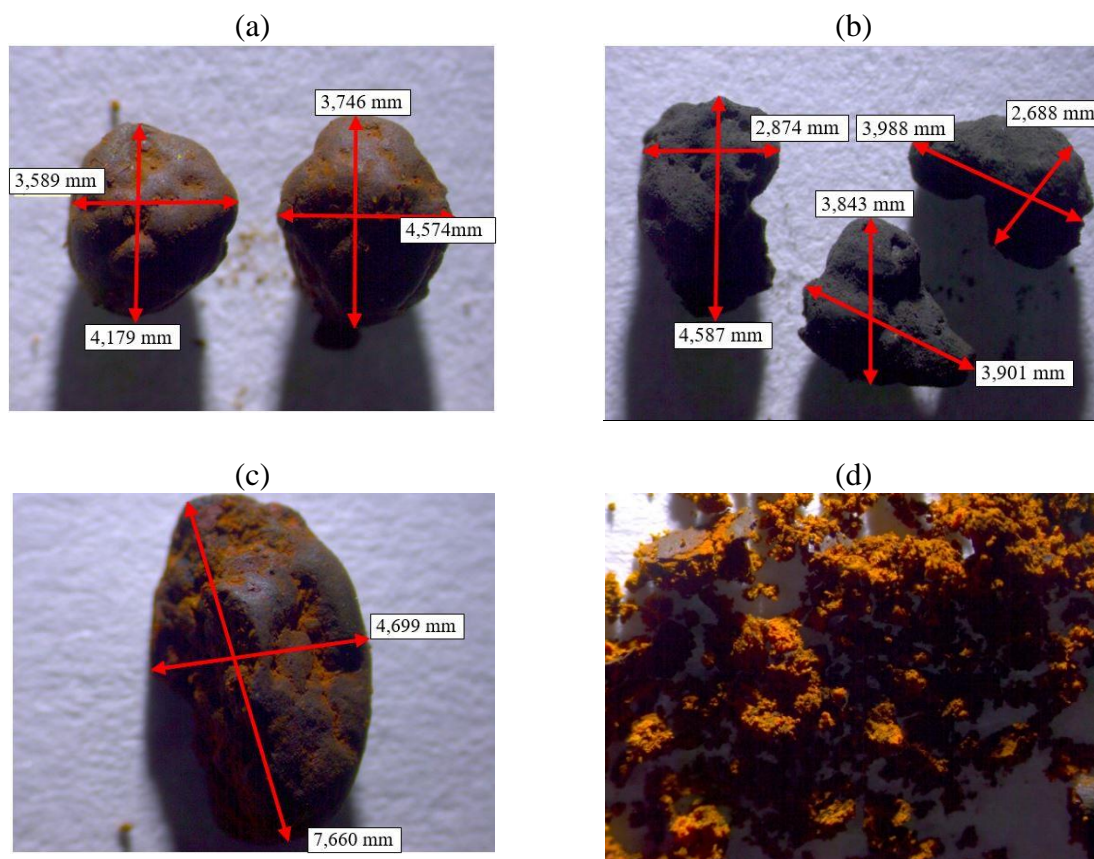
A Figura 2.9b consiste em um aumento de 20 vezes da imagem obtida na Figura 2.9a (identificado como ponto A). Pode-se observar uma superfície rugosa, com protuberâncias, depressões e orifícios.



**Figura 2.9.** Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura das esferas de quitosana sem suporte - (a) Aumento de 40× e (b) material “A” destacado em (a) com Aumento de 800×.

### 3.3.2.2. EQ-Fe/Ni Via A

Pode-se ver, na imagem obtida por Microscopia Óptica (Figura 2.10a), que as EQ-Fe/Ni secas, obtidas a partir da Via A, apresentam um formato irregular, sendo caracterizadas por uma dimensão menor e outra maior, além de elevações e depressões em sua superfície. Também pode ser observado um aumento de tamanho das esferas após o suporte das NP Fe/Ni pela Via A, assim como um aparente aumento de sua esfericidade em relação às esferas sem suporte. Vale ressaltar que este material apresentou uma grande variabilidade de tamanho, como comentado no item anterior. Sua superfície apresenta uma cor avermelhada característica de óxidos de ferro, demonstrando a instabilidade do material quando exposto ao ar, o qual sofre oxidação.

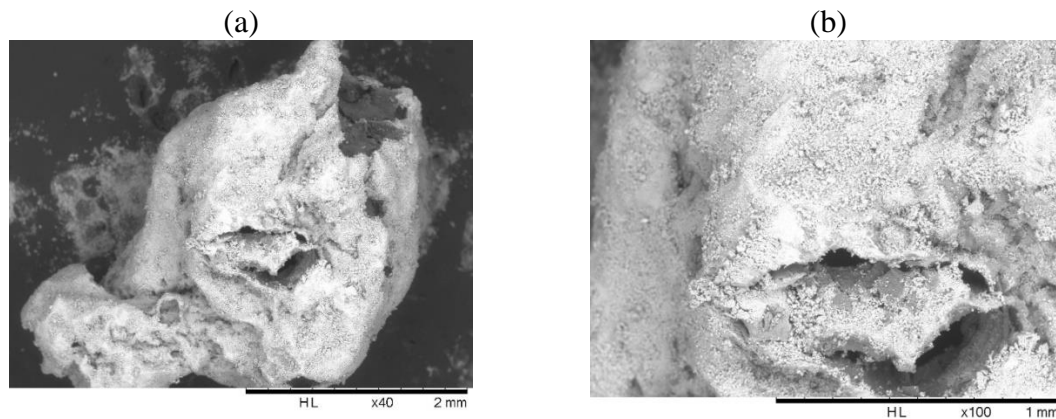


**Figura 2.10.** Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura do material obtido por Via A - (a) NPs Fe/Ni suportadas em esferas de quitosana, (b) Núcleo das esferas, (c) Aglomerado de NPs Fe/Ni e (d) Material observado em (c) após ser pressionado com espátula.

Pode ser observado na Figura 2.10b uma redução de tamanho e de esfericidade do material após remoção da camada externa de NP Fe/Ni. Na superfície do material podem ser observadas elevações, depressões e orifícios. Nota-se que o material apresenta uma cor mais escura, tendendo ao preto, cor característica das nanopartículas de Fe/Ni, demonstrando que a camada externa protege a camada interna dos fenômenos de oxidação, aumentando sua estabilidade.

Em meio aos materiais provenientes da Via A, encontram-se aglomerados de NPs Fe/Ni que se assemelham a esferas com suporte, como a apresentada na Figura 2.10c, que ao ser pressionada levemente por uma espátula mostra a ausência de um núcleo suporte, ou seja, da esfera de quitosana (Figura 2.10d).

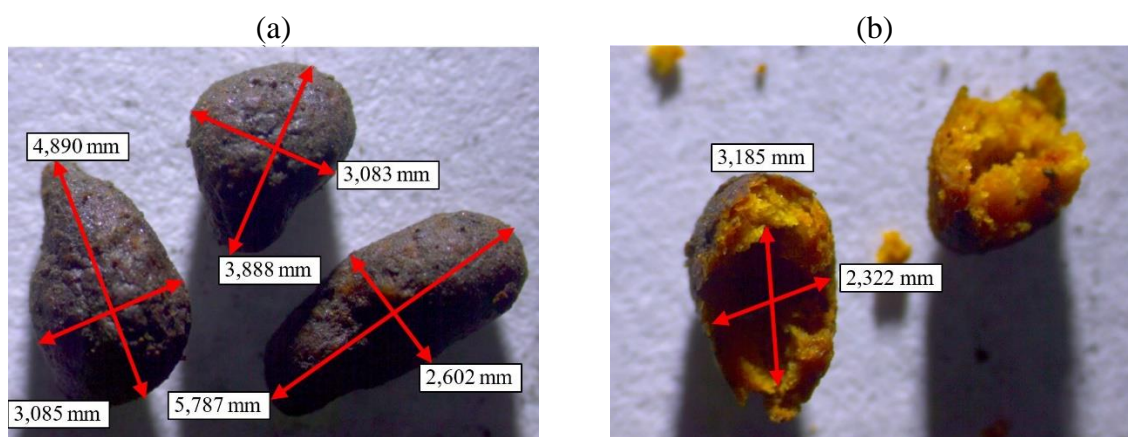
As micrografias obtidas por MEV da EQ-Fe/Ni seca, proveniente da Via A, são apresentadas na Figura 2.11. Como pode ser observado, a superfície do material é bastante irregular e mais porosa em relação às esferas sem suporte (Figura 2.9, página 45), que apresenta uma estrutura mais rígida. A maior intensidade do brilho pode ser atribuída à presença de aglomerados de nanopartículas de Fe/Ni na superfície do material.



**Figura 2.11.** Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varreduras das NPs Fe/Ni suportadas em esferas de quitosana pela Via A - (a) Aumento de 40× e (b) Aumento de 100×.

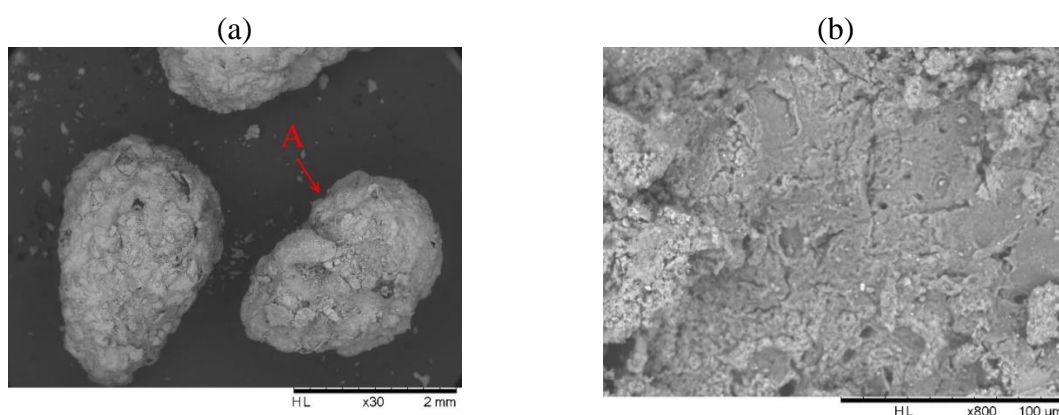
### 3.3.2.3. EQ-Fe/Ni Via B

As imagens obtidas por Microscopia Óptica das EQ-Fe/Ni proveniente da Via B é apresentada na Figura 2.12. Esse material apresenta uma camada superficial de NPs Fe/Ni mais fina em relação ao obtido pela Via A. Também pode ser observado a presença de um núcleo oco preenchido com água e ar (Figura 2.12b). Observa-se que a parede interna desse material é fina em comparação com o seu tamanho total. Logo, a água presente no seu interior contribui para o aumento da sua massa, o que explica a sua massa média ser maior em relação aos materiais provenientes da Via C e ao núcleo do material da Via A.



**Figura 2.12.** Imagens obtidas por Microscopia Óptica do material obtido por Via B - (a) NPs Fe/Ni suportadas em esferas de quitosana e (b) Material observado em (a) após ser pressionado com espátula.

As imagens obtidas por MEV das EQ-Fe/Ni provenientes da Via B secas são apresentadas na Figura 2.13.

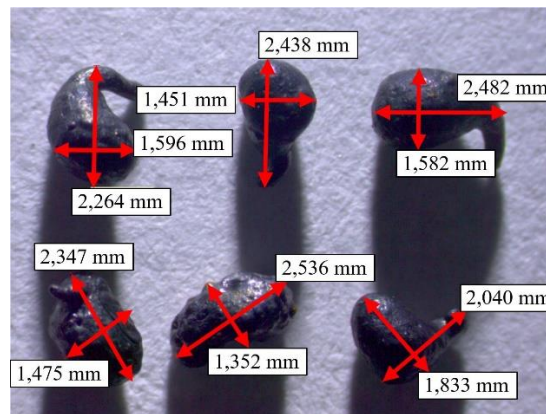


**Figura 2.13.** Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura do material obtido por Via B - (a) NPs Fe/Ni suportadas em esferas de quitosana e (b) material “A” destacado em (a) com Aumento de 800×.

O material apresentou dimensões próximas à das esferas de quitosana sem suporte (Figura 2.9, página 45). No entanto, apresentam maior esfericidade e rugosidade. Assim como no material proveniente da Via A (Figura 2.11, página 47), também podem ser observadas depressões, porém, homogeneamente distribuídas e menos acentuadas. Ainda em relação às EQ-Fe/Ni, via A, foi observado um brilho menos intenso, que pode ser explicado por uma menor concentração dos metais na superfície do material.

### 3.3.2.4. EQ-Fe/Ni Via C

A imagem obtida por Microscopia Óptica proveniente da Via C é apresentada na Figura 2.14. Esse material apresentou uma película de NPs Fe/Ni fina, de aspecto liso e mais estável ao ar, como pode se observar pela cor escura do material. A formação da camada externa mais espessa no material obtido pela Via A pode ser atribuída às NPs Fe/Ni em excesso, não são removidas do sistema na etapa de filtração. Dessa forma, há o favorecimento da aglomeração dessas nanopartículas sobre as esferas de quitosana.



