



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA QUÍMICA**

**FELIPE SANTANA DE OLIVEIRA CRUZ**

**APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE Fe/Ni  
SUPPORTADAS EM ESFERAS DE QUITOSANA  
PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS  
EM REATOR DE LEITO FIXO**

**Dissertação de mestrado**

**VIÇOSA  
2018**

FELIPE SANTANA DE OLIVEIRA CRUZ

**APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE Fe/Ni  
SUPPORTADAS EM ESFERAS DE QUITOSANA  
PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS  
EM REATOR DE LEITO FIXO**

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

C957a  
2018

Cruz, Felipe Santana de Oliveira, 1990-

Aplicação de nanopartículas de Fe/Ni suportadas em esferas de quitosana para tratamento de efluentes têxteis em reator de leito fixo / Felipe Santana de Oliveira Cruz. – Viçosa, MG, 2018.

xviii, 88 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Renata Pereira Lopes Moreira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 79-88.

1. Indústria têxtil - Eliminação de resíduos.  
2. Nanopartículas. 3. Quitosana. 4. Reatores químicos.  
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química.  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. II. Título.

CDD 22. ed. 628.166

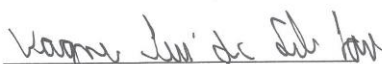
FELIPE SANTANA DE OLIVEIRA CRUZ

**APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE Fe/Ni  
SUPPORTADAS EM ESFERAS DE QUITOSANA  
PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS  
EM REATOR DE LEITO FIXO**


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: 17 de julho de 2018.

  
Ann Honor Munteer

  
Wagner Luis da Silva Faria

  
André Fernando de Oliveira  
(Coorientador)

  
Renata Pereira Lopes  
(Orientadora)

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro agradeço aos meus professores Renata Pereira Lopes e André Fernando de Oliveira, por terem me orientado com seriedade, sabedoria e competência, pela disponibilidade de tempo, pelo conhecimento compartilhado, pela paciência, pela atenção, por todo apoio oferecido e pela amizade.

Agradeço à Prof(a). Ann Mounteer e todos os funcionários do LESA por contribuírem com informações, materiais e espaços necessários para a concretização deste trabalho.

Agradeço, também, à CAPES pelo apoio financeiro a Universidade Federal de Viçosa, ao Departamento de química e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química por abrirem as portas para que eu pudesse buscar conhecimento técnico e científico realizar esta conquista, a minha DISSERTAÇÃO DE MESTRADO.

Agradeço a Deus por minha saúde, foco, fé e ensinamentos, sem eles não conseguiria chegar a nenhum lugar.

Agradeço meus pais, Valéria Aparecida Santana Cruz e Welington de Oliveira Cruz, minha irmã, Izabela Santana de Oliveira Cruz, ao Denilson Gomes, e a toda minha família, pelo apoio, compreensão, ensinamentos, dedicação e afetividade durante toda a trajetória de minha vida.

Ao Jean, Marina, Gustavo, Mayra e todos do LANAQUA pela companhia e ajuda no laboratório. Muito obrigado pelo companheirismo, amizade e pelas melhores confraternizações.

Agradeço à República Diboréstia por toda amizade, união, fraternidade e diversão nessa jornada.

À Fernanda França por me fazer entender o significado da palavra amizade, por ter me ajudado ao longo dessa caminhada, por nunca ter me deixado desistir, pelo companheirismo, pela dedicação, atenção, pelos momentos conturbados e alegres. Acima de tudo, obrigado por ter sido sempre presente.

A todos aqueles que eu tenha esquecido de mencionar e que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desta etapa da minha vida, o meu muito obrigado!

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê”.

Arthur Schopenhauer

## SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES .....	viii
LISTA DE TABELAS .....	xii
LISTA DE ABREVIATURAS .....	xiii
RESUMO.....	xv
ABSTRACT.....	xvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
2.1 A indústria têxtil .....	3
2.1.1 Processo, produção e economia .....	3
2.1.2 Efluentes têxteis .....	5
2.1.3 Corantes.....	8
2.2 Nanomateriais.....	12
2.2.1 Nanopartículas de ferro de valência zero.....	12
2.2.2 Nanopartículas bimetálicas de ferro (NPBs Fe).....	14
2.3 Quitosana .....	15
2.3.1 Esferas de quitosana .....	18
2.3.2 Aplicação das esferas de quitosana.....	18
2.4 Reatores.....	19
2.4.1 Reator de leito fixo .....	20
2.4.2 Parâmetros de operação .....	21
1 OBJETIVOS .....	24
1.1 Objetivo geral.....	24
1.2 Objetivos específicos.....	24
2 MATERIAL E MÉTODOS .....	25
2.1 Padrões e reagentes.....	25
2.2 Equipamentos .....	25
2.2.1 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) .....	25
2.2.2 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (FTIR) .....	26
2.2.3 Titulação potenciométrica .....	26
2.2.4 Espectrofotometria de Absorção Atômica.....	26
2.3 Preparo de soluções .....	26
2.3.1 Solução corante de Vermelho Direto 80 (VD 80).....	26

2.3.2	Soluções ácidas e bases.....	26
2.3.3	Solução de Cloreto de Ferro III .....	27
2.3.4	Solução de Níquel.....	27
2.4	Caracterização do corante vermelho Direto 80 (VD 80).....	27
2.5	Determinação analítica dos parâmetros .....	27
2.6	Síntese e caracterização das nanopartículas bimetálicas Fe/Ni .....	27
2.7	Experimento geral de degradação do corante Vermelho Direto 80 em batelada	28
2.8	Síntese das esferas de quitosana .....	28
2.8.1	Caracterização física das eQTS.....	29
2.8.2	Caracterização química das eQTS .....	29
2.9	Deposição das NPs Fe/Ni nas esferas de quitosana .....	30
2.9.1	Quantificação de Fe e Ni depositadas em eQTS.....	30
2.10	Ensaio de degradação .....	30
2.10.1	Cálculo da dose de NPs Fe/Ni depositadas.....	30
2.10.2	Remoção do VD 80.....	31
2.10.3	Caracterização do efluente sintético .....	31
2.10.4	Avaliação do particulado produzido durante a degradação.....	31
2.11	Otimização da degradação por Planejamento Fatorial de Experimentos .....	32
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	32
3.1	Molécula modelo, Vermelho Direto 80 .....	32
3.1.1	Determinação dos parâmetros analíticos .....	35
3.2	Nanopartículas bimetálicas de Fe/Ni .....	35
3.2.1	Caracterização .....	35
3.2.2	Degradação do corante vermelho direto 80 por NPs Fe/Ni.....	37
3.3	Obtenção das esferas de quitosana (eQTS).....	38
3.3.1	Caracterização física das eQTS.....	38
3.3.2	Caracterização química das eQTS .....	40
3.3.2.1	Determinação do $G_D$ das eQTS.....	40
3.3.2.2	Determinação dos grupos funcionais presentes nas eQTS .....	40
3.3.2.3	Análise morfológica das eQTS por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	41
3.4	Deposição das NPs Fe/Ni nas esferas de quitosana .....	42
3.5	Degradação do VD 80 por NPs Fe/Ni suportadas em eQTS .....	45



3.5.1	Remoção do VD 80 ao longo do tempo .....	45
3.5.2	Caracterização do efluente sintético após tratamento com as NPs Fe/Ni suportadas em eQTS.....	47
3.5.3	Importância dos hidróxidos em solução no tratamento do efluente sintético com as NPs Fe/Ni depositadas em eQTS .....	48
3.6	Avaliação de variáveis por planejamento multivariados de experimentos .....	52
4	Conclusão .....	54
1	OBJETIVOS .....	56
1.1	Objetivo geral.....	56
1.2	Objetivos específicos.....	56
2	MATERIAIS E MÉTODOS .....	57
2.1	Padrões e reagentes.....	57
2.2	Equipamentos .....	57
2.3	Amostra .....	57
2.4	Projeto da Planta Piloto .....	57
2.5	Caracterização do leito .....	58
2.5.1	Esfericidade .....	58
2.5.2	Área específica .....	58
2.5.3	Massa específica das partículas do leito .....	58
2.6	Determinação dos parâmetros do reator de leito fixo.....	58
2.7	Ensaio de tratamento do efluente bruto.....	59
2.7.1	Ensaio de degradação do EB em batelada.....	59
2.7.2	Monitoramento da degradação em reator de leito fixo .....	60
2.8	Caracterização dos efluentes .....	60
2.8.1	Demanda Química de Oxigênio (DQO) .....	61
2.8.2	Cor ADMI.....	61
2.8.3	Toxicidade .....	62
2.9	Avaliação das NPs depositadas após a reação no reator de leito fixo.....	62
2.10	Reativação e reuso do leito.....	62
2.11	Avaliação econômica do tratamento desenvolvido .....	62
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	63
3.1	Projeto da planta piloto .....	63
3.2	Caracterização das NPs Fe/Ni depositadas em eQTS.....	66

3.3 Avaliação da degradação do EB pelas NPs Fe/Ni depositadas ou não nas eQTS em batelada.....	67
3.4 O reator de leito fixo .....	69
3.5 Tratamento do efluente bruto em reator de leito fixo .....	69
3.5.1 Tratamento do EB .....	70
3.5.2 Avaliação físico-química do EB antes e após tratamento no reator de leito fixo.....	71
3.6 Avaliação das NPs Fe/Ni-eQTS após reação .....	73
3.7 Avaliação da toxicidade dos efluentes .....	74
3.8 Reativação e reuso das NPs depositadas.....	75
3.9 Avaliação econômica do tratamento aplicado.....	76
4 CONCLUSÃO.....	77
5 SUGESTÕES .....	78
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	79

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Rota produtiva simplificada dos parques industriais do setor têxtil. ....	3
Figura 2. Produção mundial de têxtil (em milhões de toneladas). ....	4
Figura 3. Etapas de consumo de água e de geração de efluentes na indústria tintureira. .	6
Figura 4. Tipos de corantes e suas respectivas aplicações. ....	8
Figura 5. Fórmula estrutural do corante Vermelho Direto 80. ....	10
Figura 6. Mecanismos de tratamento de efluentes têxteis. ....	11
Figura 7. Tanque de aeração do sistema de lodos ativados da Cia Itabirito Industrial. .	12
Figura 8. Estrutura e mecanismo reacional das nanopartículas de ferro de valência zero. .....	13
Figura 9. Estrutura da NPs Fe/Ni.....	14
Figura 10. Fórmula Estrutural da quitosana .....	16
Figura 11. Representação esquemática das etapas de obtenção da quitosana. ....	17
Figura 12. Representação da produção de esferas por geleificação ionotrópica. ....	18
Figura 13. Modelo de reator de leito fixo.....	21
Figura 14. Esquema piloto de tratamento de efluente da indústria têxtil: (a) tanque do efluente bruto, (b) bomba, (c) fluxo de entrada, (d) reator de leito fixo, (e) nanopartículas de Fe/Ni suportadas em esferas de quitosana, (f) fluxo de saída. ....	22
Capítulo 1.....	22
Figura 1.1. Comportamento do espectro do VD 80 no UV/Vis em função da concentração (5 a 50 mg L <sup>-1</sup> ). Condições experimentais: A seta indica os espectros nas concentrações crescentes de 5; 7,5; 10; 12,5; 15; 20; 30 e 50 mg L <sup>-1</sup> ; pH = 6,10.....	33
Figura 1.2. Comportamento do espectro do VD 80 no UV/Vis em função do pH.....	34
Figura 1.3. Espectroscopia no infravermelho do vermelho direto 80. ....	34
Figura 1.4. Curva analítica do Vermelho Direto 80 obtida por espectrofotometria de absorção molecular em 527 nm. ....	35
Figura 1.5. NPs Fe/Ni (a) Fotografia. (b) Micrografia das nanopartículas de Fe/Ni.....	36
Figura 1.6. Espectroscopia no infravermelho das NPs Fe/Ni.....	36
Figura 1.7. Degradação do corante Vermelho Direto 80 por NPs Fe/Ni. Condições experimentais: Dose NPs Fe/Ni (a) 1 g L <sup>-1</sup> (b) 0,05 g L <sup>-1</sup> , c(VD 80) = 20 mg L <sup>-1</sup> , Volume da solução 100 mL, T = 25 °C, pH livre. ....	38
Figura 1.8. Box-plot das esferas de quitosana (a) diâmetro úmido e (b) massa. Condição experimental: n= 50.....	39