**Figura 2.14.** Imagem obtida por Microscopia Óptica das esferas de quitosana obtidas por Via C.

As imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura das EQ-Fe/Ni provenientes da Via C secas são apresentadas nas Figuras 2.15a e b.



**Figura 2.15.** Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura do material obtido por Via C (a) NPs Fe/Ni suportadas em esferas de quitosana (b) material “A” destacado em (a) com Aumento de 800×.

Esse material apresentou tamanho e morfologia próximos ao das esferas de quitosana sem suporte, demonstrando que a camada superficial de NP Fe/Ni é bem fina. Observa-se também a presença de fissuras superficiais proeminentes, as quais não foram observadas nos outros materiais suportados, além da presença de zonas com brilho mais intenso, que podem corresponder a regiões com maior concentração de Fe e Ni ou que sofreram oxidação (Figura 2.15b). Observa-se também, como nos outros materiais, a presença de orifícios na superfície do material.

### 3.3 Espectrofotometria de Absorção Atômica das esferas de quitosana com e sem suporte das NPs Fe/Ni

O teor de Fe e Ni nas esferas de quitosana após deposição das NPs pelas diferentes metodologias foi determinado por Espectrofotometria de Absorção Atômica e os resultados da análise são apresentados na Tabela 2.2.

**Tabela 2.2.** Teor de Fe e Ni nas esferas de quitosana antes e após deposição das NPs Fe/Ni pelas diferentes metodologias testadas (Vias A, B e C)

| Material       | Teor de Fe<br>(%, m/m) | Teor de Ni<br>(%, m/m) | Razão Fe/Ni<br>(m/m) |
|----------------|------------------------|------------------------|----------------------|
| EQ             | 0,450                  | 0,050                  | 8,18                 |
| EQ-Fe/Ni Via A | 15,80                  | 6,45                   | 2,45                 |
| EQ-Fe/Ni Via B | 3,03                   | 0,880                  | 3,42                 |
| EQ-Fe/Ni Via C | 1,27                   | 0,540                  | 2,36                 |

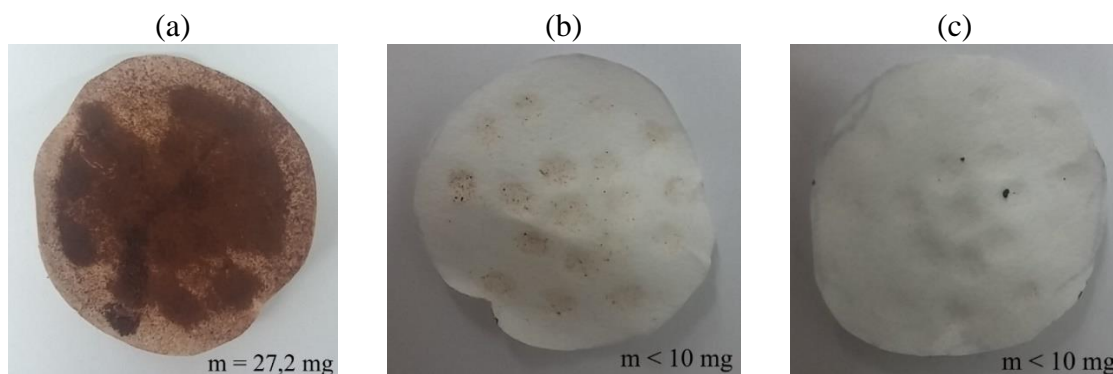
Como observado na Tabela 2.2, as esferas de quitosana sem suporte apresentaram teores de Fe e Ni igual a 0,45 e 0,05% m/m, respectivamente. A presença do Fe pode ser atribuída a impurezas presentes na quitosana utilizada na preparação das esferas. Além disso, deve-se levar em conta que esse material é obtido por meio do processamento químico da carapaça de crustáceos, na qual ferro pode estar presente. O teor de níquel, por sua vez, encontra-se próximo do Limite de Quantificação do método de análise (LQ= 2,5 mg L<sup>-1</sup>).

Em todos os procedimentos de síntese (via A, via B e via C) a razão de massa Fe/Ni usada foi a mesma. Entretanto, as etapas de redução dos metais, separação física e lavagem das

esferas foram distintas. Estas modificações fizeram com que a massa de Fe e Ni, assim como a proporção entre os dois metais, aderida à superfície das esferas fossem diferentes para os materiais.

### 3.4 Estudo de lixiviação das EQ-Fe/Ni obtidas pelas Vias A, B e C

Como relatado no item anterior, as EQ-Fe/Ni obtidas pela via A apresentaram um maior teor de Fe/Ni. Porém, esse não deve ser o único parâmetro a ser analisado para a seleção do material. Uma grande quantidade de lodo pode ser gerada no processo, decorrente da formação de hidroxocomplexos de ferro e níquel e, portanto, deve ser avaliada. Nesse sentido, as EQ-Fe/Ni, obtidas pelas Vias A, B e C, foram colocadas em contato com a água durante 1 h, como descrito no item 2.4.6.1, pág. 31. Após esse tempo, o sistema foi submetido à filtração. A massa do resíduo sólido que permaneceu no papel de filtro pode ser visualizada na Figura 2.16.



**Figura 2.16.** Fotografia dos papéis de filtro após filtração do lodo gerado pelas EQ-Fe/Ni quando colocadas em contato com água sob agitação orbital (a) EQ-Fe/Ni Via A; (b) EQ-Fe/Ni Via B e (c) EQ-Fe/Ni Via C.

A quantidade de lodo gerada no processo seguiu a seguinte ordem: Via A > Via B ≈ Via C. Para as vias B e C, a massa retida no papel foi inferior à sensibilidade da balança empregada, portanto <10 mg.

Considerando os teores de Fe e Ni encontrados no item anterior (Tabela 2.2) e com base nas massas de EQ-Fe/Ni empregadas nos ensaios, estima-se que inicialmente as massas de Fe e Ni somadas presentes no sistema foram 222,9, 39,09 e 18,11 mg para os materiais obtidos pelas vias A, B e C, respectivamente. Assumindo-se que toda massa lixiviada das EQ-Fe/Ni no processo e retida no filtro (Figura 2.16) corresponde à Fe ou Ni na forma de sólidos suspensos,



obtem-se que as parcelas lixiviadas foram 12,20 1,79 e 1,65% para os materiais obtidos pelas vias A, B e C respectivamente. Os resultados dos ensaios são resumidos na Tabela 2.3.

**Tabela 2.3.** Massa inicial de Fe e Ni presente no sistema e parcela lixiviada na forma de sólidos suspensos

| <b>Material</b> | <b>Massa inicial de Fe e Ni<br/>(mg)</b> | <b>Parcela da massa inicial de Fe e Ni<br/>lixiviada na forma de sólidos suspensos<br/>(%)</b> |
|-----------------|------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| EQ-Fe/Ni Via A  | 222,9                                    | 12,2                                                                                           |
| EQ-Fe/Ni Via B  | 39,09                                    | 1,79                                                                                           |
| EQ-Fe/Ni Via C  | 18,11                                    | 1,65                                                                                           |

Observa-se pela Tabela 2.3 que o material obtido pela Via A foi o que teve a maior parcela de Fe e Ni suspensos lixiviada no processo, seguido do material proveniente da Via B e, por último, do material da Via C, vale destacar que a diferença entre os dois últimos foi baixa, o que também pode ser constatado pelas imagens dos filtros feitas após a filtração (Figura 2.16).

A concentração de Fe e Ni lixiviada para a solução foi determinada por Absorção Atômica e os resultados são apresentados na Tabela 2.4. Observa-se que o material proveniente da Via A foi o que liberou maior massa dos metais, resultando nas maiores concentrações de Fe e Ni encontradas em solução. Os ensaios com os materiais provenientes da Via B e C, resultaram em concentrações bem menores, as quais não diferenciaram consideravelmente entre si.

De acordo com o padrão de lançamento de efluentes definidos pela Resolução CONAMA nº 430/2011, as concentrações máximas permitidas em efluentes a serem lançados em corpos receptores são de 15,0 mg L<sup>-1</sup> de Fe dissolvido e 2,0 mg L<sup>-1</sup> de Ni total. Observa-se que o filtrado do material proveniente da Via A apresentou concentrações de Fe e Ni acima dos valores máximos permitidos pela resolução.

**Tabela 2.4.** Concentração de Fe e Ni em solução gerada pelas EQ-Fe/Ni quando colocadas em contato com água sob agitação orbital

| <b>Material</b> | <b>Concentração de Fe<br/>(mg L<sup>-1</sup>)</b> | <b>Concentração de Ni<br/>(mg L<sup>-1</sup>)</b> |
|-----------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| EQ-Fe/Ni Via A  | 49,7                                              | 8,3                                               |
| EQ-Fe/Ni Via B  | <LQ*                                              | <LQ *                                             |
| EQ-Fe/Ni Via C  | <LQ *                                             | <LQ *                                             |

\*Abaixo do limite de quantificação (LQ) da análise (LQ = 2,5 mg L<sup>-1</sup> da análise).

Devido a impossibilidade de se determinar a parcela do material correspondente a cada metal retida no filtro, sendo que resolução estabelece o limite de concentração para o Ni na forma de sólidos totais (suspensos e dissolvidos), não se pode afirmar que as fases aquosas ao final dos ensaios com os materiais provenientes das Vias B e C atenderam o padrão de lançamento para o Ni, apesar dos filtrados das mesmas apresentarem concentrações abaixo do máximo permitido.

No entanto para o Fe, para o qual a resolução estabelece seu limite de concentração na forma de sólidos dissolvidos, os materiais provenientes da Via B e C atenderam os padrões de lançamento. Em relação à massa dos metais presente inicialmente nas EQ-Fe/Ni, a massa lixiviada de Fe na forma de sólidos dissolvidos apresentou a seguinte ordem: Via A>Via C>Via B, cujos resultados foram, respectivamente: 0,62, 0,32 e 0,09% m/m, enquanto para o Ni obteve-se: Via A> Via B > Via C, cujos resultados foram, respectivamente: 0,26, 0,25 e 0,20% m/m.

#### 4. Conclusões

O suporte das NPs Fe/Ni em sílica não foi satisfatório e o material apresentou baixa resistência mecânica. A distribuição de tamanhos do material gerado não se concentrou numa faixa específica. Além disso, não foi possível a obtenção de um valor de diâmetro médio de Sauter representativo, o que dificultaria a modelagem matemática da condição mínima de fluidização.

O suporte das NPs Fe/Ni em bentonita foi satisfatório e o material apresentou resistência mecânica moderada. A distribuição de tamanhos do material pôde ser descrita satisfatoriamente

pelo modelo matemático LN. No entanto, essa distribuição de tamanhos apresentou uma ampla faixa, o que poderia acarretar em segregação do material ao longo da coluna na condição de aplicação no FBR.

O suporte das NPs Fe/Ni nas esferas de quitosana foi satisfatório e o material apresentou a maior resistência mecânica entre os três. A distribuição de tamanho desse material esteve concentrada numa faixa mais estreita, permitindo-se a obtenção de um valor de diâmetro médio de Sauter bem representativo. Portanto, diante dos resultados apresentados, NPs Fe/Ni suportadas em esferas de quitosana (EQ-Fe/Ni) apresentaram características mais adequadas que os demais materiais para serem aplicados em FBR.

As EQ-Fe/Ni obtidas pela Via A apresentaram alta estabilidade química, comportamento hidrodinâmico estável, porém sua aplicação resultou numa elevada lixiviação de NPs Fe/Ni. As EQ-Fe/Ni obtidas pela Via B apresentaram lixiviação reduzida, porém baixa estabilidade química e comportamento hidrodinâmico variável devido à presença de ar no seu interior. As EQ-Fe/Ni obtidas pela Via C apresentou alta estabilidade química, baixa lixiviação de NPs Fe/Ni e comportamento hidrodinâmico estável. Tais características combinadas justificam a seleção da Via C para a produção das EQ-Fe/Ni.

## CAPÍTULO 3. OTIMIZAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE VERMELHO DIRETO 80 PELAS EQ-Fe/Ni

### 1. Introdução

As nanopartículas de Fe vêm sendo amplamente empregadas na degradação de diferentes compostos poluentes como corantes, fármacos, agroquímicos, entre outros. Muitos desses trabalhos relatam que o pH do meio reacional e a dose desses materiais influenciam nessa degradação (SHU *et al.*, 2010; WENG *et al.*, 2017). No entanto, trabalhos que avaliam o efeito conjunto dessas variáveis são escassos.

Os planejamentos fatoriais são amplamente utilizados em estudos que envolvem diversas variáveis, onde se torna necessário analisar o seu efeito individual e conjunto sobre uma resposta de interesse (MONTGOMERY, 2001). Destacam-se as seguintes vantagens da utilização dos planejamentos fatoriais: (i) redução do número de ensaios sem prejuízo da qualidade da informação; (ii) estudo simultâneo de diversas variáveis, separando seus efeitos; (iii) determinação da confiabilidade dos resultados; (iv) seleção das variáveis que influenciam um processo com número reduzido de ensaios (BUTTON, 2005).

Um dos planejamentos mais importantes é do tipo  $2^k$ , no qual **k** representa o número de variáveis estudados e **2** o número de níveis, valores assumidos para as variáveis nos experimentos (MONTGOMERY, 2001). Em certos casos, a realização de repetições autênticas dos experimentos se torna algo inconveniente, logo, para obtenção de uma boa estimativa dos erros, realiza-se experimentos onde se emprega o valor médio dos níveis assumidos para as variáveis (repetições no ponto central). Deste modo, torna-se possível avaliar a significância dos efeitos das variáveis, estimar um modelo razoável e verificar se há falta de ajuste do modelo (TEÓFILO, 2006).

Diante do exposto, o objetivo desse capítulo foi determinar o efeito das variáveis pH inicial e dose de EQ-Fe/Ni (“Via C”) na degradação do corante Vermelho Direto 80 por meio de um Planejamento Fatorial  $2^2$  com repetições no ponto central e otimizar o processo.

## 2. Material e métodos

### 2.1 Padrões e Reagentes

Nos experimentos apresentados no presente capítulo foram utilizados: sulfato de ferro II heptahidratado (99%, Vetec), nitrato de níquel II hexahidratado (97%, Vetec), borohidreto de sódio (98%, Sigma-Aldrich), álcool etílico absoluto (99,8%, NEON), hidróxido de sódio (99%, Impex), ácido acético glacial (99,7% ALPHATEC) e ácido clorídrico (37%, ALPHATEC). Todas as soluções foram preparadas usando água Milli-Q (sistema de água ultrapura, Milli-Q® Reference, Millipore, 0,22 $\mu$ m). O corante Vermelho Direto 80 foi cedido pela empresa Companhia Industrial Itabira do Campo (Itabirito, MG) e não passou por nenhum tipo de purificação.

### 2.2 Preparo de soluções

Preparou-se uma solução estoque do corante com a concentração 1000 mg L<sup>-1</sup> pela pesagem de 0,2500 g do corante os quais foram solubilizados e transferidos para um balão volumétrico de 250 mL, o qual teve seu volume aferido com água Milli-Q. A partir dessa solução foram feitas diluições de modo a se obter soluções na faixa de concentração de 0,1 a 25,0 mg L<sup>-1</sup> utilizadas na construção da curva analítica do corante.

A solução do corante de concentração (20,00 mg L<sup>-1</sup>) utilizada nos experimentos de degradação foi preparada pela retirada de uma alíquota de 20 mL da solução estoque, que foi posteriormente transferida para um balão volumétrico de 1,00 L, o qual teve seu volume aferido com água Milli-Q. Essa solução foi armazenada sob refrigeração a 4°C em um frasco âmbar de vidro até o momento de aplicação.

A solução de borohidreto de sódio (1,08 mol L<sup>-1</sup>) foi preparada pela adição de 4,113g de NaBH<sub>4</sub> em um béquer de 250mL, seguido de sua solubilização com 100 mL de água Milli-Q. Essa solução foi preparada, em todos os casos, imediatamente antes de sua utilização devido à sua instabilidade.

### **2.3 Preparo das esferas de quitosana**

As esferas de quitosana foram preparadas com algumas adaptações da metodologia de Souza *et al.* (2010). Primeiramente, foi preparada uma solução de quitosana 4% (m/v), pela adição de quitosana em pó (4,0 g) a uma solução de ácido acético 5% (v/v). O sistema foi homogeneizado com o auxílio de um misturador elétrico. As esferas foram obtidas através do gotejamento desta solução, utilizando-se uma seringa (20 mL) acoplada a uma agulha (1,2 x 40 mm), a uma solução de hidróxido de sódio 8% (m/v). Nesta etapa, manteve-se agitação constante. Na sequência, o sistema foi mantido em repouso por 16 h. Passado esse tempo, as esferas foram lavadas com fluxo contínuo de água destilada até se atingir pH próximo de 7 e depois armazenadas em água destilada até o processo de deposição das NP Fe/Ni.

#### **2.3.1 Deposição das NPs Fe/Ni sobre as esferas de quitosana**

Secou-se previamente as esferas de quitosana em estufa a  $80 \pm 10$  °C por 6 h. Na sequência, 1,1065 g dessas esferas foram adicionadas à 50 mL de uma solução aquosa contendo 0,3918 g de sulfato ferroso heptahidratado e 0,0377 g de nitrato de níquel hexahidratado. O sistema foi mantido em condições inertes, borbulhando-se N<sub>2</sub> (gás inerte) durante 10 min, o qual foi vedado com plástico Parafilm® M. Dois orifícios foram feitos, um para entrada de N<sub>2</sub> e o outro para saída de gás. Após esse tempo, o sistema foi vedado novamente com plástico Parafilm® M e submetido a agitação orbital por 80 min para adsorção dos metais (Fe e Ni). Posteriormente, as esferas foram recolhidas em uma peneira (abertura de 1 mm), lavadas com água deionizada e transferidas para um frasco de Erlenmeyer contendo 30 mL de uma solução de borohidreto de sódio 1,08 mol L<sup>-1</sup>. Novamente, o sistema foi submetido a borbulhamento de N<sub>2</sub> por 10 min, vedado e submetido a agitação orbital por 20 min. Após a etapa de redução dos metais, as esferas foram retidas em uma peneira (abertura de 1 mm) e lavadas com água deionizada e etanol. Por final, as NPs Fe/Ni suportadas em esferas de quitosana foram secas em um evaporador rotativo à 85 °C e armazenadas sob refrigeração ( $-20 \pm 5$  °C).

### **2.4 Otimização da descoloração do sistema Corante Vermelho Direto 80 por EQ-Fe/Ni**

A otimização da descoloração do sistema envolvendo o corante Vermelho Direto 80 por EQ-Fe/Ni foi realizado utilizando-se um planejamento Fatorial 2<sup>2</sup> com repetições no Ponto

Central. Foram avaliados o pH inicial e dose de EQ-Fe/Ni no processo. As variáveis resposta do planejamento foram a remoção do corante após 22h de reação com as EQ-Fe/Ni (sem e com ajuste de pH para 7,6) e o pH final da solução. O ajuste do pH para 7,6 foi realizado visando simular as condições de análise dos métodos espectrofotométricos 2120C e 2120E, descritos no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1995), que são utilizados para determinação da cor verdadeira em efluentes industriais. Em ambos métodos devem ser analisadas duas amostras, uma no pH original, e, outra em pH 7,6 (padrão), devido à possíveis variações de cor conforme o pH. As duas amostras passam por uma etapa de filtração, utilizando-se membrana com tamanho de poro de 40-60  $\mu\text{m}$ , para remoção da turbidez interferente na análise. A remoção do corante ao final da reação foi calculada através da Equação 3.1.

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{C_0 - C_F}{C_0} \times 100 \quad (\text{Eq.3.1})$$

Onde:  $C_0$  = concentração inicial do corante ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $C_F$  = concentração final do corante ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Os ensaios foram realizados utilizando-se um volume de 20 mL da solução do corante na concentração de  $20 \text{ mg L}^{-1}$  sob a qual foi adicionada a massa de EQ-Fe/Ni. O sistema foi mantido sob agitação orbital constante e temperatura ambiente. Os demais parâmetros são descritos na Tabela 3.1. A remoção de cor foi monitorada por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Vis, conforme descrito no item 2.5. O tratamento dos dados foi realizado com auxílio do software *STATISTICA 7.0*.

Tabela 3.1. Condições experimentais para realização de um Planejamento Fatorial  $2^2$  com Ponto Central para avaliação da remoção do corante Vermelho 80 por NPs Fe/Ni suportadas em esferas de quitosana

| Ensaio | Variáveis  |                                       |
|--------|------------|---------------------------------------|
|        | pH inicial | Dose de EQ-Fe/Ni (g L <sup>-1</sup> ) |
| 1      | 4          | 20                                    |
| 2      | 4          | 50                                    |
| 3      | 10         | 20                                    |
| 4      | 10         | 50                                    |
| 5      | 7          | 35                                    |
| 6      | 7          | 35                                    |

### 2.5 Monitoramento da descoloração por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Vis

Alíquotas, de cada ensaio, foram retiradas do sistema após 22 h. O pH foi previamente determinado e as amostras foram fracionadas em duas porções, uma com ajuste de pH para 7,6 com auxílio de uma solução de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, e outra sem ajuste de pH. As amostras foram filtradas utilizando-se membranas de nitrocelulose 0,45 µm e analisadas em um espectrofotômetro de absorção molecular UV/Vis Thermo Scientific Evolution Array. Utilizou-se uma cubeta de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico. O espectro foi obtido na faixa compreendida entre 190 e 1100 nm e o comprimento de onda monitorado foi o 527 nm.

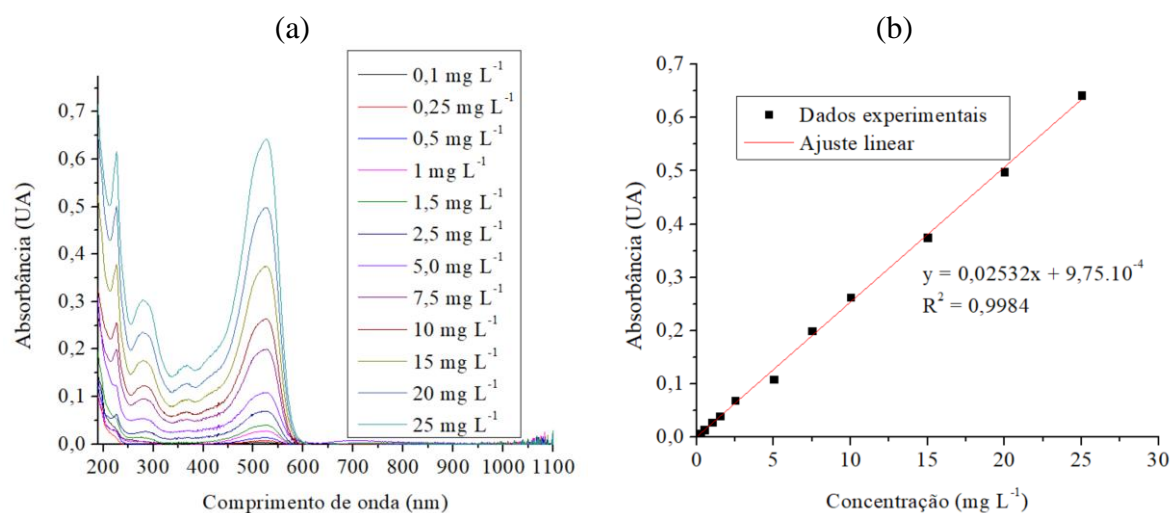
#### 2.5.1 Parâmetros analíticos

A curva analítica, na faixa de concentração de 0,1 a 25,0 mg L<sup>-1</sup>, foi construída a partir das soluções descritas no item 2.2. Aplicou-se um modelo de regressão linear aos dados e a qualidade do ajuste foi avaliada pelo coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>).

### 3. Resultados e discussão

A curva analítica construída pode ser visualizada na Figura 3.1.





**Figura 3.1.** (a) espectros de absorção de soluções contendo o corante em diferentes concentrações, sem ajuste de pH (b) curva analítica construída relacionando-se as absorbâncias das soluções no comprimento de onda de 527 nm com a concentração do corante.

Como pode ser visto na Figura 3.1b, obteve-se um bom ajuste dos dados experimentais à reta ( $R^2 = 0,9984$ ).

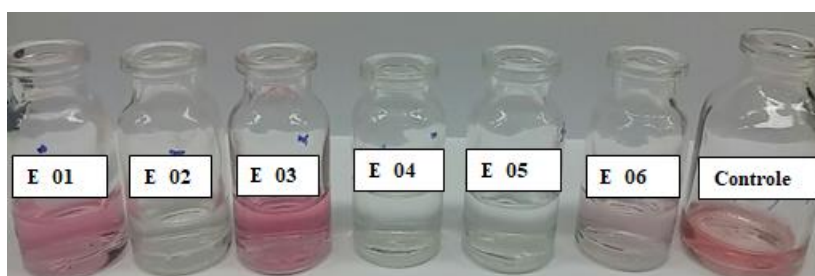
### 3.1 Resultados do Planejamento Experimental 2<sup>2</sup> com Ponto Central

As respostas obtidas nos ensaios, realizados conforme descrito no item 2.4, são apresentados na Tabela 3.2. Pode-se observar que, ao final de todos os ensaios, o pH das soluções apresentou valores próximos 9,7, sugerindo que houve tamponamento do sistema. Esse tamponamento ocorre devido à formação dos hidroxocomplexos de ferro e níquel no sistema, que possuem caráter ácido-base de Bronsted, como será comentado mais adiante.