Figura 1.9. Titulação potenciométrica da quitosana (a) curva potenciométrica (b) Primeira derivada. Condições experimentais: $c(\text{ácido clorídrico}) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , $c(\text{hidróxido de sódio}) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , QTS = 0,5 g, Volume da solução = 50 mL, T = 25 °C. ....	40
Figura 1.10. Espectros a região do infravermelho da esfera de quitosana. ....	41
Figura 1.11. Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das eQTS úmidas com aumento de (a) x40 e (b) x100. ....	42
Figura 1.12. Esferas de quitosana úmida após adsorção de ferro e níquel. Condições experimentais: eQTS = 15 g, Tempo de adsorção = 15 min, $c(\text{Fe}^{2+}) = 7,86 \text{ g L}^{-1}$ , $c(\text{Ni}^{2+}) = 0,80 \text{ g L}^{-1}$ , Temperatura ambiente (~25 °C). ....	42
Figura 1.13. NPs Fe/Ni depositadas em esferas de quitosana. ....	43
Figura 1.14. Coloração da esfera de quitosana após adsorção de ferro e níquel. ....	43
Figura 1.15. Espectros na região do infravermelho: (a) eQTS (preto), (b) nanopartículas de Fe/Ni (verde) e (c) NPs Fe/Ni suportadas em eQTS (azul). ....	45
Figura 1.16. Eficiência da remoção do VD 80. Condições experimentais: $c(\text{corante}) = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ; Dose de NPs Fe/Ni depositadas = $1 \text{ g L}^{-1}$ ; Volume da solução = 250 mL; Temperatura ambiente. ....	46
Figura 1.17. Solução do corante antes da degradação e após o tratamento com as NPs/QTS. Condições experimentais: $[\text{corante}] = 10 \text{ g L}^{-1}$ ; Dose equivalente de NPs Fe/Ni = $1 \text{ g L}^{-1}$ ; Volume da solução = 250 mL; Temperatura ambiente. ....	47
Figura 1.18. Fotografia das soluções do corante VD 80 (a) antes do processo (b) após degradação e filtração e (c) após a degradação sem filtração. Condições experimentais: $c(\text{corante}) = 10 \text{ g L}^{-1}$ ; Dose equivalente de NPs Fe/Ni = $1 \text{ g L}^{-1}$ ; Volume da solução = 250 mL; Temperatura ambiente. ....	48
Figura 1.19. Espectros na região do infravermelho do: experimento controle (preto), particulado após reação com VD 80 (verde), NPs Fe/Ni (azul) e VD 80 (rosa). ....	49
Figura 1.20. Separação das três soluções provenientes da degradação do VD 80. ....	50
Figura 1.21. Espectro de absorção molecular na região UV/Vis das soluções dessorvidas do particulado obtido na reação com VD 80. Condições experimentais: $c(\text{ácido nítrico}) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , $c(\text{hidróxido de sódio}) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , $c(\text{ácido cítrico}) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , Volume da solução 50 mL, T = 25 °C e sem ajuste pH. ....	50
Figura 1.22. Diagrama de distribuição dos hidroxocomplexos de ferro III em função do pH, sendo $\alpha$ a fração de equilíbrio. Obtido com o auxílio da planilha eletrônica TitGer. Disponível em: <a href="http://www.solucaoquimica.com/">http://www.solucaoquimica.com/</a> ....	51

Figura 1.23. Espectro de absorção molecular na região UV/Vis das espécies de Ferro III. Condições experimentais: $c(\text{FeCl}_3) = 2,56 \text{ mol L}^{-1}$ , Volume de reação 50 mL, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH ajustado (1,5, 2,8, 4,6, 7,6 e 11,0).....	52
Figura 1.24. Diagrama de Pareto para as variáveis pH e concentração inicial no processo de degradação do VD 80. ....	53
Figura 1.25. Superfície resposta obtida a partir do planejamento Doehlert avaliando o comportamento do pH e da concentração do VD 80, utilizando a remoção de cor como resposta. Condição experimental: monitoramento no $\lambda_{\text{máx}} = 527 \text{ nm}$ .....	53
Capítulo 2.....	54
Figura 2.1. Reator de utilizado no presente trabalho. ....	64
Figura 2.2. Esboço da placa de sustentação do recheio do reator. (a) vista de cima e (b) vista lateral esquerda. ....	64
Figura 2.3. Projeto do reator de leito fixo.....	65
Figura 2.4. Espectro de absorção molecular na região UV/Vis do EB. ....	67
Figura 2.5. Espectro de absorção molecular na região UV/Vis da degradação do efluente bruto em batelada por NPs Fe/Ni. Condições experimentais: Dose NPs Fe/Ni $1 \text{ g L}^{-1}$ , volume reacional 50 mL, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , pH: (a) 11,40 e (b) 6,02. ....	68
Figura 2.6. Espectro de absorção molecular na região UV/Vis da degradação do efluente bruto em batelada por NPs Fe/Ni depositadas. Condições experimentais: Dose NPs Fe/Ni $1 \text{ g L}^{-1}$ , volume de solução = 50 mL, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , pH: (a) 11,40 e (b) 6,02.....	69
Figura 2.7. Eficiência da remoção de cor do EB. Condições experimentais: dose de NPs Fe/Ni = $0,52 \text{ g L}^{-1}$ ; Volume da solução = 5 L; Temperatura ambiente ( $\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), pH: 6,02; Monitoramento no $\lambda_{\text{máx}} = 520 \text{ nm}$ .....	70
Figura 2.8. Efluente: Bruto (esquerda) e Tratado (direita). ....	70
Figura 2.9. Curva analítica com dicromato de potássio em 600 nm para determinação da DQO por Espectrofotometria. ....	71
Figura 2.10. Curva analítica obtidas da análise por Espectrofotometria de Absorção Molecular da Cor ADMI. ....	71
Figura 2.11. Espectro de absorção molecular na região UV/Vis da dessorção aplicada as NPs suportadas. Condições experimentais: $c(\text{ácido nítrico}) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $c(\text{hidróxido de sódio}) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , Volume do reator = 250 mL, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH livre.....	73
Figura 2.11. Micrografia da <i>D. similis</i> após ensaio de ecotoxicologia aquática. ....	75

Figura 2.12. Remoção de cor durante 2 ciclos de uso das NPs Fe/Ni depositadas em eQTS. Condições experimentais: dose de NPs Fe/Ni = g L<sup>-1</sup>; Volume da solução = 5 L; Temperatura ambiente (~25 °C), pH: 6,02. .... 76

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características dos efluentes oriundos de uma unidade têxtil. ....	5
Tabela 2. Fração dos produtos químicos usados na indústria de têxtil sintético. ....	7
Tabela 3. Grupos químicos responsáveis pela cor em corantes. ....	9
Tabela 4. Grupos de corantes, suas fixações típicas e os resíduos gerados. ....	9
Tabela 5. Aplicação de nanopartículas bimetálicas em suportes na remediação ambiental. ....	15
Capítulo 1. ....	22
Tabela 1.1. Planejamento Fatorial 2 <sup>2</sup> com Ponto Central aplicado na otimização da degradação do VD80 por NPs Fe/Ni suportadas em mQTS. O primeiro número é o valor experimental e o segundo, o fator codificado. ....	32
Tabela 1.2. Características físico-químicas das esferas de quitosana. ....	39
Tabela 1.3. Quantidade dos metais presentes nas NPs Fe/Ni depositadas em eQTS. ....	44
Tabela 1.4. Parâmetros físicos e químicos do efluente sintético antes e após o tratamento com NPs Fe/Ni depositadas. ....	48
Capítulo 2. ....	54
Tabela 2.1. Parâmetros operacionais do reator. ....	60
Tabela 2.2. Reagentes e equipamentos utilizados para tratamento do Efluente Bruto. ....	63
Tabela 2.3. Características físicas das NPs Fe/Ni-eQTS. ....	66
Tabela 2.4. Limites de despejo de efluentes segundo a legislação do estado de Minas Gerais (COPAM/CERH, 2008). ....	72
Tabela 2.5. Toxicidade aguda dos efluentes por <i>Daphnia similis</i> . ....	74
Tabela 2.6. Custo de operação e construção. ....	77

## LISTA DE ABREVIATURAS

ABIT	Associação Brasileira da Indústria Têxtil e da Confecção
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ADMI	Instituto Americano de Manufatores de Corantes
APHA	<i>American Public Health Association</i>
BET	Branauer, Emmet e Teller
CE <sub>50</sub>	Concentração efetiva a 50% dos organismos
CERH	Conselho Estadual de Recursos Hídricos do Estado de Minas Gerais
CNI	Confederação Nacional da Indústria
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COPAM	Conselho de Política Ambiental de Minas Gerais
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DE	Diferença de cor
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EAM	Espectroscopia de Absorção Molecular
EB	Efluente Bruto
eQTS	Esferas de Quitosana
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
GA	Grau de Acetilação
G <sub>D</sub>	Grau de Desacetilação
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
M <sub>A</sub>	Massa Molar da Unidade Acetilada
M <sub>D</sub>	Massa Molar da Unidade Desacetilada
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NPBs	Nanopartículas bimetálicas
NPs	Nanopartículas
NPs Fe/Ni-eQTQS	Nanopartículas Fe/Ni depositadas em esferas de quitosana
QTS	Quitosana
RPM	Rotações por minuto
SEMAD	Secretaria Estadual de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável



no Estado de Minas Gerais

SIAM	Sistema Integrado de Informação Ambiental no Estado de Minas Gerais
uC	Unidades de cor
UNT	Unidades Nefelométrica de Turbidez
UT	Unidade de Toxicidade
UV	Ultravioleta
Vis	Visível
VD 80	Vermelho Direto 80

## RESUMO

CRUZ, Felipe Santana de Oliveira, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2018. **Aplicação de nanopartículas de Fe/Ni suportadas em esferas de quitosana para tratamento de efluentes têxteis em reator de leito fixo.** Orientadora: Renata Pereira Lopes. Coorientador: André Fernando de Oliveira.

Este trabalho teve por objetivo degradar efluentes têxteis usando nanopartículas (NPs) de Fe/Ni depositadas em esferas de quitosana (NPs Fe/Ni-eQTS). Os resultados foram organizados em dois capítulos. No primeiro capítulo são descritos os resultados dos experimentos em batelada, enquanto que, no segundo, emprega-se um reator de leito fixo. No Capítulo 1, o vermelho direto 80 (VD 80) foi caracterizado demonstrando ser estável na faixa de pH estudado. As NPs Fe/Ni apresentaram tamanho nanométrico ( $< 50$  nm) e capacidade de agregação. Estas foram aplicadas na remoção do VD 80 ( $10 \text{ g L}^{-1}$ ), obtendo-se  $\sim 100\%$  (dose:  $1 \text{ g L}^{-1}$ , tempo: 5 min). As esferas QTS foram sintetizadas, caracterizadas por suas propriedades físico-químicas (Grau de desacetilação:  $79,11 \pm 1,44 \%$ ; umidade:  $93,4 \pm 0,9 \%$ ; densidade:  $1,05 \pm 0,03 \text{ g / cm}^3$ ; massa:  $0,0196 \pm 0,0013 \text{ g}$ ; diâmetro:  $0,285 \pm 0,063 \text{ cm}$ ), as técnicas FTIR e MEV comprovaram os grupos funcionais e a morfologia esférica. Em seguida, as NPs Fe/Ni foram depositadas em eQTS e estes metais quantificados, obtendo uma massa de 128 mg de Fe e 20 mg de Ni. Estes materiais foram aplicados na solução do VD 80 ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ), obtendo uma remoção de  $\sim 80\%$  (dose  $1 \text{ g L}^{-1}$ , tempo: 15 min). Este processo ocorre via processos redutivo e adsortivo, simultaneamente. A solução tratada apresentou pH final 8,82, turbidez 132 NTU e concentração do VD 80  $\sim 0,04 \text{ g L}^{-1}$ . Parte dos metais depositados foi lixiviado formando hidroxocomplexos, elevando a turbidez da solução. No Capítulo 2, o tratamento de efluente da indústria têxtil foi simulado experimentalmente utilizando um reator de leito fixo preenchido por NPs Fe/Ni-eQTS. Preliminarmente, as NPs Fe/Ni-eQTS foram sintetizadas e caracterizadas por suas propriedades físico-químicas (densidade:  $1,19 \pm 0,35 \text{ g / cm}^3$ ; massa:  $0,0233 \pm 0,004 \text{ g}$ ; diâmetro:  $0,341 \pm 0,032 \text{ cm}$ ). Foram realizados testes em batelada com NPs Fe/Ni dispersas ou depositadas, obtendo-se 100% de remoção em 10 e 20 minutos, respectivamente. O reator de leito fixo construído apresentava  $1174 \text{ m}^2$  de área superficial e 0,697 de porosidade. O tratamento do efluente bruto por NPs Fe/Ni-eQTS apresentou  $\sim 70\%$  de remoção (tempo: 11 h, volume: 5 L). A remoção de cor ADMI

(~91 %) foi superior a de DQO (~24 %), remetendo que o processo ocorre tanto por adsorção como por degradação. O efluente tratado apresentou toxicidade aguda reduzida quando comparado ao efluente bruto (87 % menor). O tratamento em reator de leito fixo apresentou um custo de R\$0,27/L. Esses resultados mostraram que as NPs Fe/Ni-eQTS aplicadas em reator mostraram-se eficientes para tratar o efluente quanto aos parâmetros estudados.

## ABSTRACT

CRUZ, Felipe Santana de Oliveira, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2018. **Application of Fe/Ni nanoparticles supported on chitosan spheres for treatment of textile effluents in a fixed bed reactor.** Advisor: Renata Pereira Lopes. Co-advisor: André Fernando de Oliveira.