**Tabela 3.2.** Respostas obtidas nos ensaios de remoção do corante referentes ao Planejamento Experimental  $2^2$  com Ponto Central

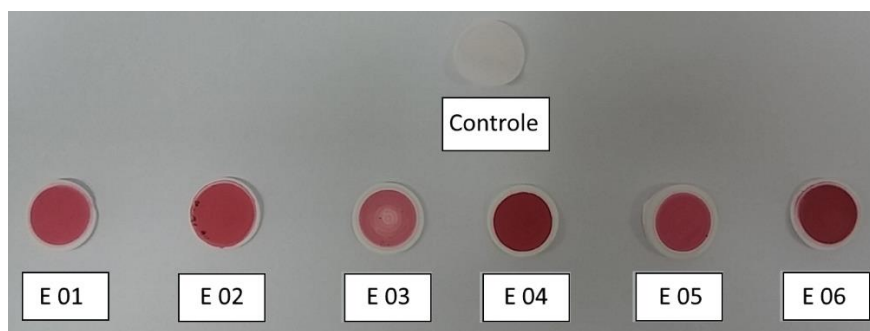
| Ensaio | Respostas |               |             |
|--------|-----------|---------------|-------------|
|        | pH        | Remoção (%)   | Remoção (%) |
|        | final     | pH sem ajuste | pH 7,6      |
| 1      | 9,5       | 33.8          | 59.1        |
| 2      | 9,7       | 71.4          | 98.0        |
| 3      | 9,7       | 32.9          | 45.6        |
| 4      | 9,8       | 69.5          | 94.3        |
| 5      | 9,7       | 61.9          | 98.8        |
| 6      | 9,7       | 53.9          | 88.7        |

De acordo com os resultados da Tabela 3.2, percebe-se que as alíquotas que tiveram o seu pH ajustado para 7,6 apresentaram uma remoção de cor superior a 80 %, exceto para os ensaios 1 (59,1 %) e 3 (45,6 %). Enquanto que para os experimentos sem ajuste, a remoção foi superior a 50 %, exceto para os ensaios 1 (33,8 %) e 3 (32,9 %). A Figura 3.2 apresenta uma foto do sistema após ajuste de pH para 7,6.



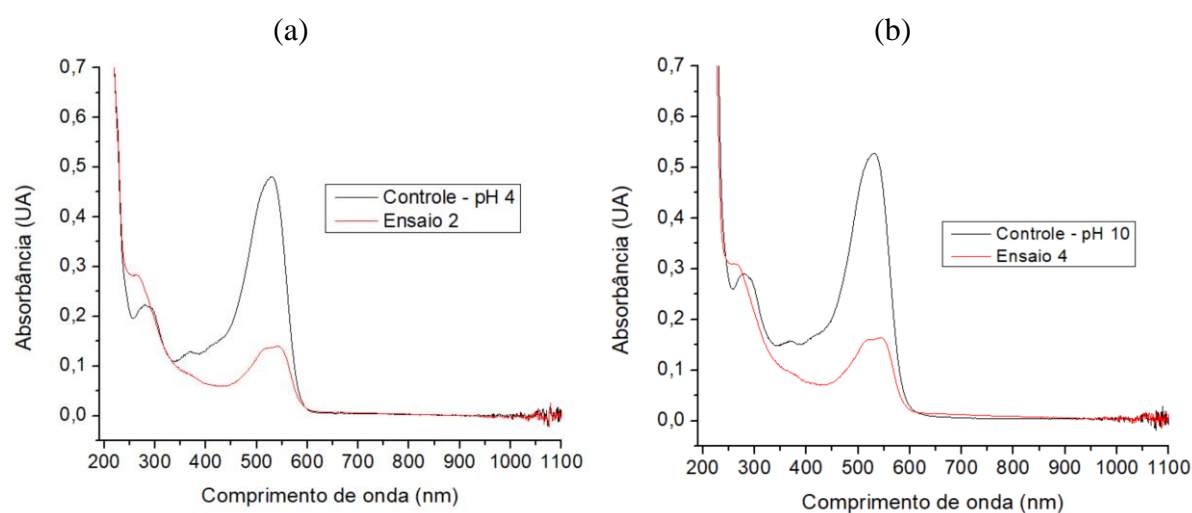
**Figura 3.2.** Alíquotas do Planejamento Fatorial  $2^2$  com Ponto Central após 22 h e ajuste de pH para 7,6.

De semelhante modo, obteve-se as imagens das membranas empregadas na filtração das amostras dos ensaios do Planejamento Fatorial  $2^2$  com Ponto Central (Tabela 3.2) após ajuste de pH para 7,6 (Figura 3.3). Os resultados indicaram uma maior retenção de material sólido nessas condições. Vale ressaltar que não se observou retenção de material sólido na membrana utilizada na filtração do padrão (0) em pH 7,6, que sugere que o ajuste do pH favoreceu a formação de espécies que adsorvem o corante.



**Figura 3.3.** Membranas empregadas na filtragem das alíquotas e do padrão em pH 7,6.

Quando o material foi colocado em contato com a solução do corante, dois fenômenos foram observados, degradação e adsorção. No processo de degradação, o ferro de valência zero oxida a  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , e doa elétrons à molécula, quebrando o seu grupo cromóforo e, portanto, diminuindo a cor do sistema. Os espectros dos ensaios 2 e 4 são mostrados na Figura 3.4. Pode-se observar um aumento da absorvância no comprimento de onda 250 nm e o decréscimo em 527 nm após 22 h de reação, sugerindo que houveram mudanças na estrutura molecular do corante, as quais resultaram em um produto que absorve radiação predominantemente na região do ultravioleta.



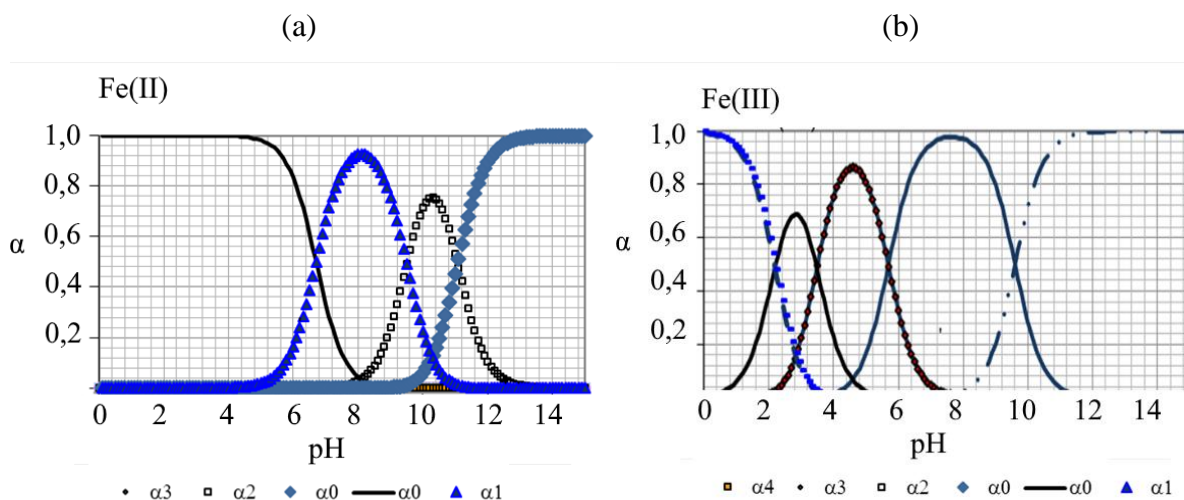
**Figura 3.4.** Espectros de absorção das soluções contendo o corante após 22 h de reação com as EQ-Fe/Ni (sem ajuste de pH para leitura) em comparação à solução controle  $[\text{VD-80}] = 20 \text{ mg L}^{-1}$  (a) Ensaio 2 (b) Ensaio 4.

As espécies de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  estão presentes no sistema. Possivelmente, uma quantidade muito pequena de  $\text{Fe}^{2+}$ , devido ao pH e o oxigênio dissolvido no meio. Estas espécies em água formam os hidroxocomplexos, que são dependentes do pH (Eq. 3.2-3.11). As espécies neutras, isto é,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  e  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , são pouco solúveis e podem ser as responsáveis pela remoção do corante nas membranas, como mostrado na Figura 3.3.

**Tabela 3.3.** Equilíbrios ácido-base dos sistemas  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$

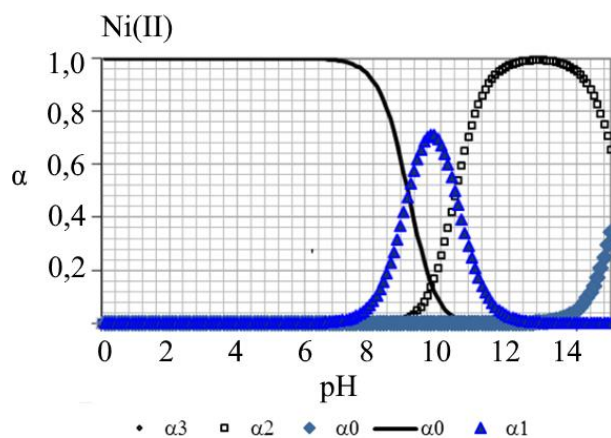
| Sistema          | Equações químicas                                                                                                                                                  |                     |            |
|------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------|
| $\text{Fe}^{2+}$ | $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})^+_{(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})}$                | $\text{pK}_1=6,7$   | (Eq. 3.2)  |
|                  | $\text{Fe}(\text{OH})^+_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})}$         | $\text{pK}_2=9,5$   | (Eq. 3.3)  |
|                  | $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_{3^-}_{(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})}$     | $\text{pK}_3=11,07$ | (Eq. 3.4)  |
| $\text{Fe}^{3+}$ | $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})^{2+}_{(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})}$             | $\text{pK}_1=2,19$  | (Eq. 3.5)  |
|                  | $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_{2^+}_{(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})}$ | $\text{pK}_2=3,48$  | (Eq. 3.6)  |
|                  | $\text{Fe}(\text{OH})_{2^+}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})}$     | $\text{pK}_3=5,69$  | (Eq. 3.7)  |
|                  | $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_{4^-}_{(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})}$     | $\text{pK}_3=9,6$   | (Eq. 3.8)  |
| $\text{Ni}^{2+}$ | $\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})^+_{(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})}$                | $\text{pK}_1=9,03$  | (Eq. 3.9)  |
|                  | $\text{Ni}(\text{OH})^+_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})}$         | $\text{pK}_2=10,42$ | (Eq. 3.10) |
|                  | $\text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_{3^-}_{(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})}$     | $\text{pK}_3=15,28$ | (Eq. 3.11) |

De acordo com o gráfico de distribuição de espécies obtidos pela planilha de acesso livre *alfaDist\_4* desenvolvida para o software *Microsoft Excel* (Figuras 3.5a e 3.5b) em pH  $\approx 10$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  apresenta-se em maior quantidade no sistema ( $\approx 70\%$ ) e o  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  em uma quantidade inferior a 30%. Quando o pH é ajustado para 7,6, a situação é bem diferente e, nesse caso, a predominância é da espécie  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ( $\approx 98\%$ ), enquanto que  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  é menor que 10%.



**Figura 3.5.** Gráfico de distribuição de espécies dos sistemas (a) Fe(II) e (b) Fe (III) obtido pela planilha *alfaDist\_4*.

Para o níquel (Figura 3.6), somente em pH 10,0 há uma contribuição considerável ( $\approx 25\%$ ) da espécie pouco solúvel de níquel,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Abaixo do pH 9,6, a contribuição dessa espécie é inferior a 10%. Pode-se concluir, portanto, que as espécies de Fe são as principais responsáveis pela remoção de cor via adsorção.



**Figura 3.6.** Gráfico de distribuição de espécies do sistema Ni(II) obtido pela planilha *alfaDist\_4*.

### 3.2 Resultados do Planejamento Experimental 2<sup>2</sup> com Ponto Central

Os dados do planejamento foram avaliados por análise de variância (ANOVA), utilizando-se a soma quadrática dos resíduos (SQR) como termo referente ao erro, o qual foi

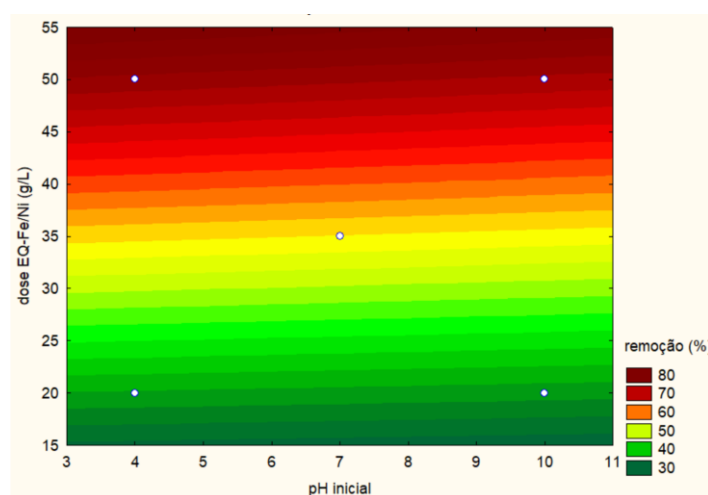
empregado nos testes de significância estatística. Considerando a remoção do corante sem ajuste do pH como resposta do planejamento experimental, obteve-se que a única variável significativa foi a dose de EQ-Fe/Ni. Logo, o pH inicial da solução não teria influência no processo de remoção de cor, assim como a interação entre essas duas variáveis (Tabela 3.5).