This work aimed to degrade textile effluents using Fe/Ni nanoparticles (NPs) deposited on chitosan spheres (Fe/Ni NPs-eQTS). The results were organized into two chapters. In the first chapter the results of the batch experiments are described, while in the second, a fixed bed reactor is used. In Chapter 1, direct red 80 (DR 80) was characterized, showing to be stable on the pH range studied. Fe/Ni NPs presented nanometric size ( $< 50$  nm) and aggregation capacity. These materials were applied in the removal of DR 80, obtaining  $\sim 100\%$  (dose:  $1 \text{ g L}^{-1}$ , time: 5 min). The QTS spheres were synthesized, characterized by their physicochemical properties (Deacetylation degree:  $79.11 \pm 1.44\%$ , humidity:  $93.4 \pm 0.9 \%$ , density:  $1.05 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$ , mass:  $0.0196 \pm 0.0013 \text{ g}$ , diameter:  $0.285 \pm 0.063 \text{ cm}$ ), the FTIR and SEM techniques proved the functional groups and spherical morphology. Then, Fe/Ni NPs were deposited in mQTS and these metals quantified, obtaining a mass of 128 mg of Fe and 20 mg of Ni. These materials were applied to the DR 80 solution ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ), obtaining a  $\sim 80\%$  removal (dose  $1 \text{ g L}^{-1}$ , time: 15 min). This process occurs by reductive and adsorptive processes, simultaneously. The treated solution had final pH 8.82, turbidity 132 NTU and concentration of the DR 80  $\sim 0.04 \text{ g L}^{-1}$ . Part of the deposited metals was leached to form hydroxocomplexes, increasing the solution turbidity. In Chapter 2, the effluent treatment of the textile industry was experimentally simulated using a fixed bed reactor filled with Fe/Ni-mQTS. Preliminarily, Fe/Ni-eQTS NPs were synthesized and characterized by their physicochemical properties (density:  $1.190 \pm 0.35 \text{ g/cm}^3$ , mass:  $0.0233 \pm 0.004 \text{ g}$ , diameter:  $0.341 \pm 0.032 \text{ cm}$ ). Batch tests were performed with Fe/Ni NPs and with deposited ones, obtaining 100% removal in 10 and 20 minutes, respectively. The fixed bed reactor constructed has  $1174 \text{ m}^2$  of surface area and 0.697 of porosity. Treatment of raw effluent by Fe/Ni-eQTS NPs obtained  $\sim 70\%$  removal (time: 11 h, volume: 5 L). The removal of ADMI color ( $\sim 91\%$ ) was higher than that of COD ( $\sim 24\%$ ), noting that the process occurs both by adsorption and by degradation. The treated effluent presented reduced acute toxicity when compared to raw effluent (87% lower). The treatment in a fixed bed reactor presented a cost of R\$ 0.27/L. These

results showed that Fe/Ni-eQTS NPs applied in the reactor were efficient to treat the effluent on the studied parameters.

## 1 INTRODUÇÃO

O setor têxtil é essencial para a economia de um país, atuando nas áreas social e econômica (VOLMAJER VALH *et al.*, 2011). Entretanto, está entre os setores que mais geram efluentes, em função do seu consumo de água durante os ciclos produtivos, da ordem de 100 – 600 L/kg de produto (DÍAZ, 2007; HOLKAR *et al.*, 2016).

Segundo HOLKAR *et al.* (2016) e KAUR *et al.* (2017), os efluentes têxteis apresentam baixa biodegradabilidade, coloração intensa, alta relação DQO/DBO, sais, pH variável e diversos outros resíduos gerados, causando desequilíbrio ambiental. Algumas características destas águas residuárias estão relacionadas aos corantes aplicados nos ciclos produtivos, que são destinados às estações de tratamento de efluentes (RODRIGUES *et al.*, 2010). Porém, em muitos casos, não são degradados de forma eficiente. Sendo assim, tais efluentes podem provocar efeitos nocivos ao meio ambiente e à saúde humana. Alguns deles podem promover a alteração da coloração de corpos d'água ocasionando inibição da fotossíntese e a geração de subprodutos cancerígenos e/ou mutagênicos (PAZ *et al.*, 2017).

Diante disso, o desenvolvimento e/ou aprimoramento de tecnologias que removam DQO, cor e outros contaminantes dos efluentes têxteis (KAUR *et al.*, 2017) é muito importante. Vale ressaltar que os processos físicos, químicos e biológicos (ex.: adsorção, floculação, lodos ativados) atualmente utilizados exibem certa ineficiência, gerando poluentes secundários, produtos tóxicos, custo elevado e efluente com características variáveis (AJMAL *et al.*, 2014; NATARAJAN *et al.*, 2017).

Visando a superação das limitações das técnicas convencionais, assim como desenvolvimento de uma técnica eficaz e com custo reduzido, pesquisas vêm sendo realizadas na área de nanotecnologia com enfoque em nanopartículas à base de ferro de valência zero (WENG *et al.*, 2013).

Esses materiais apresentam características para remediação de águas contaminadas, tais como: alta densidade de carga superficial, reatividade elevada, ótima relação área/volume, entre outros (CHEKLI *et al.*, 2016; WENG *et al.*, 2014). Apesar dessas propriedades singulares, há desvantagens tecnológicas que inviabilizam sua aplicação na engenharia. Segundo FU *et al.* (2014), a tendência de agregação, oxidação e dificuldade de remoção do meio aquoso dificultam a sua aplicação.

Para resolver os problemas da engenharia, os nanomateriais vêm sendo depositados em suportes, como argilas, polímeros e outros compostos orgânicos e inorgânicos (GONÇALVES, 2016; WU *et al.*, 2016).

Pensando em todos os pontos e limitações a serem superados no que tange a engenharia e ao tratamento de águas residuárias do setor têxtil, o presente trabalho tem por objetivo depositar nanopartículas bimetálicas de Fe/Ni em esferas de quitosana para aplicação em reatores de fluxo contínuo, de modo a avaliar a tratabilidade dos efluentes.

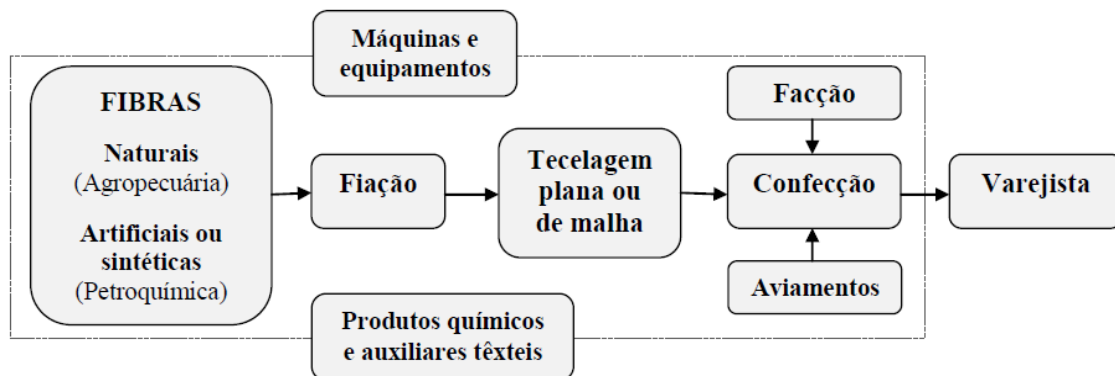
## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 A indústria têxtil

#### 2.1.1 Processo, produção e economia

A indústria têxtil integra uma atividade mundialmente importante, atuando em todos os países em consequência da utilidade humana no vestuário e nos utilitários diversos (na decoração, na área hospitalar, automotivos, tecidos técnicos, etc.). Por isso, apresenta uma forte expressividade nas áreas social, cultural, econômica e política. FUJITA *et al.*(2015) informam que a organização produtiva da indústria têxtil se aprimorou em parques industriais para atender a demanda de mercado interno e externo.

No contexto atual, o conjunto produtivo têxtil e de confecção é formado pelos setores industriais: indústria química, agropecuária e têxtil (ZONATTI, 2016). Estes segmentos industriais são autônomos, mas se organizam e agem mutuamente de forma produtiva (IDEIES, 2011). Os segmentos produtivos da indústria têxtil constituem-se em beneficiamento de fibras, a fiação, malharia e/ou tecelagem, além de enobrecimento e confecções (FUJITA; JORENTE, 2015; QUEIROZ *et al.*, 2011). De forma simplificada, a rota produtiva é esquematizada na Figura 1.



**Figura 1.** Rota produtiva simplificada dos parques industriais do setor têxtil.  
Fonte: (LOPES, 2011).

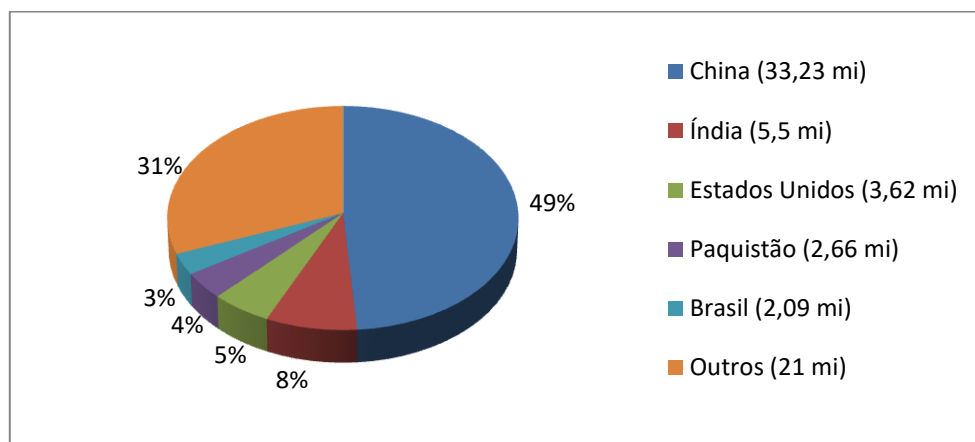
As etapas dos processos produtivos envolvidos são:

- Fiação: é o processamento das fibras naturais e/ou químicas (BEZERRA, 2015);
- Beneficiamento: baseia-se no preparo do fio para seu uso, podendo ser pelo tingimento, tratamentos especiais, engomagem e outros (QUEIROZ *et al.*, 2011);
- Tingimento: coloração do substrato têxtil por inserção de corantes pré-selecionados de acordo com a destinação do produto (BEZERRA, 2015);



- Tecelagem e/ou malharia: produção do tecido plano e/ou em rolo a partir de fios (QUEIROZ *et al.*, 2011);
- Enobrecimento: etapa solicitada pelo cliente e pode envolver novo tingimento, estamparia e acabamento (QUEIROZ *et al.*, 2011);
- Confecção: inserção de itens nas peças acabadas (QUEIROZ *et al.*, 2011), produção de têxtil lar (cama, mesa, banho), vestuário e técnico.

Segundo CNI/ABIT (2017), o Brasil é um produtor de têxteis de grande expressividade no cenário mundial, sendo o 5º maior produtor com uma produção anual superior à 2 milhões de toneladas (t) por ano (Figura 2).



**Figura 2.** Produção mundial de têxtil (em milhões de toneladas).

Fonte: Adaptado de CNI/ABIT, 2017.

De acordo com a Figura 2, pode-se afirmar que o parque têxtil é um setor fundamental na economia do país. Embora apresentem grande relevância econômica, RODRIGUES *et al.* (2010) reportam que as indústrias deste ramo são causadoras de graves questões ambientais, em consequência de seu grande potencial poluidor de águas.

Segundo DÍAZ (2007), estas empresas apresentam um elevado uso de água durante as etapas produtivas, variando entre 100 – 600 L/kg de produto. Sendo assim, analisando a Figura 2, é possível estimar um gasto de afluentes na faixa de 209 a 1254 mi L/ano. TONIOLLO *et al.* (2015) afirmam que do afluente consumido no setor têxtil, 12% são perdidos por evaporação e 88% são despejados como efluentes líquidos. Com isso, são lançados aos corpos d'água em média 643 mi L/ano, valores os quais, tornam os efluentes líquidos do setor um dos aspectos mais expressivos ao se falar de impactos ambientais. HOLKAR *et al.* (2016) afirmam que os dados sobre afluentes do setor, o

colocam no topo do consumo industrial de água e geração de efluentes contaminados, quando são abordados impactos ambientais.

### 2.1.2 Efluentes têxteis

Os efluentes líquidos gerados pela indústria são classificados pela ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (2004), como:

“Resíduos nos estados sólidos ou semi-sólidos ou que resultam da atividade da comunidade, de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola de serviços de variação. Consideram-se também resíduos sólidos os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle da poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos d’água, exigindo para isso soluções técnicas e economicamente viáveis face a melhor tecnologia disponível.”

Essa classificação da ABNT correlaciona-se adequadamente aos efluentes do setor em prol de suas propriedades físicas, químicas e físico-químicas. Esses rejeitos gerados (Tabela 1) apresentam, segundo KANT (2012), material coloidal, cor, óleos, mau cheiro, elevada temperatura e pH variável.