**Tabela 3.5.** Resultado da Análise de Variância (ANOVA) para o Planejamento Experimental 2<sup>2</sup> com Ponto Central considerando a porcentagem de remoção do corante, sem o ajuste do pH ao final do processo, como resposta

| Fator                                  | Soma Quadrática | Graus de Liberdade | Média Quadrática | F        | p        |     |
|----------------------------------------|-----------------|--------------------|------------------|----------|----------|-----|
| (1) pH inicial                         | 1,981           | 1                  | 1.981            | 0.04911  | 0.845194 | NS* |
| (2) Dose EQ-Fe/Ni (g L <sup>-1</sup> ) | 1379,167        | 1                  | 1379.167         | 34.18798 | 0.028026 | S** |
| Interação (1) com (2)                  | 0,272           | 1                  | 0.272            | 0.00675  | 0.942018 | NS* |
| Erro                                   | 80,681          | 2                  | 40.341           |          |          | NS* |
| SQ total                               | 1462,101        | 5                  |                  |          |          | NS* |

Efeito sob à variável dependente: \*NS: Não Significativo, \*\*S: Significativo.

Observa-se pela superfície de resposta (Figura 3.7) que a condição ótima de remoção de cor do processo não foi atingida, no entanto verificou-se que a dose 50 g L<sup>-1</sup> foi aquela na qual se obteve melhores resultados dentre os valores estudados (69,5 e 71,4 % de remoção).



**Figura 3.7.** Superfície de resposta proposta pelo modelo que relaciona a porcentagem de remoção do corante (medida sem ajuste prévio de pH) em função da dose de EQ-Fe/Ni e do pH inicial.

Ao executar a ANOVA do planejamento do fatorial novamente (variável de reposta - remoção pH sem ajuste), ignorando os fatores cujos efeitos não são significativos, obtêm-se um modelo matemático para estimativa da remoção do VD-80 em função da dose de EQ-Fe/Ni (em g L<sup>-1</sup>) com R<sup>2</sup> igual a 0,94328 (Equação 3.12).

$$\text{Remoção (\%)} = 10,58 + 1,24 \times \text{dose de EQ - Fe/Ni} \quad (\text{Eq. 3.12})$$

No entanto, considerando a remoção de cor após ajuste de pH para 7,6 como resposta do planejamento experimental, nenhuma variável apresentou efeitos significativos de acordo com a ANOVA (Tabela 3.6). Esse resultado indica que, para essa condição, a remoção independe da dose e do pH inicial do sistema.

**Tabela 3.6.** Resultado da Análise de Variância (ANOVA) para o Planejamento Experimental 2<sup>2</sup> com Ponto Central considerando a porcentagem de remoção do corante, com o ajuste do pH para 7,6 ao final do processo, como resposta

| Fator                                  | Soma Quadrática | Graus de Liberdade | Média Quadrática | F        | p        |    |
|----------------------------------------|-----------------|--------------------|------------------|----------|----------|----|
| (1) pH inicial                         | 73,011          | 1                  | 73.011           | 0.261950 | 0.659696 | NS |
| (2) Dose EQ-Fe/Ni (g L <sup>-1</sup> ) | 1920,701        | 1                  | 1920.701         | 6.891106 | 0.119627 | NS |
| Interação (1) com (2)                  | 24,252          | 1                  | 24.252           | 0.087013 | 0.795813 | NS |
| Erro                                   | 557,443         | 2                  | 278.722          |          |          | NS |
| SQ total                               | 2575,407        | 5                  |                  |          |          | NS |

Efeito sob à variável dependente: \*NS: Não Significativo.

#### 4. Conclusões

A partir dos resultados obtidos foi possível concluir que apenas a dose de EQ-Fe/Ni é um parâmetro significativo na remoção do VD-80 para a condição sem ajuste de pH pré-análise por espectrofotometria UV/Vis. Ajustando-se o pH para 7,6 antes das análises, nenhum dos parâmetros estudados (pH inicial e dose) foram significativos. Nessa condição, a remoção foi superior (≈100 %, em alguns ensaios) em relação às amostras sem ajuste de pH (≈70% no melhor resultado). Possivelmente, isso ocorreu devido ao favorecimento da formação de espécies adsorventes do corante. Foi possível verificar também que a remoção do corante pelas EQ-Fe/Ni ocorre por adsorção e degradação.

## **CAPÍTULO 4. DEGRADAÇÃO DO CORANTE VERMELHO DIRETO 80 PELAS EQ-Fe/Ni EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO**

### **1. Introdução**

Os reatores de leito fluidizado (FBR) são amplamente utilizados nas indústrias de processamento químico em operações de separação, transferências de calor e massa, e reação catalíticas (UNIVERSITY OF FLORIDA, 2015). Estudos recentes têm demonstrado que os FBR podem ser também uma excelente alternativa para o tratamento de efluentes (TISA *et al.*, 2014b). Os FBR são tipicamente compostos por uma coluna cilíndrica contendo partículas por entre as quais passa o fluxo de um fluido. A velocidade superficial do fluido, que deve ser suficientemente alta para suspender ou fluidizar as partículas, promove intenso contato do fluido com a área superficial das partículas (UNIVERSITY OF FLORIDA, 2015).

A velocidade superficial mínima do fluido para que se inicie a fluidização (velocidade mínima de fluidização) é um dos parâmetros operacionais de maior importância no FBR, podendo ser determinada teoricamente, a partir de modelos matemáticos, ou, empiricamente por meio da construção da curva característica de fluidização, que se trata de um gráfico que relaciona a velocidade superficial do fluido com a queda de pressão do leito ou altura do leito (UNIVERSITY OF FLORIDA, 2015).

O objetivo desse capítulo foi avaliar a degradação do corante Vermelho Direto 80 em um FBR em escala-piloto e quantificar a lixiviação dos metais para a fase líquida (poluição secundária gerada no processo).



## 2. Material e Métodos

### 2.1 Padrões e Reagentes

Nos experimentos apresentados no presente capítulo foram utilizados: sulfato de ferro II heptahidratado (99%, Vetec), nitrato de níquel II hexahidratado (97%, Vetec), borohidreto de sódio (98%, Sigma-Aldrich), álcool etílico absoluto (99,8%, NEON), hidróxido de sódio (99%, Impex), ácido acético glacial (99,7% ALPHATEC) e ácido clorídrico (37%, ALPHATEC). Todas as soluções foram preparadas usando água Milli-Q (sistema de água ultrapura, Milli-Q® Reference, Millipore, 0,22 $\mu$ m). O corante Vermelho Direto 80 foi cedido pela empresa Companhia Industrial Itabira do Campo (Itabirito, MG) e não passou por nenhum tipo de purificação.

### 2.2 Preparo de soluções

Preparou-se uma solução estoque do corante com a concentração 1000 mg L<sup>-1</sup> pela pesagem de 0,2500 g do corante os quais foram solubilizados e transferidos para um balão volumétrico de 250 mL, o qual teve seu volume aferido com água Milli-Q.

A solução do corante de concentração (10,00 mg L<sup>-1</sup>) utilizada no experimento de degradação no reator de leito fluidizado foi preparada pela retirada de uma alíquota de 10 mL da solução estoque, que foi posteriormente transferida para um balão de 1,00 L, o qual teve seu volume aferido com água Milli-Q. Essa solução foi armazenada sob refrigeração a 4 °C em um frasco âmbar de vidro até o momento de aplicação.

A solução de borohidreto de sódio (1,08 mol L<sup>-1</sup>) foi preparada pela adição de 4,113g de NaBH<sub>4</sub> em um béquer de 250 mL, seguido de sua solubilização com 100 mL de água Milli-Q. Essa solução foi preparada, em todos os casos, imediatamente antes de sua utilização devido à sua instabilidade.

### 2.3 Preparo das esferas de quitosana

As esferas de quitosana foram preparadas com algumas adaptações da metodologia de Souza *et al.* (2010). Primeiramente, foi preparada uma solução de quitosana 4% (m/v), pela adição de quitosana em pó (4,0 g) a uma solução de ácido acético 5% (v/v). O sistema foi

homogeneizado com o auxílio de um misturador elétrico. As esferas foram obtidas através do gotejamento desta solução, utilizando-se uma seringa (20 mL) acoplada a uma agulha (1,2 x 40 mm), a uma solução de hidróxido de sódio 8% (m/v). Nesta etapa, manteve-se agitação constante. Na sequência, o sistema foi mantido em repouso por 16 h. Passado esse tempo, as esferas foram lavadas com fluxo contínuo de água destilada até se atingir pH próximo de 7 e depois armazenadas em água destilada até o processo de deposição das NP Fe/Ni.

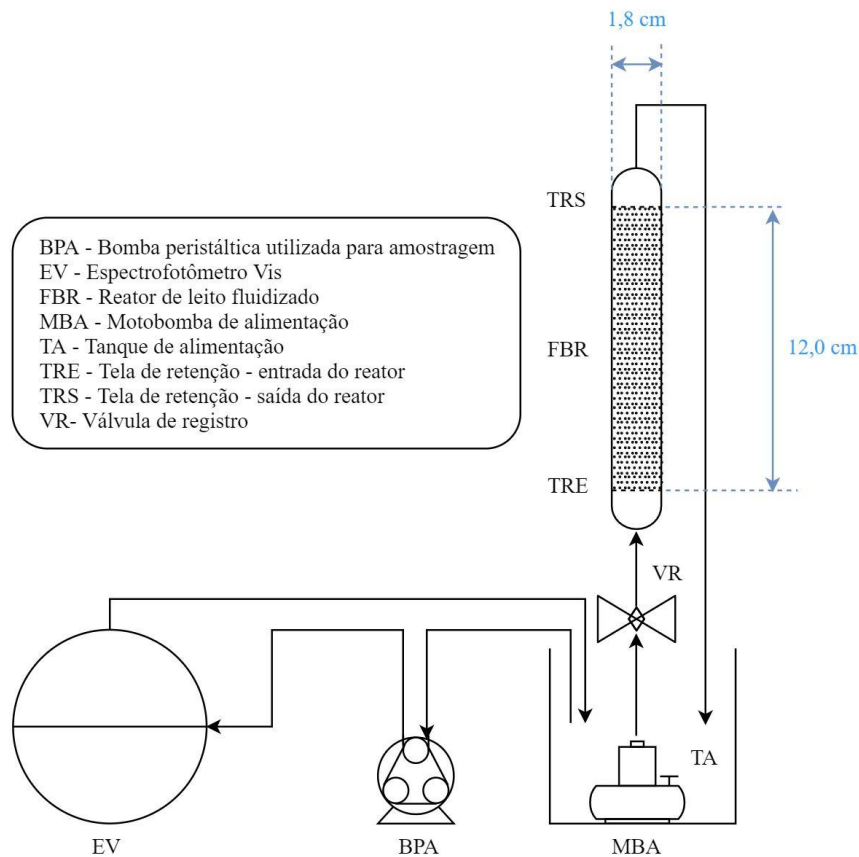
### **2.3.1 Deposição das NPs Fe/Ni sobre as esferas de quitosana**

Secou-se previamente as esferas de quitosana em estufa a  $80 \pm 10$  °C por 6 h. Na sequência, 1,1065 g dessas esferas foram adicionadas à 50 mL de uma solução aquosa contendo 0,3918 g de sulfato ferroso heptahidratado e 0,0377 g de nitrato de níquel hexahidratado. O sistema foi mantido em condições inertes, borbulhando-se N<sub>2</sub> (gás inerte) durante 10 min, o qual foi vedado com plástico Parafilm® M. Dois orifícios foram feitos, um para entrada de N<sub>2</sub> e o outro para saída de gás. Após esse tempo, o sistema foi vedado novamente com plástico Parafilm® M e submetido a agitação orbital por 80 min para adsorção dos metais (Fe e Ni). Posteriormente, as esferas foram recolhidas em uma peneira (abertura de 1 mm), lavadas com água deionizada e transferidas para um frasco de Erlenmeyer contendo 30 mL de uma solução de borohidreto de sódio 1,08 mol L<sup>-1</sup>. Novamente, o sistema foi submetido a borbulhamento de N<sub>2</sub> por 10 min, vedado e submetido a agitação orbital por 20 min. Após a etapa de redução dos metais, as esferas foram retidas em uma peneira (abertura de 1 mm) e lavadas com água deionizada e etanol. Por final, as NPs Fe/Ni suportadas em esferas de quitosana foram secas em um evaporador rotativo à 85 °C e armazenadas sob refrigeração ( $-20 \pm 5$  °C).