**Tabela 1.** Características dos efluentes oriundos de uma unidade têxtil.

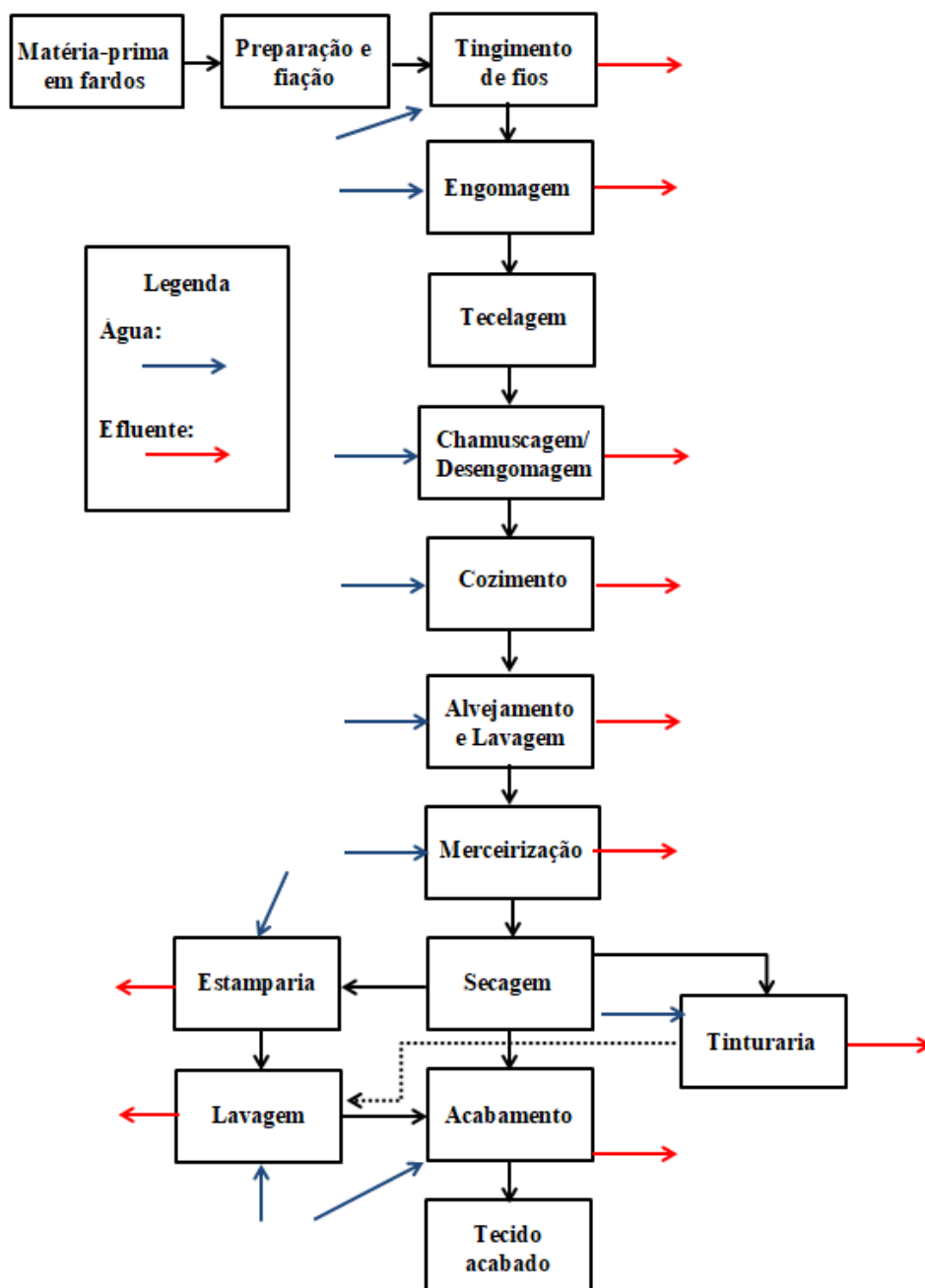
<b>Etapa produtiva</b>	<b>Impressão</b>	<b>Tingimento</b>
<b>pH</b>	6,7 – 8,2	9,2 – 11
<b>Cor</b>	50 – 2500	50 – 2500
<b>Alcalinidade (mg/L)</b>	500 – 1080	1250 – 3160
<b>Sólidos totais (mg/L)</b>	2110 – 2750	3600 – 6540
<b>Sólidos totais dissolvidos (mg/L)</b>	1870 – 2360	3230 – 6180
<b>Sólidos suspensos (mg/L)</b>	250 – 290	360 – 370
<b>DBO (mg/L)</b>	135 – 1380	130 – 820
<b>DQO (mg/L)</b>	410 – 4270	465 – 1400

Fonte: (KANT, 2012; VOLMAJER VALH et al., 2011).

A Figura 3 ilustra um esquema simplificado de uma indústria do setor tintureiro, indicando os pontos afluentes (setas azuis) e efluentes (setas vermelhas), que são gerados e despejados no processo. Pode-se notar que o consumo de água é recorrente em quase todas as etapas produtivas. Entretanto, destaca-se a etapa de tingimento e acabamento, onde a água é usada na coloração, lavagem e trocas térmicas (TONIOLLO *et al.*, 2015). Pode-se concluir que as fases onde se faz inserção de corantes geram efluentes com possibilidades de impactos ambientais negativos, requerendo técnicas para controle.

A estimativa do Banco Mundial acerca do processo têxtil (Figura 3) mostra que, o tingimento e os tratamentos finais geram de 17-20 % dos efluentes poluídos industrialmente (KANT, 2012).

De acordo com PAZ *et al.* (2017) durante a produção são utilizados acima de 7.000 componentes e aditivos aos têxteis, gerando efluentes com coloração intensa, alcalinos e salinos. Estes insumos químicos (Tabela 2) são aplicados durante os vários processos de manufatura têxtil, incluindo tingimento e impressão (KANT, 2012).



**Figura 3.** Etapas de consumo de água e de geração de efluentes na indústria tintureira.

Fonte: Adaptado de BEZERRA, 2015.

Analisando a Tabela 2, esses despejos poluentes apresentam carga orgânica excessiva e grupos químicos tóxicos ao homem e ao ambiente (HASSEMER *et al.*, 2002). Segundo BASTIAN *et al.* (2009), a composição é variável e dependente das especificações das etapas (ou ciclos) produtivas, prejudicando a fixação de dados gerais.

**Tabela 2.** Fração dos produtos químicos usados na indústria de têxtil sintético.

Produto químico	Quantidade mundial (kg/mês)
Hidrossulfeto	6.563
Soda cáustica	6.212
Resina orgânica	5.115
Ácido acético	1.611
Corantes dispersos (Poliéster <sup>1</sup> )	1.500
Solvente	1.425
Ácido fórmico	1.227
Emulsão de polietileno	1.174
Peróxido de hidrogênio	1.038
Acetato de polivinila	954
Corantes de cuba <sup>3</sup> (Viscose <sup>2</sup> )	900
Sulfato de amônia	858
Amaciante	856
Ácido sulfúrico 21	678
Agente de nivelamento e dispersão	547
Ácido oxálico	471
Ácido hidrocloreídrico	309
Corante sulfuroso	300
Solvente orgânico	247
Sabão (a base de soda cáustica)	154
Tensoativos	125
Corante direto	45

<sup>1,2</sup>Fibras sintéticas onde são aplicados esses tipos de corantes.

<sup>3</sup>Corante baseado nos índigos, antraquinóides e tioindigóides.

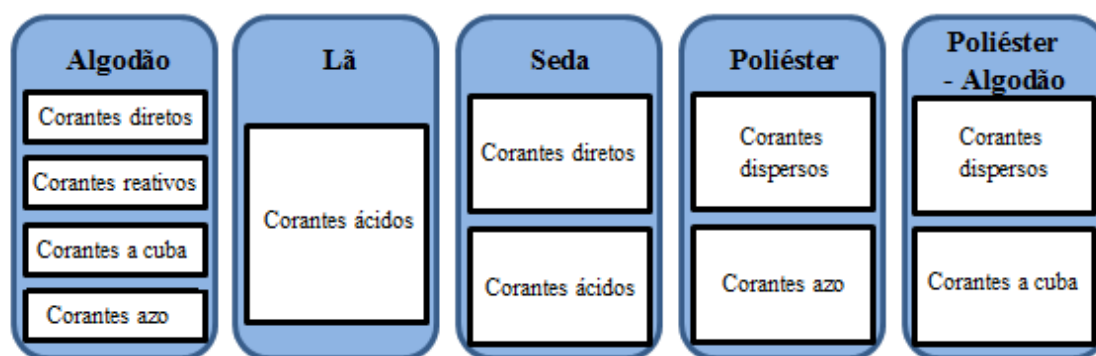
Fonte: Adaptado de (KANT, 2012).

O despejo dos efluentes em corpos d'água vem mostrando ser um problema para este setor, uma vez que, gera grandes volumes com baixa biodegradabilidade, alta variedade de contaminantes, toxicidade e cor (BEZERRA, 2015). Essas características são atreladas aos corantes têxteis utilizados nas etapas produtivas, os quais apresentam porções lixiviadas do processo (Tabela 4) e destinado à estação de tratamento de efluentes (HASSEMER *et al.*, 2002; RODRIGUES *et al.*, 2010).

### 2.1.3 Corantes

Os corantes são produtos sintéticos ou naturais usados nas etapas de tingimento ou impressão como tratamento ao fio ou tecido para conferir ou alterar a coloração, tornando-se parte integral do material (HOLKAR *et al.*, 2016; GÜRSES *et al.*, 2016; VERMA *et al.*, 2012). A fixação da molécula de corante aos têxteis, realiza-se em meio aquoso ou mecanicamente (impregnação), envolvendo interações de Van de Waals, covalentes, ligações iônicas e de hidrogênio (GUARATINI *et al.*, 2000).

Eles são classificados conforme suas características químicas, estruturais e de ligação específica (JO *et al.*, 2014). Pode-se ver na Figura 4 os principais corantes e suas aplicações.



**Figura 4.** Tipos de corantes e suas respectivas aplicações.

Fonte: (HOLKAR *et al.*, 2016).

Os corantes são solúveis, ou se tornam durante a etapa de aplicação no substrato, dispersando-se a nível molecular, conferindo a coloração específica (GÜRSES *et al.*, 2016; NATARAJAN *et al.*, 2017). VERMA *et al.* (2012) e JO *et al.* (2014) afirmam que estes compostos apresentam em sua constituição grupos cromóforos, responsáveis pela cor, e os auxocromos, doadores de elétrons que intensificam a coloração e ajudam na sua dissolução em água.

De acordo com GÜRSES *et al.*, (2016), o grupo covalente insaturado (cromóforo), responsável por absorver energia na região do visível (400 – 800 nm), faz um elétron se mover de um nível energético menor para um maior. Isso ocorre devido às alterações nas nuvens eletrônicas deslocalizadas (arilas) (NATARAJAN *et al.*, 2017). Enquanto que o grupo covalente saturado (auxocromo), normalmente, intensifica o valor do comprimento de onda e da absorvidade máxima ( $\lambda_{\text{máx}}$  e  $\epsilon_{\text{máx}}$ , respectivamente), estendendo a conjugação por ressonância (GÜRSES *et al.*, 2016). Alguns grupos usuais de cromóforos e auxocromos são mostrados na Tabela 3.

No período antecedente ao ano de 1856, as indústrias utilizavam corantes naturais para o tingimento, porém apresentavam limitações, que foram superadas com a descoberta dos corantes sintéticos acarretando uma aplicação industrial volumosa (KANT, 2012). Nos dias atuais, é possível localizar mais de 100 mil corantes comerciais disponíveis para vendas com uma produção anual aproximada de 700 mil toneladas (NATARAJAN *et al.*, 2017).

**Tabela 3.** Grupos químicos responsáveis pela cor em corantes.

Grupo	
Cromóforo	Auxocromo
Etenil (-C=C-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Carbonila (-C=O)	Carboxílico (-COOH)
Imina (-C=N-)	Sulfonil (-SO <sub>3</sub> H)
Tio-carbonila (-CH=S)	Hidroxila (-OH)
Azo (-N=N-)	
Nitroso (-N=O)	
Nitro (-NO <sub>2</sub> )	

Fonte: Adaptado de VERMA *et al.*, 2012.

Em consequência disso, a indústria têxtil é caracterizada pelo aumento do consumo de corantes, gerando águas residuárias com alta concentração desta matéria-prima ocasionando danos ao meio ambiente (JO *et al.*, 2014; QUEIROZ *et al.*, 2011). Além dos corantes, JO *et al.* (2014) informam que os efluentes apresentam outros compostos aplicados no ciclo produtivo que são lixiviados (Tabela 4), sendo estes em concentrações, quantidades e origens distintas.

**Tabela 4.** Grupos de corantes, suas fixações típicas e os resíduos gerados.

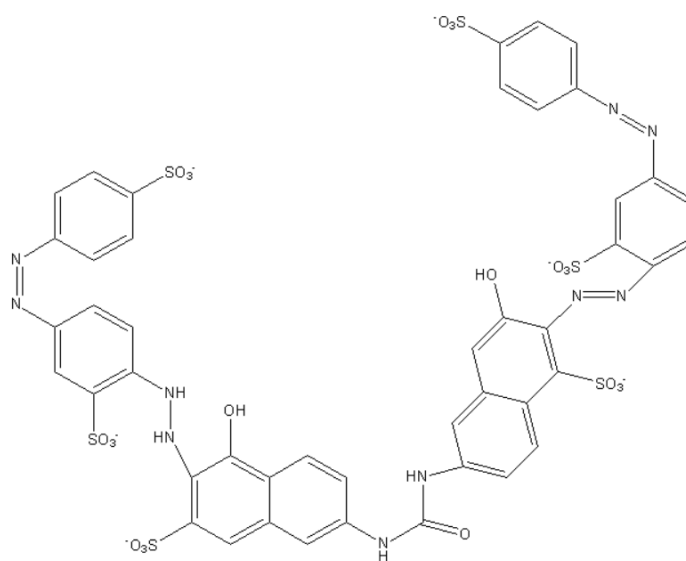
Corantes	Fixação típica (%)	Poluentes
À Tina (VAT DYES)	60 – 70	Agentes redutores, cor, etc.
Reativos	60 – 90	Álcalis, corantes hidrolisados, antiespumantes, etc.
Dispersos ou plastosolúveis	80 – 92	Cor, agentes de equalização, etc.
Diretos	70 – 95	Cor, sal, fixadores, etc.
Ácidos	80 – 93	Cor, corantes não fixados, etc.
Catiônicos (básicos modificados)	97 – 98	Ácidos orgânicos, dispersantes, etc.
Ao enxofre (sulfurosos)	60 – 70	Agentes oxidantes, cor, corantes não fixados, etc.

Fonte: Adaptado de AJMAL *et al.*, 2014; NATARAJAN, *et al.*, 2017; TOALDO, 2015.

Os corantes carregados e despejados anualmente aos corpos d'água representam aproximadamente 15% da produção bruta (AJMAL *et al.*, 2014). Tais compostos podem acarretar problemas ambientais graves, como afetar a fotossíntese das plantas, morte da vida marinha, inibição da penetração de luz e do oxigênio em águas, dificultando o tratamento das águas, entre outros (HOLKAR *et al.*, 2016). Estes podem ser visualizados nas águas, mesmo em concentrações inferiores a 1 ppm (1 mg/L) (DÍAZ, 2007).