### **2.4 Construção do reator**

Inicialmente, foi construído e instalado um sistema experimental, conforme representado na Figura 4.1, composto por um reator de leito fluidizado cilíndrico de vidro (12 cm de altura e 1,8 cm de diâmetro interno). Esse reator foi operado com recirculação completa, sendo alimentado por sua base com a fase líquida, inicialmente presente em um tanque de alimentação cilíndrico (12 cm de altura e 8,5 cm de diâmetro interno), por meio de uma motobomba submersa *Sarlobetter S300*. A base e o topo da coluna do reator foram delimitados por telas de poliéster, com aproximadamente 1 mm de abertura, para a retenção das EQ-Fe/Ni inseridas no seu interior. A vazão de recirculação da fase líquida foi controlada através do

fechamento/abertura de uma válvula de registro, localizada entre a saída da motobomba e a entrada do reator. Amostras da fase líquida foram coletadas continuamente do tanque de alimentação por meio de bomba peristáltica para serem analisadas por espectrofotometria de absorção molecular.



**Figura 4.1.** Esquema simplificado do sistema experimental composto por um Reator de Leito Fluidizado. Leito composto por NPs Fe/Ni suportadas em esferas de quitosana.

## 2.5 Determinação da velocidade mínima de fluidização

### 2.5.1 Ensaios fluidodinâmicos e construção da curva característica da fluidização homogênea

Foram realizados ensaios fluidodinâmicos visando determinar a velocidade superficial mínima de fluidização referente à condição operacional do experimento de degradação. Esses testes foram realizados utilizando-se água deionizada como a fase líquida e as próprias EQ-

Fe/Ni como material componente do leito. Logo, foram inseridos 7,5 g de EQ-Fe/Ni no reator, e, variou-se a vazão de circulação da fase líquida, registrando-se os valores de altura do leito.

A vazão volumétrica ( $Q$ ) foi determinada através da medição do volume de água ( $V$ ) coletado na saída do reator em provetas (de 5, 10, 25 e 100 mL, conforme a intensidade da vazão) no intervalo de tempo ( $t$ ) de 10 segundos, sendo calculada pela Equação 4.1.

$$Q = \frac{V}{t} \quad (\text{Eq.4.1})$$

A medição da vazão foi realizada em triplicata e adotou-se a média das três leituras para a construção da curva de fluidização. A velocidade superficial do fluido nas condições de mínima fluidização ( $q_{mf}$ ) foi calculada pela razão entre a vazão referente a este ponto ( $Q_{mf}$ ) e a área da seção transversal da coluna do reator ( $A_t$ ) conforme a Equação 4.2.

$$q_{mf} = \frac{Q_{mf}}{A_t} \quad (\text{Eq.4.2})$$

Sendo  $A_t$  calculada com base no diâmetro interno da coluna do reator ( $D_r$ ) pela Equação 4.3.

$$A_t = \frac{\pi D_r^2}{4} \quad (\text{Eq.4.3})$$

A altura do leito foi medida com o auxílio de uma régua milimetrada, sendo considerada como a distância entre o plano formado pela base da coluna (tela de retenção de entrada do reator) e o ponto mais alto da coluna atingido pelas partículas sólidas.

### **2.5.2 Cálculo teórico da velocidade superficial em condição de mínima fluidização**

A velocidade mínima de fluidização ( $q_{mf}$ ) foi calculada teoricamente por meio da Equação 1.14 (Capítulo 1) (extrapolação da equação de *Ergun* apresentada por (KUNII; LEVENSPIEL, 1991)) adotando-se os valores de  $K_1$  e  $K_2$  apresentados na Tabela 1.2, (Capítulo 1). Das outras variáveis necessárias para o cálculo,  $\mu$  (viscosidade dinâmica da fase fluida),  $\rho_f$  (massa específica da fase fluida) e  $g$  (aceleração gravitacional) tiveram seus valores obtidos

na literatura, considerando-se a água como a fase fluída, enquanto  $\rho_p$  (densidade das partículas) e  $d_p$  (diâmetro das partículas) foram determinadas experimentalmente.

A densidade das partículas foi determinada pelo método picnométrico utilizando-se um picnômetro de 25 mL. A massa do picnômetro vazio ( $m_1$ ) e completo com água ( $m_2$ ) foram medidas. Na sequência, a massa do picnômetro contendo 7,5 g de EQ-Fe/Ni e o restante de seu volume completo por água ( $m_3$ ) também foi medida. Finalmente, o valor de  $\rho_p$  foi calculado de acordo com Equação 4.4 (PEÇANHA, 2017).

$$\rho_p = \frac{m_e \rho_a}{(m_2 - m_1) - (m_3 - m_1 - m_e)} \quad (\text{Eq.4.4})$$

Onde:  $m_e$  = massa de EQ-Fe/Ni empregada no experimento [M];  $\rho_a$  = massa específica da água [M.L<sup>-3</sup>];  $m_1$  = massa do picnômetro vazio [M];  $m_2$  = massa do picnômetro cheio de água [M];  $m_3$  = massa do picnômetro contendo  $m_e$  e com o restante do seu volume completo com água [M].

Adotou-se nos cálculos o diâmetro médio de Sauter ( $\bar{d}_{pS}$ ) determinado para um conjunto de EQ-Fe/Ni amostrado (item 2.6.2.3) como valor de diâmetro das partículas ( $d_p$ ).

### 2.3.3 Condições de operação do reator de leito fluidizado

Para que a motobomba trabalhasse completamente submersa (exigência do equipamento utilizado) utilizou-se 300 mL da solução do corante (10 mg L<sup>-1</sup>) e uma massa de 7,5 g de EQ-Fe/Ni no interior do reator. As condições experimentais do experimento no reator são apresentadas de forma resumida na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1.** Condições reacionais do experimento de remoção do corante *Vermelho Direto 80* no reator de leito fluidizado com circulação completa

| Parâmetro                                | Valor numérico     |
|------------------------------------------|--------------------|
| Concentração VD-80 (mg L <sup>-1</sup> ) | 10                 |
| Volume de solução (mL)                   | 300                |
| Massa EQ-Fe/Ni no reator (g)             | 7,5                |
| Temperatura inicial da solução           | 25,3 °C (ambiente) |
| pH inicial da solução                    | 5,7 (não ajustado) |

### 2.3.4 Controle analítico das amostras tratadas no Reator de Leito Fluidizado

A concentração remanescente do corante foi monitorada por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Vis, de forma *on-line* nos 90 minutos iniciais na região do visível utilizando-se o equipamento Ocean Optics USB-2000+. Alíquotas também foram retiradas em diferentes intervalos de tempo para monitoramento na região UV/Vis. Utilizou-se um espectrofotômetro Thermo Scientific Evolution Array. Utilizou-se uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico.

Ao início e final da reação foram medidos o pH (parâmetro abordado pela Resolução CONAMA N°430/2011) e a turbidez da solução. Para as leituras do valor de pH utilizou-se o pHmetro de bancada LAB1000 trabalhando com um eletrodo combinado de vidro selado AF405 MS TECNOPON. Para as leituras de turbidez utilizou-se um turbidímetro PoliControl AP2000.

Foram feitas análises de Espectroscopia de Absorção Atômica das amostras coletadas da solução antes e após o experimento para se determinar a concentração de Fe e Ni lixiviada do material para a fase líquida. Foi utilizado um equipamento Agilent Technologies 240 FS AA. Foram construídas curvas de analíticas para Fe, na faixa de concentração entre 2,5 e 15,0 mg L<sup>-1</sup>, e outra para Ni, na faixa de concentração entre 2,5 e 12 mg L<sup>-1</sup>.

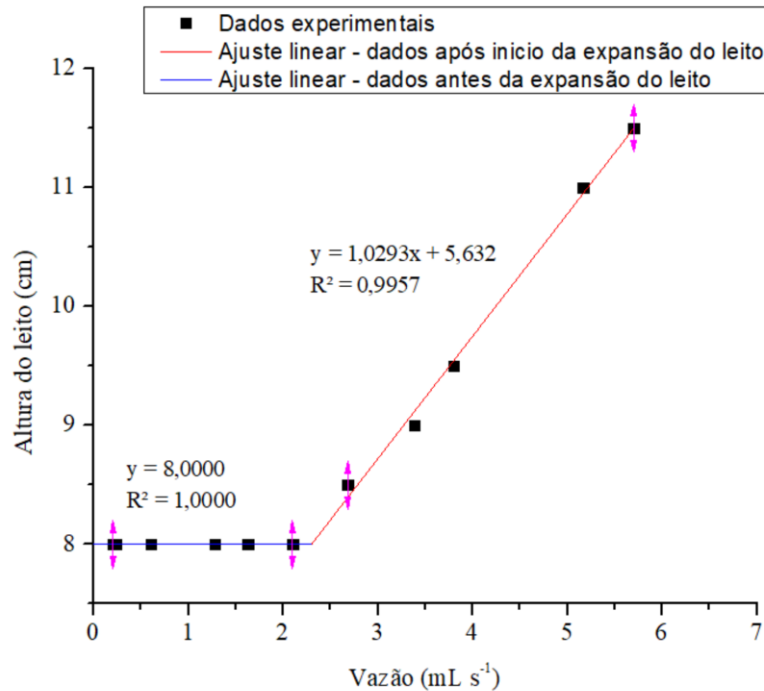
### **3. Resultados e discussão**

#### **3.1 Determinação da velocidade mínima de fluidização**

Um dos parâmetros mais importantes para operação do FBR é a velocidade mínima de fluidização ( $q_{mf}$ ), pois além de estabelecer a condição mínima necessária para que aconteça a fluidização, serve de valor referencial para prevenir que aconteça o arraste das partículas. Ou seja, caso o sistema opere com uma velocidade superficial abaixo da  $q_{mf}$ , a fluidização não ocorre, e, caso opere com uma velocidade superficial muito acima de  $q_{mf}$  pode ocorrer o arraste das partículas.

##### **3.1.1 Ensaios fluidodinâmicos e construção da curva característica da fluidização homogênea**

Inicialmente, a motobomba foi ligada mantendo-se a válvula de registro totalmente aberta para que o fluído circulasse com a máxima vazão possível. Atingida a fluidização do leito, a motobomba foi desligada e a altura do leito na qual as partículas se acomodaram livremente foi registrada, a qual correspondeu a 8 cm. Em seguida, a motobomba foi ligada novamente, no entanto partindo-se de uma vazão mais baixa, a qual foi aumentada gradativamente, sendo os valores de vazão e altura do leito correspondente registrados. Os resultados são apresentados na Figura 4.2.



**Figura 4.2.** Curva característica de fluidização obtida a partir dos dados experimentais de vazão da fluido e altura do leito correspondente.

Pode-se observar na Figura 4.2 que os dados se ajustam bem a duas retas de tendência. Uma das retas é referente à condição de leito fixo, na qual a altura do leito permanece constante à medida que se aumenta a vazão. A outra é referente à condição de leito fluidizado, na qual se observa o aumento da altura do leito com o aumento da vazão. A partir do ajuste linear dos dados, determinou-se o ponto de transição entre os dois regimes fluidodinâmicos (intersecção entre as duas retas), correspondente à condição de mínima fluidização. Portanto, a partir dos dados experimentais, obteve-se que a fluidização do leito se inicia a uma vazão ( $Q_{mf}$ ) de 2,30 mL s<sup>-1</sup>, que corresponde à velocidade superficial ( $q_{mf}$ ) de  $9,04 \times 10^{-3}$  m s<sup>-1</sup>.

Com base nesses resultados, a vazão de 5,7 mL s<sup>-1</sup>, que resultou na altura do leito de 11,5 cm, foi selecionada para os estudos de remoção do corante Vermelho Direto 80. O critério de seleção foi baseado na máxima agitação das partículas (máxima expansão do leito) sem que se observasse arraste das mesmas.



### 3.1.2 Cálculo teórico da velocidade superficial em condição de mínima fluidização

Pelo método picnômétrico, obteve-se que as EQ-Fe/Ni possuem uma massa específica ( $\rho_p$ ) de 1407,1 kg/m<sup>3</sup>. Com base na distribuição de frequência de tamanhos obtida por meio de ensaio granulométrico (Capítulo 2, pág. 38) e aplicação da Equação 1.18, as EQ-Fe/Ni amostradas apresentaram um diâmetro médio de Sauter ( $\bar{d}_{pS}$ ) de 1,92 mm, que foi adotado como valor do diâmetro das partículas ( $d_p$ ). Logo, os valores adotados para as variáveis são apresentados na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2.** Valores adotados para as variáveis nos cálculos da velocidade mínima de fluidização

| Variável | Valor adotado                                             |
|----------|-----------------------------------------------------------|
| $\rho_p$ | 1407,1 kg m <sup>-3</sup>                                 |
| $d_p$    | 1,92x10 <sup>-3</sup> m                                   |
| $\rho_f$ | 997 kg m <sup>-3</sup>                                    |
| $\mu$    | 1,003x10 <sup>-3</sup> kg m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> |
| $g$      | 9,81 m s <sup>-1</sup>                                    |

Onde:  $\rho_p$  = massa específica da partículas,  $d_p$  = diâmetro das partículas,  $\rho_f$  = massa específica do fluido,  $\mu$  = viscosidade dinâmica do fluido e  $g$  = aceleração gravitacional.

Os valores obtidos no cálculo teórico da velocidade mínima de fluidização ( $q_{mf}$ ) pela Equação 1.14, extrapolação da equação de *Ergun*, utilizando-se valores das constantes  $K_1$  e  $K_2$  determinados por diferentes autores (Tabela 1.2), são apresentados na Tabela 4.3. Nessa tabela também são apresentados os valores calculados para o número de Reynolds referente à condição de mínima fluidização. Esse parâmetro é utilizado para classificar o regime de escoamento de um fluido (escoamento turbulento, de transição ou laminar) o qual depende da sua velocidade e viscosidade, e, da dimensão característica do sistema por onde é escoado. O regime de escoamento do fluido interfere no movimento das partículas no leito, logo no regime de fluidização (fluidização homogênea, borbulhante, tipo *slug* etc). Por isso, esses valores de  $K_1$  e  $K_2$  tabelados aplicam-se somente para uma determinada faixa de número de Reynolds.

**Tabela 4.3.** Valores obtidos nos cálculos teóricos da velocidade superficial mínima de fluidização utilizando-se valores de  $K_1$  e  $K_2$  presentes na literatura.

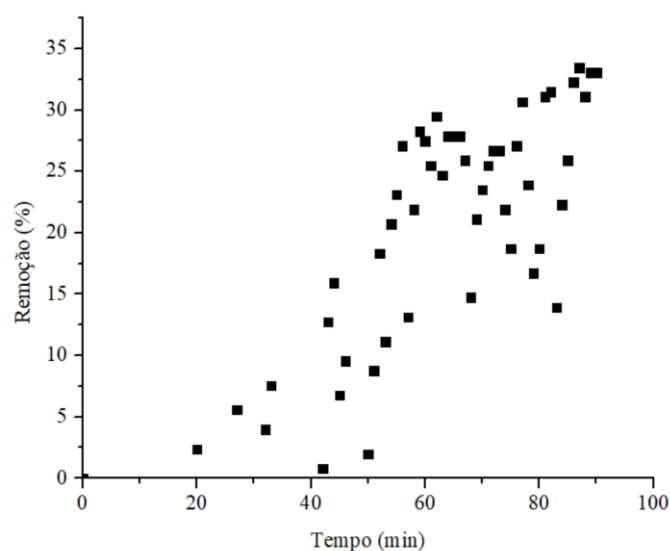
| Constantes ( $K_1$ e $K_2$ ) utilizadas | $Re_{pmf}^a$ | $q_{mf}$ (m s <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup> | Desvio em relação ao valor experimental (%) |
|-----------------------------------------|--------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Wen e Yu (1966)                         | 14,12        | $7,40 \times 10^{-3}$                      | -18,13                                      |
| Richardson (1971)                       | 15,42        | $8,08 \times 10^{-3}$                      | -10,63                                      |
| Saxena e Vogel (1977)                   | 22,15        | $1,16 \times 10^{-2}$                      | 28,40                                       |
| Babu <i>et al.</i> (1978)               | 24,47        | $1,28 \times 10^{-2}$                      | 41,86                                       |
| Grace (1982)                            | 16,29        | $8,53 \times 10^{-3}$                      | -5,58                                       |
| Chitester <i>et al.</i> (1984)          | 18,39        | $9,64 \times 10^{-3}$                      | 6,63                                        |

<sup>a</sup> $Re_{pmf}$  número de Reynolds na condição de mínima fluidização, <sup>b</sup> $q_{mf}$  velocidade mínima de fluidização

Pela Tabela 4.3 observa-se que os valores calculados para o número de Reynolds relativo à condição de mínima fluidização ( $Re_{pmf}$ ) estiveram dentro da faixa em que não se observa grandes variações no valor de  $K_1$  e  $K_2$  para diferentes tipos de partículas ( $0,001 < Re_{pmf} < 4000$ ). Portanto o cálculo utilizando-se os valores tabelados se trata de uma estimativa plausível (KUNII; LEVENSPIEL, 1991). Os valores calculados para a velocidade mínima de fluidização ( $7,40 \times 10^{-3}$  a  $1,28 \times 10^{-2}$  m s<sup>-1</sup>) estiveram próximos do valor obtido experimentalmente ( $9,04 \times 10^{-3}$  m s<sup>-1</sup>), apresentando desvios relativos da ordem de 5,58 a 41,86%. Nota-se que o cálculo empregando os valores de  $K_1$  e  $K_2$  determinados por Grace (1982) foi o que resultou em um valor de  $q_{mf}$  ( $9,28 \times 10^{-3}$  m s<sup>-1</sup>) mais próximo do experimental, com desvio de apenas 5,58%.

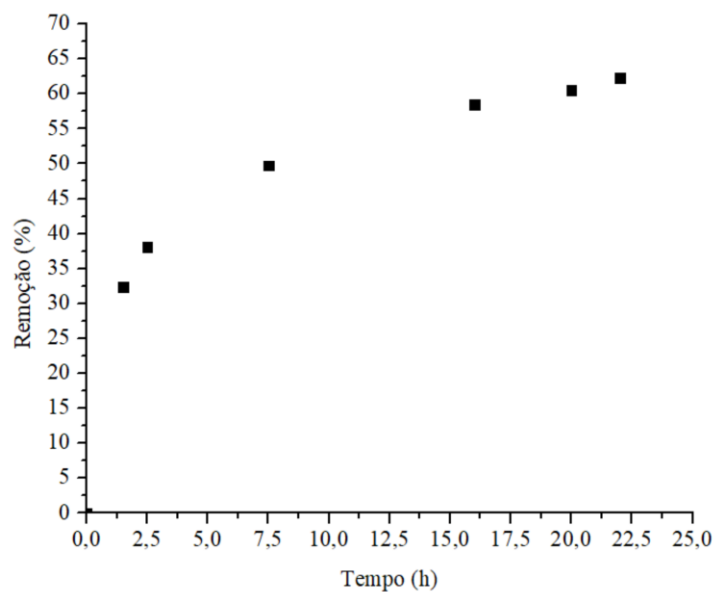
### 3.2 Ensaio de remoção do corante Vermelho Direto 80 no reator de leito fluidizado

Após otimização dos parâmetros de fluidização, foram realizados ensaios de remoção do corante Vermelho Direto 80 no reator de leito fluidizado. A Figura 4.3 mostra os resultados obtidos para o monitoramento *online* nos 90 primeiros minutos de reação. Foram observadas consideráveis flutuações instrumentais que podem ser explicadas pela entrada de ar na cubeta, as quais, possivelmente, foram responsáveis por interferências na leitura. Entretanto, pode-se observar um aumento da remoção com o tempo, chegando a aproximadamente 35% em 90 minutos de reação.



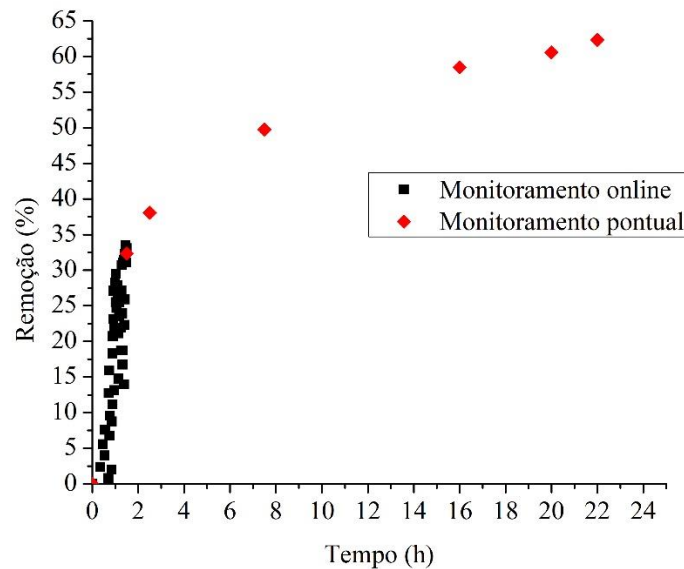
**Figura 4.3.** Remoção do corante Vermelho Direto 80 ao longo do tempo de reação. Monitoramento *online* por Espectrofotometria Vis. Condições reacionais:  $[VD-80]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ; dose EQ-Fe/Ni =  $50 \text{ g L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ \text{ C}$ .

A Figura 4.4 apresenta os resultados obtidos para alíquotas retiradas ao longo da reação em intervalos de tempo pré-estabelecidos (1,5h, 2,5h, 7,5h, 16h, 20h e 22h). Observa-se um aumento acentuado da remoção do corante nos 90 minutos iniciais no qual se atinge  $\approx 35 \%$  de remoção do corante, valor compatível com o obtido no monitoramento *online*. Entre os pontos referentes a 16 e 20 h de reação, não se observa diferença significativa nos resultados, que apresentaram remoções de  $\approx 59$  e  $61 \%$ , respectivamente, sugerindo que a reação já estava tendendo ao equilíbrio. Ao final das 22h de reação, atingiu-se uma remoção de  $\approx 62 \%$ . Uma etapa prévia de filtração, antes da leitura no espectrofotômetro, não resultou numa maior remoção do corante (63,2%).



**Figura 4.4.** Remoção do corante Vermelho Direto 80 ao longo do tempo de reação. Monitoramento pontual por Espectrofotometria UV/Vis Condições reacionais:  $[VD-80]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ; dose EQ-Fe/Ni =  $50 \text{ g L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ \text{ C}$ .

Os resultados obtidos pelos monitoramentos *online* e pontual são apresentados conjuntamente na Figura 4.5 a título de comparação. Observa-se que os resultados foram coerentes, ao passo que após 1,5 h de reação ambas análises atestaram valores de remoção do VD-80 de aproximadamente 33%.



**Figura 4.5.** Remoção do corante Vermelho Direto 80 ao longo do tempo de reação. Monitoramentos *online* e pontual por Espectrofotometria Vis. e Espectrofotometria UV/Vis. respectivamente. Condições reacionais:  $[VD-80]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ; dose EQ-Fe/Ni =  $50 \text{ g L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ \text{ C}$ .

De modo semelhante aos experimentos relativos ao Planejamento Fatorial, houve aumento do pH da solução após 22 h de reação, nesse caso de 5,7 para 8,7. Vale destacar que o pH final da solução esteve dentro da faixa permitida para o lançamento de efluentes diretamente em corpos receptores (pH entre 5 e 9) definida pela resolução CONAMA n° 430/2011. Houve também um aumento da turbidez da solução de 0,67 para 23,9 NTU, o qual pode ser atribuído à formação de hidróxidos dos metais formados *in situ*.

Para avaliar a lixiviação dos metais suportados nas esferas de quitosana no sistema, foram realizadas análises de absorção atômica da amostra no tempo zero e após 22 h de reação. Na amostra coletada após 22 h de reação, os elementos Fe e Ni foram detectados, mas estavam abaixo dos Limites de Quantificação do método ( $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ , para ambos metais). Tais resultados mostram que ocorre a lixiviação, porém a concentração dos metais esteve abaixo dos valores máximos permitidos definidos pela resolução CONAMA n° 430/2011 ( $15 \text{ mg L}^{-1}$  de Fe dissolvido e  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$  de Ni total).

### **3.3. Comparação dos resultados do Planejamento Fatorial e do Reator de Leito Fluidizado**

A remoção após 22h de reação (considerando as amostras sem ajuste prévio de pH antes da filtração) foi ligeiramente inferior para o processo no reator de leito fluidizado (63,2%) em comparação aos Ensaios 2 (69,5%) e 4 (71,4%) do Planejamento Fatorial de Experimentos (Cap. 3, pág. 58). Nesses experimentos foram aplicadas a mesma proporção mássica entre o corante e as EQ-Fe/Ni. Tal diferença pode ser explicada pelo fato de que no reator em batelada toda solução está em contato contínuo com o material, diferentemente do que ocorre no reator de leito fluidizado com recirculação. O pH da solução após 22 h de reação foi menor para o processo no reator de leito fluidizado (8,7) em relação aos dos ensaios em batelada do Planejamento Fatorial de Experimentos (9,5-9,8) (Cap. 3, pág. 58).

## **4. Conclusões**

A partir dos resultados obtidos foi possível demonstrar que as EQ-Fe/Ni apresentam potencial para serem aplicadas na remoção de corantes presentes em fase aquosa. O processo de remoção do corante Vermelho Direto 80 depende da dose de EQ-Fe/Ni aplicada, no entanto, não depende do pH inicial do meio. O processo empregando as EQ-Fe/Ni em reator de leito fluidizado resultou numa baixa lixiviação dos metais para o meio nas condições testadas, o que corresponde a um avanço, pois não gera poluição secundária no sistema e facilita a recuperação do material.

### CONCLUSÃO GERAL

A deposição das nanopartículas à base de Fe e Ni em sílica, bentonita e esferas de quitosana deu origem à materiais com características distintas.

As NPs Fe/Ni em suporte de esferas de quitosana (EQ-Fe/Ni), dentre os materiais obtidos, apresentaram características mais vantajosas para aplicação em reatores leito fluidizado (distribuição de tamanho estreita, maior resistência mecânica e suporte satisfatório das NPs Fe/Ni).

Em relação a otimização da metodologia de suporte das NPs Fe/Ni nas EQ, a “Via C” foi a que resultou no material com comportamento hidrodinâmico mais favorável, maior estabilidade química e que apresentou baixa lixiviação dos metais em condição de aplicação.