A presença de corantes com difícil degradação em águas residuárias têxteis está relacionado à sua estabilidade química, pois apresenta um arranjo complexo, estável à luz, ao calor e aos agentes oxidantes, dificultando a biodegradação (HOLKAR *et al.*, 2016; PATEL *et al.*, 2012; TOALDO, 2015). No desenvolvimento de medidas remediadoras devem ser consideradas as características dos corantes, tais como composição química, aplicação, solidez e comportamento óptico (QUEIROZ *et al.*, 2011).

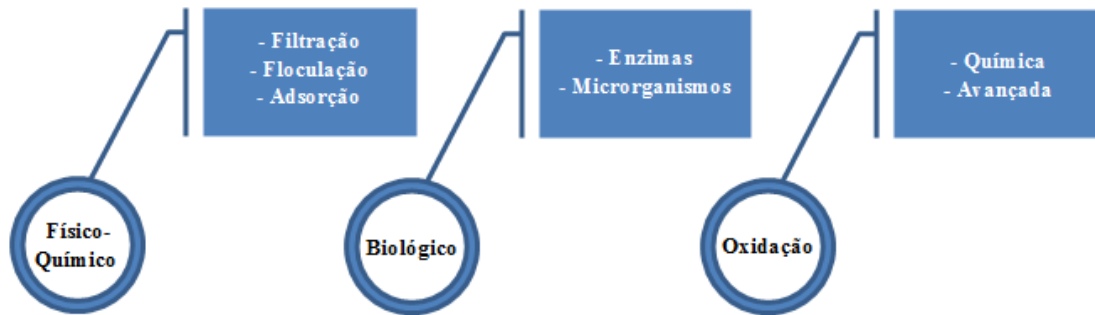
O corante Vermelho Direto 80 (VD 80) é um exemplo de corante sintético, pertencente ao grupo dos azo corantes, cuja estrutura (Figura 5) é bastante complexa. É amplamente empregado em processos industriais e, conseqüentemente, despejado em corpos d'água (KALLEL *et al.*, 2016; NETA *et al.*, 2011). O VD 80 é aniônico, solúvel e apresenta coloração quando em solução aquosa, em função dos seus grupos funcionais, como, os cromóforos (-N=N-) e os auxocromos (SO<sub>3</sub><sup>-</sup>; =O) (VERMA *et al.*, 2012).



**Figura 5.** Fórmula estrutural do corante Vermelho Direto 80.

### 2.1.4 Tratamento dos efluentes

Como a água residuária proveniente das etapas de manufatura de têxteis apresenta características que desequilibram o meio ambiente, é preciso aplicar processos de tratamento desses efluentes (Figura 6) antes de sua descarga em rios. Segundo HOLKAR *et al.* (2016), formas mais eficientes e economicamente viáveis vem sendo bastante estudadas.



**Figura 6.** Mecanismos de tratamento de efluentes têxteis.

Fonte: (HOLKAR *et al.*, 2016).

Os processos físico-químicos, biológicos e oxidativos, mencionados na Figura 6, têm sido aplicados aos efluentes têxteis, visando minimizar os impactos no ambiente. Porém, apresentam algumas desvantagens. Segundo AJMAL *et al.* (2014), os diversos processos físico-químicos geram poluentes secundários (rejeitos sólidos, adsorventes, etc.) requerendo novos tratamentos e custos operacionais. Isso ocorre porque eles não degradam os materiais, mas apenas os transferem de fase (NATARAJAN *et al.*, 2017). Os processos químicos, em geral, podem ocasionar a formação de produtos tóxicos que causam implicações na saúde humana e de animais (AJMAL *et al.*, 2014). Os biológicos, por sua vez, conseguem remover cor, entretanto, também pode ocorrer a formação de subprodutos tóxicos e cancerígenos por ocorrência de mineralização parcial. Além disso, demonstra ser ineficiente com alguns corantes sintéticos (JO *et al.*, 2014; NATARAJAN *et al.* 2017).

Normalmente, os efluentes produzidos são tratados de modo convencional por processos físico-químicos (coagulação) e biológicos (lodos ativados, Figura 7). HASSEMER *et al.* (2002) e PAZ *et al.* (2017) afirmam apresentar boa remoção da carga orgânica, porém necessitam de áreas extensas para sua execução, produz elevada quantidade de lodo, o efluente tratado exibe característica variável e altos custos.



De acordo com VERMA *et al.* (2012) é preciso ter o sinergismo de 2 ou 3 métodos para se conseguir um tratamento eficaz. Assim, o empenho no desenvolvimento de métodos para a mineralização de corantes e a toxicidade de águas residuárias têxteis é uma das questões ambientais mais importantes e um obstáculo a ser superado.



**Figura 7.** Tanque de aerção do sistema de lodos ativados da Cia Itabirito Industrial.  
Fonte: Foto tirada pelo autor.

Nos últimos anos, pesquisas vêm sendo realizadas com nanomateriais para remediação ambiental, tendo como exemplo, o uso de nanopartículas de ferro de valência zero (NPs Fe) para remoção de contaminantes em águas (WENG *et al.*, 2013).

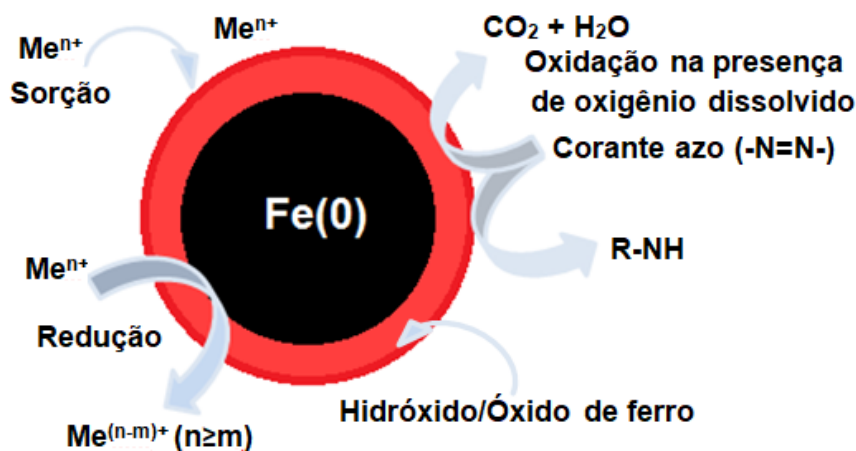
## 2.2 Nanomateriais

Os nanomateriais são obtidos através da manipulação dos materiais para obtenção de partículas ou aglomerações com dimensões de 1 a 100 nm (SCHULZ, 2013). Estes apresentam propriedades exclusivas em relação aos mesmos materiais em escala macro (ZALESKA-MEDYNSKA *et al.*, 2016). Também vem sendo amplamente estudados, devido ao seu potencial de tratabilidade de águas residuárias contaminadas (CRANE *et al.*, 2012). Além disso, apresentam uma relação área/volume muito superior aos demais materiais, elevada reatividade, custo reduzido e fácil aplicação (CHEKLI *et al.*, 2016; NASCIMENTO *et al.*, 2016).

### 2.2.1 Nanopartículas de ferro de valência zero

As nanopartículas de ferro de valência zero (NPs Fe) são amplamente utilizadas na engenharia para processos de remoção de compostos perigosos (LIU *et al.*, 2017).

Estudos realizados sugerem que estes nanomateriais sejam constituídos por um núcleo ( $\text{Fe}^0$ ) encoberto por um envoltório composto em sua maior parte por óxidos e hidróxidos (Figura 8) (CHEKLI *et al.*, 2016).



**Figura 8.** Estrutura e mecanismo reacional das nanopartículas de ferro de valência zero.

Fonte: Adaptado de CHEKLI *et al.*, 2016; FU *et al.*, 2014.

Estes materiais apresentam propriedades magnéticas, oxidação superficial, facilidade de agregação, além da reatividade com o meio. Essas particularidades relacionam-se com o seu raio, densidade de cargas, massa e química da superfície (CHEKLI *et al.*, 2016).

Pesquisas vêm relatando a eficiência destes materiais na degradação e/ou remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos, sendo intensamente citada, a degradação de azo corantes (WANG *et al.*, 2013). Como pode ser observado na Figura 8, o processo de tratamento de poluentes envolvendo os nanomateriais é complexo, devido aos vários mecanismos envolvidos.

Embora as NPs Fe apresentem grandes vantagens, vale ressaltar que a sua reatividade decai no decorrer do tempo reacional, pela formação de óxidos na superfície da partícula (CRANE *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2013). Além disso, ao estar em contato com o ar, o Fe é oxidado para  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , formando  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  e  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , respectivamente (LIN *et al.*, 2012).

Para contornar esse efeito da perda de atividade química, inserem-se outros metais nobres na composição das nanopartículas (CRANE *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2013), constituindo-se as nanopartículas bimetálicas.

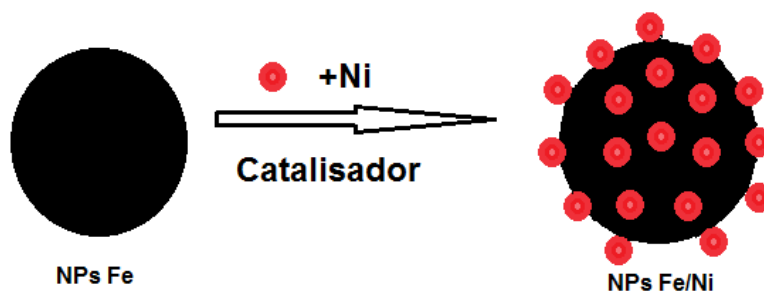
## 2.2.2 Nanopartículas bimetálicas de ferro (NPBs Fe)

As nanopartículas bimetálicas de ferro (NPBs Fe) representam um progresso no setor de nanotecnologia ambiental voltada para o tratamento de águas com potencial poluidor (HAN *et al.*, 2014). Segundo NASCIMENTO *et al.* (2016), estes compostos atuam pela ação mútua dos dois metais, isto é, sinergismo entre os dois metais. As NPBs Fe são formadas primordialmente de  $Fe^0$  (metal base e fonte de elétrons) e por um segundo elemento (ex.: Ni, Pd), como catalisador (HAN *et al.*, 2014).

Em um sistema comum de NPs à base de ferro, temos as nanopartículas bimetálicas de Fe/Ni. Apesar do níquel ser um catalisador mais fraco (quando comparado ao Pd, por exemplo), apresenta baixo custo e uma estabilidade adequada para tratamento de água (LIN *et al.*, 2012). O último pode ser explicado pelo efeito galvânico menor em função dos potenciais de redução do Fe e Ni,  $E_{H,Fe(II)/Fe(0)}^0 = -0,44 V$  e  $E_{H,Ni(II)/Ni(0)}^0 = -0,25 V$ .

Um método muito usado para preparo de NPs Fe/Ni é o processo de redução dos precursores dos metais por borohidreto de sódio em um reator (HAN *et al.*, 2014). Segundo ZALESKA-MEDYNSKA *et al.* (2016), a mistura dos dois elementos leva a diversas possibilidades de união em prol das variadas organizações estruturais providas pelos metais, sendo uma delas demonstrada na Figura 9. A composição bimetálica apresenta benefícios como altas taxas de oxidação do  $Fe^0$  e assim a liberação de elétrons, produção e armazenagem de espécies de hidrogênio (HAN *et al.*, 2014).

Segundo NASCIMENTO *et al.*, 2016, dois mecanismos governam a degradação de poluentes, (1) a degradação via transferência de elétrons do Fe ao composto (a redução direta) e (2) a adsorção do composto na superfície das nanopartículas que reage com o hidrogênio atômico gerado na superfície catalítica do Ni.



**Figura 9.** Estrutura da NPs Fe/Ni.

Fonte: Adaptado de WU *et al.*, 2016.

Estes materiais têm destaque devido ao seu tamanho, densidade de cargas e reatividade específica, entretanto sua propriedade de agregação e oxidação afetam suas propriedades (WENG *et al.*, 2014; XIE *et al.*, 2014). A agregação destes materiais reduz sua vida útil além disso são de difícil separação do meio aquoso, impossibilitando aplicações na engenharia (FU *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2013).

Uma alternativa para contornar tal desvantagem é a deposição das NPBs Fe em suportes, mantendo-as dispersas e reativas (WANG *et al.*, 2013; WENG *et al.*, 2014). Por isso, a seleção de um suporte é uma questão chave para o aprimoramento da aplicação destes materiais (WU *et al.*, 2016).

Em função desses pontos abordados, muitos métodos e aplicações em suportes (Tabela 5) vêm sendo relatadas na literatura nos últimos anos.