As EQ-Fe/Ni (obtidas pela “Via C”) apresentaram potencial para serem aplicadas na remoção de corantes presentes em fase aquosa, sugere-se que os mecanismos envolvidos no processo sejam adsortivos e degradativos.

Nas condições experimentais dos ensaios do planejamento fatorial, considerando as amostras em que não se ajustou o pH, o pH inicial do sistema não afetou a remoção do corante, no entanto, quanto maior a dose de EQ-Fe/Ni, maior foi a remoção do corante.

Portanto, a aplicação das EQ-Fe/Ni no reator de leito fluidizado se apresenta como um avanço, levando-se em conta a baixa lixiviação dos metais para o meio após a reação.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir são apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Estudar se o ajuste contínuo do pH da solução ao longo do processo afeta de maneira significativa a remoção do corante.
- Estudar o processo de recuperação das EQ-Fe/Ni através de uma nova redução química.
- Estudar a aplicação das EQ-Fe/Ni recuperadas no processo de remoção do corante no reator de leito fluidizado.
- Estudar a estabilidade das EQ-Fe/Ni quando submetidas a diferentes formas de armazenamento (*e.g.* refrigeração, submersas em álcool e expostas ao ar).
- Realizar estudos de toxicidade aguda da solução corante antes e após a reação.
- Realizar um estudo de dessorção visando confirmar o mecanismo principal atuante na remoção de cor.
- Estudar a aplicação das EQ-Fe/Ni para remoção de outras classes de corantes (*e.g.* corantes reativos) e outros corantes diretos.
- Estudar a remoção de cor em efluentes reais da indústria têxtil aplicando-se as EQ-Fe/Ni.
- Estudar a remoção do corante pelas EQ-Fe/Ni em reator de leito fixo.
- Estudar a combinação do processo de remoção do corante no reator de leito fluidizado com outros abordados na literatura (*e.g.* biodegradação)
- Estudar a síntese das EQ-Fe/Ni utilizando-se um agente redutor com menor toxicidade, menor periculosidade e mais viável economicamente.



**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ABIT. **Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção**. Perfil do Setor. 2017. Disponível em: < <http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>> Acesso em: 08/05/2017.

ARANAZ, I. et al. Functional characterization of chitin and chitosan. **Current chemical biology**, v. 3, n. 2, p. 203-230, 2009.

BARBOSA, M. A. et al. Chitosan. **Comprehensive Biomaterials II**. v. 2. p. 279–305, 2017.

BHASKAR, A. V. et al. Recent progress on Fe-based nanoparticles : synthesis, properties, characterization and environmental applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 4, p. 3537–3553, 2016.

BOKARE, A. D. et al. Iron-nickel bimetallic nanoparticles for reductive degradation of azo dye Orange G in aqueous solution. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 79, n. 3, p. 270-278, 2008.

BOKARE, A. D. et al. Effect of surface chemistry of Fe– Ni nanoparticles on mechanistic pathways of azo dye degradation. **Environmental science & technology**, v. 41, n. 21, p. 7437-7443, 2007.

CANELLA, K. M. N. C.; GARCIA, R. B.. Caracterização de quitosana por cromatografia de permeação em gel–influência do método de preparação e do solvente. **Quim. Nova**, v. 24, n. 1, p. 13-17, 2001.

CHIBA, S. et al. Fluidised binary mixtures in which the denser component may be flotsam. **Powder Technology**, v. 26, n. 1, p. 1-10, 1980.

CHOI, H. et al. Synthesis of reactive nano-Fe/Pd bimetallic system-impregnated activated carbon for the simultaneous adsorption and dechlorination of PCBs. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 11, p. 3649-3655, 2008.

CHRISTIE, R. M. **Colour Chemistry 2nd edition**. 2. ed. Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry, 2015.

CISNEROS, R. L.; ESPINOZA, A. G.; LITTER, M. I. Photodegradation of an azo dye of the textile industry. **Chemosphere**, v. 48, n. 4, p. 393-399, 2002.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357 de 17 de março de 2005, do CONAMA. Brasília, DF. 2011.

CORREIA, V. M.; STEPHENSON, T.; JUDD, S. J. Characterisation of textile wastewaters-a review. **Environmental technology**, v. 15, n. 10, p. 917-929, 1994.

CRANE, R. A.; SCOTT, T. B. Nanoscale zero-valent iron : Future prospects for an emerging water treatment technology. **Journal of Hazardous Materials**, v. 211–212, p. 112–125, 2012.

CREMASCO, M. A. **Operações unitárias em sistemas particulados e fluidomecânicos**. São Paulo: Blucher, v. 212, p. 423, 2012.

DALEFFE, R. V.; FERREIRA, M. C.; FREIRE, J. T. Effects of binary particle size distribution on the fluid dynamic behavior of fluidized, vibrated and vibrofluidized beds. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 1, p. 83-94, 2008.

GHALY, A. et al. Production, characterization and treatment of textile effluents: a critical review. **Journal of Chemical Engineering & Process Technology**, v. 5, n. 1, p. 1–19, 2013.

GOLKA, K.; KOPPS, S.; MYSLAK, Z. W. Carcinogenicity of azo colorants: influence of solubility and bioavailability. **Toxicology letters**, v. 151, n. 1, p. 203-210, 2004.

GUPTA, V. K. et al. Application of low-cost adsorbents for dye removal—A review. **Journal of environmental management**, v. 90, n. 8, p. 2313-2342, 2009.

FIEMG - **Federação das Indústrias do Estado de Minas Gerais**, FEAM - **Fundação Estadual do Meio Ambiente de Minas Gerais**. Guia técnico ambiental da indústria têxtil. Belo Horizonte, MG, 2014.

FAN, L. S; ZHU, C. **Principles of gas-solid flows**. Cambridge University Press, 2005.

FORGACS, E.; CSERHATI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a

review. **Environment international**, v. 30, n. 7, p. 953-971, 2004.

FORMISANI, B. Packing and fluidization properties of binary mixtures of spherical particles. **Powder technology**, v. 66, n. 3, p. 259-264, 1991.

FRARE, L. M. et al. Linearização do modelo log-normal para distribuição de tamanho de partículas. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 22, n. 5, p. 1235-1239, 2000.

HAI, F. I.; YAMAMOTO, K.; FUKUSHI, K. Hybrid treatment systems for dye wastewater. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 4, p. 315-377, 2007.

HAYAT, H. et al. Comparative decolorization of dyes in textile wastewater using biological and chemical treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 154, p. 149–153, 2015.

HOMEM, E. M. **Remoção de Chumbo , Níquel e Zinco em Zeólita Utilizando Sistema de Leito Fluidizado**. 2001. 132f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, SP, 2001.

JORTNER, J.; RAO, C. N. R. Nanostructured advanced materials. Perspectives and directions. **Pure and applied chemistry**, v. 74, n. 9, p. 1491-1506, 2002.

KHAN, M. J. H. et al. Journal of Industrial and Engineering Chemistry CFD simulation of fluidized bed reactors for polyolefin production – A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 6, p. 3919–3946, 2014.

KUNII, D.; LEVENSPIEL, O. **Fluidization engineering**. Elsevier, 1991.

LEÃO, M. M. D. et al. Controle ambiental na indústria têxtil: acabamento de malhas. **Belo Horizonte: Projeto Minas Ambiente**, 2002.

LI, A. et al. Debromination of decabrominated diphenyl ether by resin-bound iron nanoparticles. **Environmental science & technology**, v. 41, n. 19, p. 6841-6846, 2007.

LIU, W. J.; QIAN, T. T.; JIANG, H. Bimetallic Fe nanoparticles: Recent advances in synthesis and application in catalytic elimination of environmental pollutants. **Chemical Engineering**

**Journal**, v. 236, p. 448–463, 2014.

LUO, S. et al. Synthesis of reactive nanoscale zero valent iron using rectorite supports and its application for Orange II removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 223, p. 1–7, 2013.

MCGLINCHEY, Don. **Characterisation of bulk solids**. John Wiley & Sons, 2009.

MERKUS, H. G. **Particle size measurements: fundamentals, practice, quality**. Springer Science & Business Media, 2009.

METCALF & EDDY. **Wastewater engineering: treatment and resource recovery**. McGraw-Hill, 2014.

MOHAMMED, M. et al. Applications of fluidized bed reactors in wastewater treatment - A review of the major design and operational parameters. **Journal of Cleaner Production**, v. 141, p. 1492–1514, 2017.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. John Wiley & Sons, 2001.

NODA, K. et al. Minimum fluidization velocity of binary mixture of particles with large size ratio. **Powder Technology**, v. 46, n. 2-3, p. 149-154, 1986.

NTAMPEGLIOTIS, K. et al. Decolorization kinetics of Procion H-ex1 dyes from textile dyeing using Fenton-like reactions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 1, p. 75-84, 2006.

O'CARROLL, D. et al. Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation. **Advances in Water Resources**, v. 51, p. 104–122, 2013.

PEÇANHA, Ricardo. **Sistemas Particulados#: Operações unitárias envolvendo partículas e fluídos**. Elsevier Brasil, 2017.

PEREIRA, W. S.; FREIRE, R. S. Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 130-136, 2005.

RAMAN, C. D.; KANMANI, S. Textile dye degradation using nano zero valent iron: A review.

**Journal of Environmental Management**, v. 177, p. 341–355, 2016.

SARATALE, R. G. et al. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: a review. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 42, n. 1, p. 138-157, 2011.

SHAUL, G. M. et al. Fate of water soluble azo dyes in the activated sludge process. **Chemosphere**, v. 22, n. 1-2, p. 107-119, 1991.

SHI, L.; ZHANG, X.; CHEN, Z. Removal of Chromium (VI) from wastewater using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron. **Water Research**, v. 45, n. 2, p. 886–892, 2010.

SHU, H. Y. et al. Using resin supported nano zero-valent iron particles for decoloration of Acid Blue 113 azo dye solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 184, n. 1–3, p. 499–505, 2010.

SILVA, M. C.; FIDELES, T. B.; FOOK, M. V. L. Esferas de quitosana e quitosana / curcumina pelo método de gelificação ionotrópica: influência da incorporação do fármaco. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 10, n. 1, p. 21–28, 2015.

SOUZA, K. V. de; ZAMORA, P. G. P; ZAWADZKI, S. F. Esferas de quitosana/Fe na degradação do corante azul QR-19 por processos foto-Fenton utilizando luz artificial ou solar. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, n. 3, 2010.

STEFANIUK, M.; OLESZCZUK, P.; SIK, Y. Review on nano zerovalent iron ( nZVI ): From synthesis to environmental applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 287, p. 618–632, 2016.

TEÓFILO, R. F. et al. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, 2006.

TISA, F. et al. Applicability of fluidized bed reactor in recalcitrant compound degradation through advanced oxidation processes : A review. **Journal of Environmental Management**, v. 146, p. 260–275, 2014a.

TISA, F.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. M. A. W. Basic design of a fluidized bed reactor for wastewater treatment using fenton oxidation. **International Journal of Innovation**,

**Management and Technology**, v. 5, n. 2, p. 93, 2014.

UNIVERSITY OF FLORIDA. Fluidization: A unit operation in chemical engineering. **UNIVERSITY OF FLORIDA**, fevereiro de 2017. 13p. Disponível em: <<http://www.che.ufl.edu/unit-ops-lab/experiments/fb/fb-manual.pdf>> Acesso em: 16/01/2017.

VERMA, Y. Acute toxicity assessment of textile dyes and textile and dye industrial effluents using *Daphnia magna* bioassay. **Toxicology and industrial health**, v. 24, n. 7, p. 491-500, 2008.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. New York: McGraw-Hill, 1993.

WANG, J. et al. Iron–copper bimetallic nanoparticles supported on hollow mesoporous silica spheres: an effective heterogeneous Fenton catalyst for orange II degradation. **RSC Advances**, v. 5, n. 85, p. 69593-69605, 2015.

WANG, T. et al. Functional clay supported bimetallic nZVI / Pd nanoparticles used for removal of methyl orange from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 262, p. 819–825, 2013.

WENG, X. et al. Chitosan stabilized bimetallic Fe/Ni nanoparticles used to remove mixed contaminants-amoxicillin and Cd (II) from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 229, p. 27–34, 2013.

WENG, X. et al. Degradation mechanism of amoxicillin using clay supported nanoscale zero-valent iron. **Applied Clay Science**, v. 147, n. July, p. 137–142, 2017.

YAN, W. et al. Iron nanoparticles for environmental clean-up: recent developments and future outlook. **Environmental Science: Processes & Impacts**, n. d, p. 63–77, 2013.

YANG, Wen-ching (Ed.). **Handbook of fluidization and fluid-particle systems**. CRC press, 2003.

ZHU, B.-W.; LIM, T.-T.; FENG, J.. Reductive dechlorination of 1, 2, 4-trichlorobenzene with palladized nanoscale Fe<sub>0</sub> particles supported on chitosan and silica. **Chemosphere**, v. 65, n.

7, p. 1137-1145, 2006.