**Tabela 5.** Aplicação de nanopartículas bimetálicas em suportes na remediação ambiental.

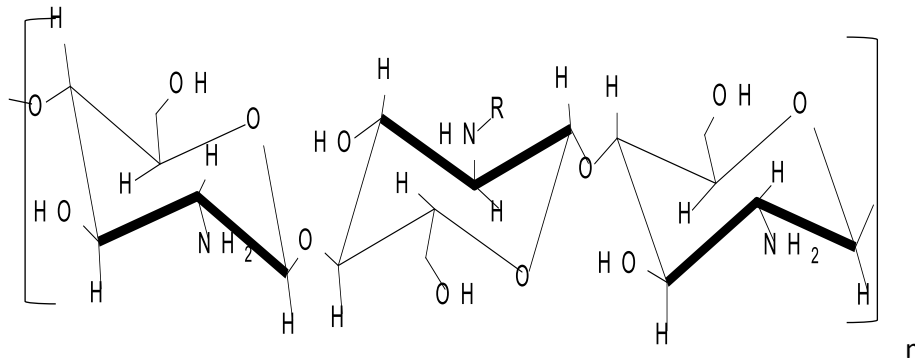
Nanopartícula (NP)	Suporte	Poluente	Remoção (%)	Referência
Fe/Ni	Bentonita	Amoxicilina	94	WENG <i>et al.</i> , 2014
Fe/Ni	Quitosana	Nimesulida	100	GONÇALVES, 2016
Fe/Ni	Sílica	Nimesulida	100	GONÇALVES, 2016
Fe/Ni	Quitosana	Amoxicilina e Cd (II)	68,9 e 81,3	WENG <i>et al.</i> , 2013
Fe/Ni	Carvão vegetal	Decabromodifenil	53,2	WU <i>et al.</i> , 2016
Fe	Bentonita	Alaranjado de metila	79,46	CHEN <i>et al.</i> , 2011
Fe/Pd	Bentonita	Alaranjado de metila	93,75	WANG <i>et al.</i> , 2013

### 2.3 Quitosana

O poliaminossacarídeo quitosana vem sendo amplamente empregado em estudos científicos e industriais devido à sua vasta aplicabilidade tecnológica nos setores alimentício, farmacêutico, cosmético, na agricultura e no tratamento de efluentes (FREDDO *et al.*, 2014; OLIVEIRA *et al.*, 2012; SOARES *et al.*, 2014). Esse polímero é composto por  $\beta(1,4)$ -2-amino-deoxi-D-glicopiranosose com grau de desacetilação  $\geq 50\%$  (FREDDO *et al.*, 2014; OLIVEIRA *et al.*, 2012; SOARES *et al.*, 2014). A cadeia polimérica da quitosana é ramificada e suas repetições são interligadas por ligações

(1→4)- $\beta$ -glicosídica (SILVA *et al.*, 2015). A fórmula estrutural desse polímero  $(C_6H_{11}O_4N)_n$  é mostrada na Figura 10.

A quitosana (QTS) é obtida por hidrólise alcalina ou enzimática de descartes de quitina, unidade prevalecte nos crustáceos e artrópodes, o segundo composto orgânico mais abundante no planeta (ASSIS *et al.*, 2003; SOARES *et al.*, 2014). O esquema elaborado (Figura 11) demonstra o esquema produtivo para obtenção da quitosana.



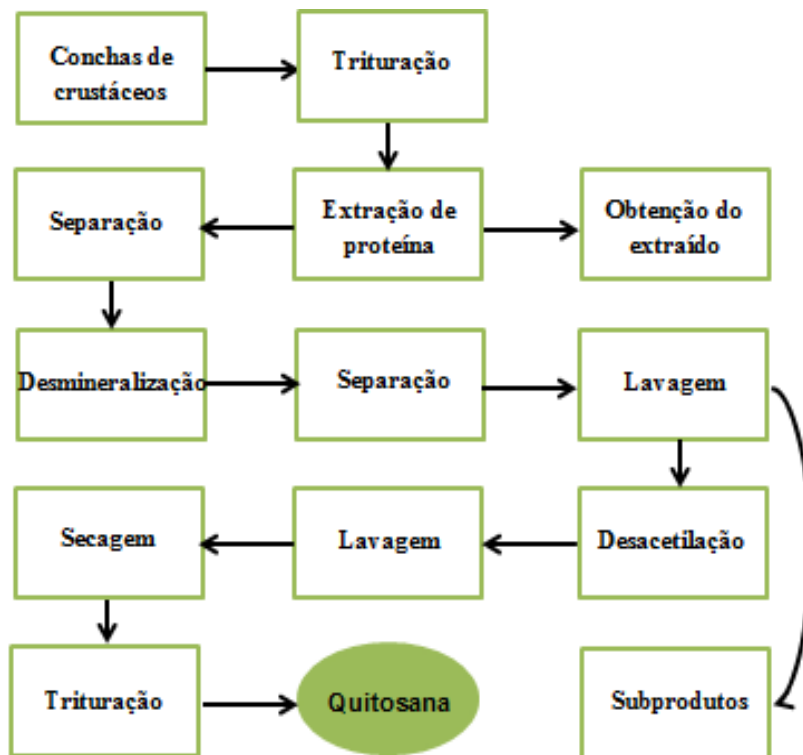
**Figura 10.** Fórmula Estrutural da quitosana

O procedimento de desacetilação é promovido por hidrólise de grupos acetamida em meios alcalinos (40 a 50% de NaOH ou KOH) e temperatura elevada (acima de 100°C) com agentes redutores ou atmosfera inerte (PENICHE *et al.*, 2008). Ou seja, a QTS é obtida removendo-se uma quantidade suficiente dos grupos acetil ( $CH_3-CO$ ) da estrutura, e isso evidencia a principal distinção entre ela e a quitina (MAJEKODUNMI, 2016). Tais condições contribuem para evitar a despolimerização, sendo as características reacionais dependentes da matéria prima, do pré-tratamento e do grau de acetilação desejado.

Devido à disposição estrutural apresentada, a quitosana exibe uma morfologia cristalina sem flexibilidade por meio de ligações de hidrogênio inter e intra-molecular (SHUKLA *et al.*, 2013). Ela é classificada como um termoplástico por ser formada por cadeias poliméricas individuais, unidas por ligações comparativamente fracas, como as: dipolo-dipolo e as forças de Van der Waals (SILVA *et al.*, 2015). Além disso, a existência de um grupo  $NH_2$  e dois  $OH$  fornece características químicas e biológicas, tais como, viscosidade, comportamento polieletrólítico, ópticas, estruturais, efeito regenerativo do tecido conjuntivo, quelação de metais, entre outras (SHUKLA *et al.*, 2013).

A QTS apresenta também, biocompatibilidade, biodegradabilidade, fácil formação de géis e filmes, além de baixa toxicidade. Esses e outros atributos tem tornado a quitosana um material de elevada relevância em diversas áreas (FRÁGUAS *et al.*, 2015; FREDDO *et al.*, 2014).

A QTS é insolúvel em água, mas em contato com soluções ácidas orgânicas e inorgânicas diluídas (como acético e clorídrico), comporta-se como um polieletrólito catiônico formando uma solução viscosa, em razão da protonação dos grupos aminos ( $-NH_3^+$ ) (MAJEKODUNMI, 2016). O aumento desses grupos eleva a repulsão eletrostática, a solvatação em água e predisposição a mudanças estruturais (fato também favorecido pelos grupos hidroxilas) (ABREU *et al.*, 2013; SANTOS *et al.*, 2003).



**Figura 11.** Representação esquemática das etapas de obtenção da quitosana.

Fonte: Adaptado de PENICHE *et al.*, 2008.

A solubilidade característica está relacionada ao grau de acetilação (GA), sendo umas das características marcantes para sua caracterização (MAJEKODUNMI, 2016; SANTOS *et al.*, 2003).

Desta forma, controlando o GA e a massa molecular média, durante a produção de sua solução viscosa pode-se obter características funcionais distintas permitindo que o material seja transformado em géis, membranas, filmes, nanopartículas e microesferas

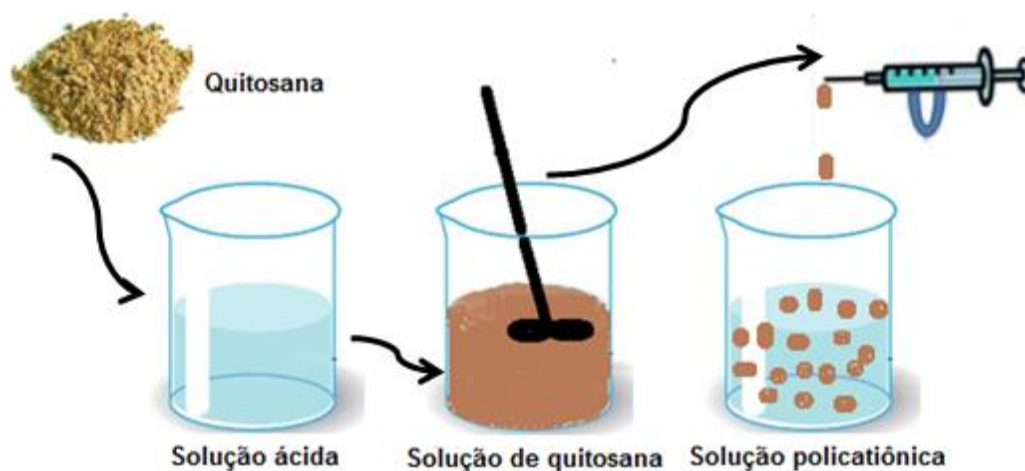
(SANTOS *et al.*, 2003). Essa pluralidade morfológica/estrutural citada pode ser expandida por modificações químicas no material, de modo a aprimorá-lo para inúmeras aplicações (SILVA *et al.*, 2015).

### 2.3.1 Esferas de quitosana

As esferas exibem propriedades físicas diferentes, oferecendo conveniência e flexibilidade nas aplicações em sistemas de: separação e adsorção (SHUKLA *et al.*, 2013). A configuração esférica é almejada por propiciar uma melhor caracterização superficial, obtendo dados para reprodutibilidade de processo, otimização em reatores e equipamentos de filtração (CUNHA, 2013).

A obtenção das esferas de QTS tem sido realizada por diferentes métodos tais como separação de fase, técnica de emulsão *cross-linking* e geleificação ionotrópica (método a ser usado no presente trabalho) (SILVA *et al.*, 2015).

Na metodologia de geleificação ionotrópica (Figura 12), a quitosana em pó é inserida em solução ácida (dissolvida) e agitada até homogeneizar, produzindo uma solução viscosa. Esta por sua vez, é gotejada em uma solução coagulante para precipitar na forma desejada (SILVA *et al.*, 2015).



**Figura 12.** Representação da produção de esferas por geleificação ionotrópica.  
Fonte: Esquema elaborado pelo autor.

### 2.3.2 Aplicação das esferas de quitosana

A QTS apresenta a propriedade de se ligar a íons metálicos, podendo ser usada como suporte para reagentes e/ou catalisadores. De acordo com GONÇALVES (2016), o biopolímero é passível de utilização na síntese de elementos químicos para

remediação, em função de sua característica de sorção. Atributo esse, confirmado por IGBERASE *et al.* (2015), no qual informa que a QTS apresenta elevada capacidade de ligação em processos adsorptivos em função da presença dos grupos hidroxilas e amins.

De acordo com SHUKLA *et al.* (2013), no caso de aplicação como suporte, a sorção dos metais em quitosana é influenciada pelas seguintes características: flexibilidade estrutural, extensão da unidade de repetição, propriedades reológicas, porosidade, entre outros.

No caso da aplicação como suporte e/ou síntese de materiais, tem-se o uso de QTS na produção de NPs Fe e nanopartículas bimetálicas de Fe/Ni, para remoção e degradação de poluentes (GONÇALVES, 2016).

A dispersão de íons metálicos na quitosana em sua forma natural é limitada devido à sua restrita porosidade e elevada cristalinidade. Afim de melhorar a acessibilidade aos centros sorptivos, estes têm sido aplicados em materiais esféricos (CUNHA, 2013). O biopolímero em formato esférico vem sendo elaborado e aplicado nas mais variadas áreas tecnológicas, primordialmente como veículo de transporte (CUNHA, 2013).

No tratamento de águas residuárias, o polímero é usado para adsorção, fixação de metais, corantes, floculação, coagulação em condições ambientais diversas (MAJEKODUNMI, 2016). Além disso, a quitosana pode ser utilizada como estabilizante de nanomateriais. Segundo GONÇALVES (2016), o material exerce proteção, retardando a atração entre as NPs, por consequente sua aglomeração, melhorando a distribuição e a capacidade de reação destas.

## **2.4 Reatores**

A partir de uma visão global, reator químico é um equipamento projetado onde transcorrem reações químicas, transferência de massa e calor de interesse e escala industrial. De acordo com SILVEIRA (2011), esses processos envolvidos transformam a matéria-prima em produto final. Existe uma diversidade de reatores com especificações particulares sendo importante classificá-los conforme: tipo de operação, fases presentes e características do projeto (SILVEIRA, 2011).

Pode-se mencionar como modelos tradicionais de reatores os: batelada (descontínuo) e tubular ou tanque (contínuo ou semicontínuo). O primeiro tem seu uso



voltado para processos em escala menor, enquanto que o segundo para produções em maior volume (SCHMAL, 2010).

Os reatores contínuos são amplamente utilizados na indústria em razão da sua versatilidade operacional, como: trabalhar em grande escala; com fase homogênea ou heterogênea; com diferentes pressões e temperaturas; alta produtividade; e fluxo contínuo de matéria entrando e saindo do reator (SCHMAL, 2010; SILVEIRA, 2011). De acordo com (SCHMAL, 2010) estes reatores podem exibir as seguintes formas: tubular cilíndrico (mais usado), tronco cônico e cilíndrico com escoamento transversal.

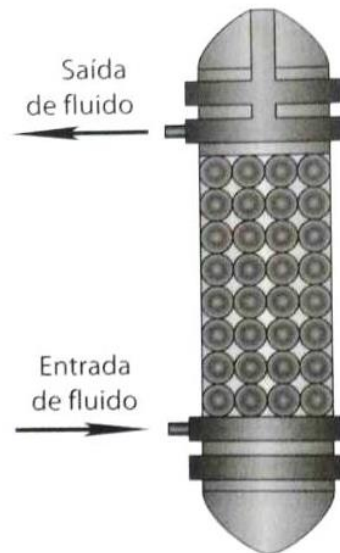
Para os reatores tubulares, caso contenha catalisadores, partículas sólidas fixas ou em movimento no seu interior, tem-se o modelo de reator de leito particulado (SCHMAL, 2010). Os leitos particulados classificam-se como: fixo, fluidizado, lama e trifásico (CREMASCO, 2012).

#### **2.4.1 Reator de leito fixo**

Os reatores de leito fixo vêm sendo usados há mais de 70 anos na indústria, destacando-se pela sua importância industrial e uma ampla faixa de uso na secagem, troca de calor, adsorção, reações catalíticas heterogêneas, entre outras (ATMAKIDIS *et al.*, 2012; DIXON, 2017).

O reator, exibido na Figura 13, é constituído de um corpo integrado por uma fase particulada que se mantém imobilizada durante o escoamento da fase fluída (CREMASCO, 2012). O leito tem como função realizar a interação entre as fases que estão no processo. O material aplicado dentro do reator pode ser: esferas, partículas irregulares, dentre outros materiais comercializados ou experimentais (GOMIDE, 1980).

O fluxo de entrada pode ser descendente ou ascendente, com escoamento contínuo, e o preenchimento (leito) pode ser contínuo ou em múltiplos estágios (METCALF; EDDY, 2016). Nesse caso particular, transcorre uma reação heterofásica, isto é, o catalisador é sólido e os reagentes e produtos são gasosos ou líquidos. A reação pode se dar no interior e/ou na superfície da partícula (catalítica ou não) (SCHMAL, 2010).



**Figura 13.** Modelo de reator de leito fixo.  
Fonte: (CREMASCO, 2012).

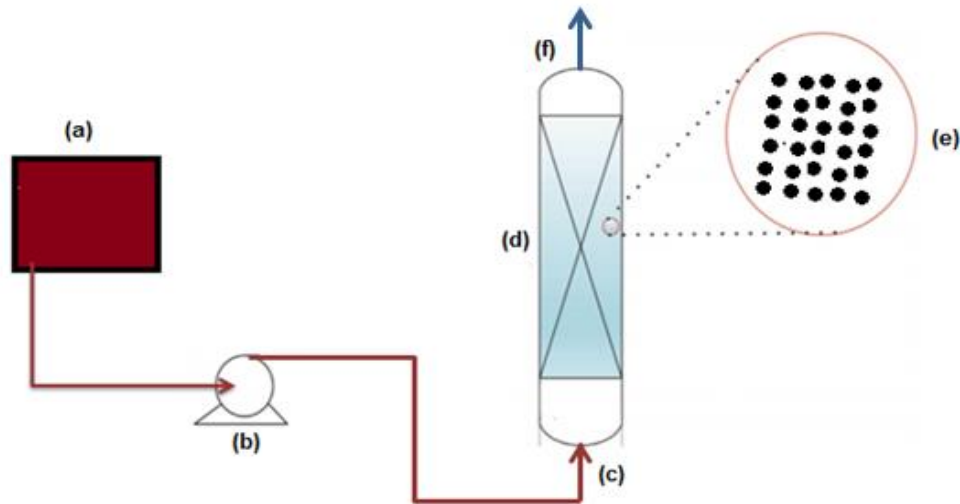
#### 2.4.2 Parâmetros de operação

Na operação dos reatores de leito fixo, geralmente se utiliza um fluido em fluxo percolando nos espaços vazios existentes entre as partículas. Para se obter uma boa taxa de transferência reacional por volume, as partículas devem favorecer elevada área interfacial, alto grau de turbulência no fluido e baixa queda de pressão (GEANKOPLIS, 1993; GOMIDE, 1980).

Segundo CREMASCO, (2012) e GEANKOPLIS (1993), as características das partículas, bem como da fluidodinâmica necessárias a boa operação deste reator são: meio poroso fixo homogêneo; partículas resistentes; escoamento unidimensional; fluido com comportamento newtoniano e incompressível; leito reacional com contato sólido-fluido efetivo; custo razoável; e escoamento sem ocasionar elevada perda de carga.

HETHNAWI *et al.* (2017) citam o uso de nanopartículas juntamente com materiais poliméricos em reatores bateladas para o tratamento de águas residuárias. No entanto, resultados da degradação em batelada não são aplicáveis em sistemas contínuos. Por consequência, é fundamental submeter os nanomateriais em condições de processos em fluxo para um estudo mais adequado da degradação, porém conforme mencionado por HETHNAWI *et al.* (2017) os nanomateriais podem compactar o leito, causar baixa carga hidráulica (vazão volumétrica) de alimentação e alta perda de carga, além disso, podem ser lixiviados.

Para contornar os problemas mencionados anteriormente, a proposta deste trabalho consiste em incorporar as NPs Fe/Ni em esferas de quitosana para posterior aplicação no reator contínuo para tratamento do efluente da indústria têxtil, como pode ser visualizado no esquema piloto (Figura 14).



**Figura 14.** Esquema piloto de tratamento de efluente da indústria têxtil: (a) tanque do efluente bruto, (b) bomba, (c) fluxo de entrada, (d) reator de leito fixo, (e) nanopartículas de Fe/Ni suportadas em esferas de quitosana, (f) fluxo de saída.

Fonte: Esquema elaborado pelo autor.

## *Capítulo 1*

### *Síntese, caracterização e avaliação da performance das NPs Fe/Ni-eQTS*

## **1 OBJETIVOS**

### **1.1 Objetivo geral**

O objetivo deste capítulo foi sintetizar e depositar nanopartículas bimetálicas de Fe/Ni em esferas de quitosana (NPs Fe/Ni-eQTS) e avaliar a sua performance na degradação do corante têxtil vermelho direto 80 (VD 80) em batelada.

### **1.2 Objetivos específicos**

- Caracterizar e avaliar as propriedades físicas e químicas do corante VD 80;
- Sintetizar e caracterizar as NPs Fe/Ni;
- Investigar o comportamento cinético da degradação do VD 80 por NPs Fe/Ni;
- Sintetizar as esferas de quitosana (eQTS), depositar as NPs Fe/Ni e caracterizar o material resultante;
- Otimizar o processo de degradação por meio de Planejamento fatorial  $2^2$  (Matriz Dohelert) usando os parâmetros concentração e pH inicial aplicados;
- Caracterizar o efluente sintético antes e após o tratamento quanto ao pH, turbidez, e porcentagem de remoção;
- Estabelecer uma compreensão física e química a respeito do material produzido.

## **2 MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 Padrões e reagentes**

O corante VD 80 utilizado no presente trabalho foi cedido pela Companhia Industrial Itabira do Campo. Ele foi aplicado nos experimentos sem nenhum tratamento prévio.

Os reagentes usados nos experimentos são de fontes comerciais. Eles são o ácido acético glacial (P.A; Teor: 98,7%; Fabricante ALPHATEC), hidróxido de sódio micro pérolas (P.A; Dosagem: 99%; Fabricante Impex), sulfato ferroso (P.A; Dosagem: 99%; Fabricante: Dinâmica), nitrato de níquel (P.A; Teor: 97%; Fabricante: Vetec), borohidreto de sódio (P.A; Teor; 98,17%; Fabricante NEON), ácido cítrico (P.A; Teor: 99,8%; Fabricante NEON), ácido clorídrico (P.A; Teor: 37%; Densidade: 1,19 kg/L; Fabricante ALPHATEC), ácido nítrico (P.A/ACS; Teor: 65%; Fabricante NEON) nitrato de sódio ACS (P.A; Teor: 99%; Fabricante VETEC), cloreto de ferro III (P.A – ACS; Teor: 97 – 102%; Fabricante: Dinâmica), níquel em pó puro (P.A, Reagentes Analíticos IMPEX), biftalato de potássio (P.A; Teor: 99,5%; Fabricante: Vetec) e a quitosana em pó (Aldrich).

### **2.2 Equipamentos**

Os equipamentos utilizados incluíram: agitador magnético (modelo PC420 *Corning*), mesa agitadora (modelo SL 180/D, Solab), balança analítica (ATX224, Fabricante: SHIMADZU), pHmetro (modelo PHS-3B, Phtek), paquímetro de metal (WESTERN), mixer (Fabricante Walita), centrífuga (QUIMIS), Espectrofotômetro no Infravermelho (Varian 660-IR com acessório de refletância atenuada PikeGladiATR), Espectrofotômetro de Absorção Molecular UV/Vis (cubeta de quartzo, caminho óptico 1 cm), Microscópio Eletrônico de Varredura (Leo, 1430VP), Espectrofotômetro de Absorção Atômica (Agilent Technologies 240 FS AA) e Microscópio Eletrônico de Transmissão (Tecnai G2-20 e SuperTwin FEI).

#### **2.2.1 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)**

A amostra analisada foi adicionada em etanol e submetida a dispersão por ultrassom. Em seguida, foi gotejada no porta amostras e acondicionado em dessecador por 24 h, de modo a evaporar o solvente. Por fim, material foi analisado por

Microscopia Eletrônica Transmissão (MET), Modelo Tecnai G2-20 e SuperTwin FEI, da Universidade Federal de Minas Gerais.

### **2.2.2 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (FTIR)**

As análises de infravermelho foram realizadas no intuito de avaliar os grupos funcionais dos materiais. O espectrômetro utilizado, modelo Varian 660-IR com acessório de refletância atenuada PikeGladiATR, foi o do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa (UFV). Os espectros foram obtidos por reflectância total atenuada na região de 400 a 4500  $\text{cm}^{-1}$ .

### **2.2.3 Titulação potenciométrica**

O grau de desacetilação da quitosana em pó foi determinado realizando-se a titulação potenciométrica empregando um pHmetro modelo PHS-3B, Phtek, com um eletrodo combinado de vidro. Para a realização da titulação, padronizou-se o hidróxido de sódio com biftalato de potássio obtendo um fator de correção ( $F_C$ ) de 1,012.

### **2.2.4 Espectrofotometria de Absorção Atômica**

O teor dos metais Fe e Ni presente nas esferas de quitosana foram determinados por Espectrofotometria de Absorção Atômica com Chama, Agilent Technologies 240 FS AA, do Departamento de Solos da UFV. Para quantificação dos metais nas amostras, obteve-se uma curva analítica para os dois elementos, Fe e Ni na faixa de concentração de 0-15  $\text{mg L}^{-1}$  e 0-12  $\text{mg L}^{-1}$ , respectivamente. Para isso, utilizou-se uma solução estoque de ferro (II) e outra de níquel (II).

## **2.3 Preparo de soluções**

### **2.3.1 Solução corante de Vermelho Direto 80 (VD 80)**

Foi preparado uma solução estoque do corante VD 80 na concentração de 1000  $\text{mg L}^{-1}$  utilizando água Milli-Q. Esta solução foi armazenada sob refrigeração a 4 °C.

### **2.3.2 Soluções ácidas e bases**

Foram preparadas soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) nas concentrações 0,1  $\text{mol L}^{-1}$ . As soluções foram armazenadas em vidraria específica e mantidas a temperatura ambiente.

### **2.3.3 Solução de Cloreto de Ferro III**

Foi preparada 100 mL de solução de cloreto de ferro III com concentração de  $7,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , armazenada em vidraria e mantida em temperatura ambiente.

### **2.3.4 Solução de Níquel**

Foi dissolvido 0,1 g de níquel metálico em 10 mL de ácido nítrico. Em seguida, a mistura foi aquecida e resfriada. Por fim, foi diluída para 1000 mL com água Milli-Q.

## **2.4 Caracterização do corante vermelho Direto 80 (VD 80)**

A primeira etapa consistiu na caracterização do corante vermelho Direto 80 (VD 80) por Espectroscopia de Absorção Molecular UV/Vis (EAM UV/Vis) e Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (FTIR). Foram preparadas 8 soluções variando a concentração do corante ( $5 \text{ a } 50 \text{ mg L}^{-1}$ ) e avaliadas quanto ao espectro UV/Vis obtido. O comportamento do corante VD 80 também foi avaliado em diferentes pHs (2, 4, 6, 8 e 10). Para tal, foram preparados soluções contendo 15 mL de solução do corante ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ) com o pH ajustado para o valor desejado. Os espectros foram obtidos na faixa de 200-600 nm por EAM/Vis. Para confirmação química da molécula, foi realizado a técnica FTIR. O espectro no infravermelho foi obtido na região de  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ .

## **2.5 Determinação analítica dos parâmetros**

Para o acompanhamento por EAM UV/Vis, foi construída a curva analítica do vermelho direto 80, cujas concentrações adotadas foram 0, 2,5, 5, 7,5, 10, 15 e 20  $\text{mg L}^{-1}$ . Estas foram preparadas a partir de diluições de uma solução estoque de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ . Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) do método foram estimados a partir das Equações 1.1 e 1.2.

$$LD = 3,3x \frac{s}{b} \quad \text{Eq. 1.1}$$

$$LQ = 10x \frac{s}{b} \quad \text{Eq. 1.2}$$

Onde,  $s$  é o estimador do desvio padrão do branco ( $n = 10$ ) e  $b$  representa a inclinação da curva analítica, de acordo com o modelo linear obtido.

## **2.6 Síntese e caracterização das nanopartículas bimetálicas Fe/Ni**



Em um Erlenmeyer contendo 50 mL de uma mistura de etanol e água Milli-Q (4:1, v/v) foram inseridos 9,85 g de sulfato ferroso heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ ) e 0,996 g de nitrato de níquel hexahidratado ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ ). O sistema foi submetido à agitação por 10 minutos. Em seguida, 100 mL de uma solução recém-preparada de borohidreto de sódio ( $1,08 \text{ mol L}^{-1}$ ) foi gotejada lentamente ( $1 \text{ mL/min}$ ) ao sistema sob agitação constante. Por fim, o sistema foi submetido a uma etapa de filtração a vácuo, lavada com água Milli-Q e etanol. Por fim, as NPs foram secas em rotaevaporador, armazenadas em recipiente e guardadas no freezer.

Com o intuito de visualizar o tamanho das partículas e a morfologia foi realizada a análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Para identificação qualitativa da sua constituição, as nanopartículas Fe/Ni foram submetidas à análise de Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (FTIR).

## **2.7 Experimento geral de degradação do corante Vermelho Direto 80 em batelada**

A dose desejada de NPs Fe/Ni ( $0,1$  e  $0,05 \text{ g L}^{-1}$ ) foi adicionada à um béquer contendo 100,00 mL da solução do corante ( $20 \text{ mg L}^{-1}$ ). O experimento foi realizado a temperatura ambiente ( $\sim 25^\circ\text{C}$ ), sem ajuste de pH e o sistema mantido sob agitação constante. Alíquotas foram recolhidas em diferentes intervalos de tempo e filtradas com membranas de nitrocelulose  $0,45\mu\text{m}$ . A cinética de degradação foi acompanhada por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Vis (EAM UV/Vis).

## **2.8 Síntese das esferas de quitosana**

As esferas de quitosana foram preparadas de acordo com adaptações da metodologia descrita por CRUZ *et al.* (2015). Todos os experimentos foram realizados com o mesmo lote de material produzido.

A quitosana foi acrescentada a uma solução de 5% (v/v) de ácido acético glacial obtendo uma solução de QTS de 4% (m/v). Em seguida, a solução foi agitada utilizando um Mixer até a sua homogeneização.

Para obtenção das esferas foi preparada uma solução de 8% (m/v) de hidróxido de sódio, sob a qual a solução de QTS 4% (v/v) foi gotejada com auxílio de uma seringa ( $V = 5 \text{ ml}$ ) mantendo fixa a altura (aprox. 7 cm) durante o procedimento. O material

obtido foi mantido em repouso por 24 h. Posteriormente, as esferas foram lavadas com água deionizada até neutralização do pH.

### **2.8.1 Caracterização física das eQTS**

As esferas de quitosana foram caracterizadas por medidas de diâmetro (1), teor de umidade (2) e densidade (3).

(1) O diâmetro das eQTS foram determinados por meio de um paquímetro. Foram realizadas medições em um espaço amostral de 50 unidades e aplicados cálculos de média e desvio padrão.

(2) Para determinação do teor de umidade, um espaço amostral de 50 eQTS foram separadas, identificadas, pesadas e deixadas à temperatura ambiente por 24 h para secar. Após esse processo, o material foi pesado novamente e o teor de umidade quantificado. Por fim, foram aplicados cálculos de média e desvio padrão.

(3) A densidade foi determinada pela técnica picnométrica. O picnômetro foi pesado, seu volume aferido com água destilada e pesado novamente. Em seguida, pesou-se a massa da amostra de QTS ( $m_a$ ), inseriu-se no frasco e aferiu-se o volume, pesando a massa do conjunto ( $m_c$ ). A partir disso a densidade da eQTS pôde ser determinada.

### **2.8.2 Caracterização química das eQTS**

A caracterização química das esferas de quitosana foi realizada por meio das técnicas de Titulação Potenciométrica, FTIR e MEV.

Pela titulação Potenciométrica foi possível determinar o grau de desacetilação ( $G_D$ ) das eQTS a partir de uma adaptação do trabalho de DOS SANTOS *et al.* (2009). Uma amostra foi dissolvida em HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> na proporção 1:100 (g de eQTS/mL de HCl), e em seguida, a solução foi titulada com a solução padrão NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> sob agitação contínua. A partir dos dados obtidos, pôde-se determinar o  $G_D$  a partir da Equação 1.3.

$$G_D = 100 \times M_A \times \frac{\Delta V \times C_{NaOH}}{\Delta V \times C_{NaOH} \times \Delta M + m_{QTS}} \quad \text{Eq. 1.3}$$

$$\text{onde } \Delta M = M_A - M_D$$

Em que  $M_D$  é massa molar da unidade desacetilada (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N) (161,1558 g mol<sup>-1</sup>),  $M_A$  é a massa molar da unidade acetilada (C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N) (203,1925 g mol<sup>-1</sup>),

$C_{\text{NaOH}}$  é a concentração do hidróxido de sódio ( $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ) e  $\Delta V$  é variação do volume de NaOH adicionado (mL). As eQTS foram submetidas ao FTIR para identificação de grupos funcionais a em acordo com o item 2.2.2.

Estudos de morfologia foram executados nas eQTS por meio da MEV.

## **2.9 Deposição das NPs Fe/Ni nas esferas de quitosana**

Foram pesados 9,85 g de sulfato ferroso e 0,996 g de nitrato de níquel e inseridos em 25 mL água Milli-Q. As esferas de quitosana foram acrescentadas à solução formada e agitada em mesa agitadora por 15 min. Posteriormente, gotejou-se uma solução de borohidreto de sódio ( $1,08 \text{ mol L}^{-1}$ ) a uma velocidade aproximada de 1-2 0,05-0,1  $\text{mL s}^{-1}$  (1-2 gotas  $\text{s}^{-1}$ ). Por fim, o material obtido foi transferido para uma peneira, onde foi lavado com água destilada para remoção de reagentes não aderidos.

### **2.9.1 Quantificação de Fe e Ni depositadas em eQTS**

O teor de Fe e Ni foi determinado por Espectrofotometria de Absorção Atômica. Primeiramente, as amostras foram digeridas, onde 15 e 1,11 g de eQTS úmidas e secas, foram pesadas e transferidas para um béquer de 50 mL. Em seguida, adicionou-se ao sistema 25 mL de água deionizada e 2 mL de ácido nítrico. O material foi submetido ao aquecimento ( $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ), sob agitação constante até que o volume fosse reduzido para 10 mL. Em seguida o material foi resfriado a temperatura ambiente e transferido para um balão volumétrico de 50 mL. Finalmente, foram inseridos 0,5 mL de ácido nítrico à mistura e o volume completado com água deionizada. As análises foram realizadas em triplicata.

## **2.10 Ensaio de degradação**

### **2.10.1 Cálculo da dose de NPs Fe/Ni depositadas**

Com os resultados da análise do item 2.9.1 foi possível obter a capacidade de adsorção de Fe e Ni depositados nas eQTS. Com isso, calculou-se a quantidade mássica de sulfato ferroso e nitrato de níquel que foram adicionados em solução, de modo que após o processo de deposição e redução com borohidreto de sódio, a dose equivalente fosse de  $1 \text{ g L}^{-1}$  de NPs para o volume experimental a ser usado.

### **2.10.2 Remoção do VD 80**

O material sintetizado foi adicionado à 250 mL da solução do corante (10,00 mg L<sup>-1</sup>). O experimento foi realizado a temperatura ambiente (~25°C) e o sistema mantido sob agitação orbital constante. Alíquotas foram recolhidas em diferentes intervalos de tempo (0, 0,25, 0,5, 1, 2, 3 e 4 horas) e filtradas com membranas de nitrocelulose 0,45µm. A solução resultante foi monitorada por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Vis (EAM UV/Vis).

O procedimento experimental foi realizado em triplicata.

### **2.10.3 Caracterização do efluente sintético**

Foram realizadas caracterizações físico-químicas da solução do VD 80 antes e após o tratamento em batelada empregado no item anterior. Os parâmetros avaliados foram: pH, turbidez, e porcentagem de remoção.

### **2.10.4 Avaliação do particulado produzido durante a degradação**

O material particulado gerado após o tratamento foi caracterizado quimicamente por meio de FTIR (1). Ensaio de dessorção (2) foram realizados a fim de verificar possível adsorção do corante VD 80 e/ou subprodutos de degradação. Para avaliar a solução dessorvida, realizou-se a comparação do seu espectro com o de soluções de Fe (III) em diferentes pHs (3).

(1) A fim de avaliar os grupos funcionais no particulado, repetiu-se o processo de remoção da molécula modelo (item 2.10.2) e realizou-se um experimento controle no qual, o processo foi realizado em água Milli-Q, isto é, adição de NPs Fe/Ni em água. Ao final do processo, a solução foi centrifugada e lavada 3 vezes. O material foi seco em estufa (~50 °C), acondicionado em frasco fechado e em seguida feito o FTIR conforme item 2.2.2. Por fim, os espectros obtidos foram comparados com o do VD 80 e das NPs Fe/Ni.

(2) Para realização da dessorção, as soluções obtidas ao final do procedimento do item 2.10.2 não foram filtradas, porém foram centrifugadas (10 RPM) e lavadas três vezes com Milli-Q, sendo o particulado recolhido. Por fim, estes foram submetidos a dessorção, durante 4 h de agitação (3 rpm), com 250 mL de ácido nítrico concentrado

(65% v/v), hidróxido de sódio ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) e ácido cítrico ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ). Ao final do processo uma alíquota foi retirada e analisada por EAM UV/Vis.

(3) Para verificar a presença de diferentes espécies de ferro (hidroxocomplexos) na solução dessorvida, os espectros UV/Vis dessas soluções foram comparados com os espectros das soluções de cloreto de ferro (III) ( $2,56 \text{ mol L}^{-1}$  de Fe), que tiveram seu pH ajustado para 1,5, 2,8, 4,6, 7,6 e 11,0.

### **2.11 Otimização da degradação por Planejamento Fatorial de Experimentos**

A fim de avaliar o efeito da concentração inicial do VD 80 e o pH inicial no sistema, foi realizado um Planejamento Multivariado com Superfície de Resposta, matriz Doehlert, com duas variáveis. Os parâmetros estudados podem ser vistos na Tabela 1.1. A resposta utilizada foi a % de remoção de cor, avaliada por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Vis. O tempo usado para retirar alíquota foi de 30 min.

**Tabela 1.1.** Planejamento Fatorial  $2^2$  com Ponto Central aplicado na otimização da degradação do VD80 por NPs Fe/Ni suportadas em mQTS. O primeiro número é o valor experimental e o segundo, o fator codificado.

<b>Experimento*</b>	<b>pH inicial</b>	<b>Concentração (<math>\text{mg L}^{-1}</math>)</b>
1	4,0 (-1)	17,5 (0)
2	5,5 (-0,5)	30,0 (-0,866)
3	5,5 (-0,5)	5,0 (0,866)
4	7,0 (0)	17,5 (0)
5	8,5 (1)	30,0 (-0,866)
6	8,5 (1)	5,0 (0,866)
7	10,0 (0,5)	17,5 (0)
8	7,0 (0)	17,5 (0)
9	7,0 (0)	17,5 (0)
10	7,0 (0)	17,5 (0)

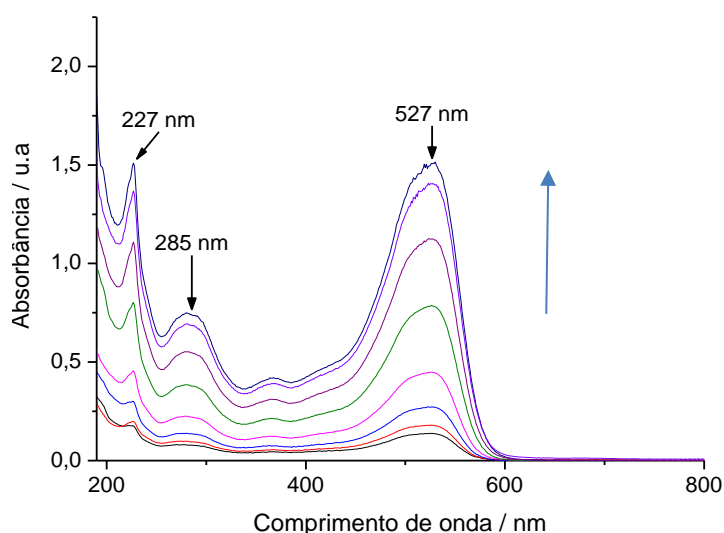
\*Condições reacionais gerais: béquer de 125 mL, contendo 50 mL de solução de VD 80, pH foi ajustado com HCl ou NaOH ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), temperatura ambiente ( $\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e agitação orbital (3 RPM).

## **3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **3.1 Molécula modelo, Vermelho Direto 80**

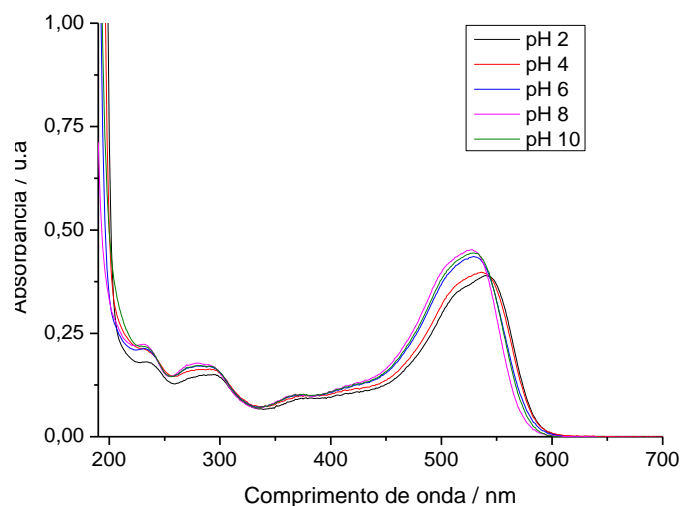
A primeira etapa consistiu na caracterização do VD 80 por Espectroscopia de Absorção Molecular UV/Vis e Espectroscopia no Infravermelho.

Os espectros do corante VD 80 na faixa de concentração de 5 a 50 mg L<sup>-1</sup> pode ser visualizada na Figura 1.1. Pode-se observar uma banda principal no espectro na região do visível com comprimento de onda máximo ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) igual a 527 nm e outras duas bandas no ultravioleta, em 227 nm e em 285 nm. De acordo com MAHMOODI *et al.* (2005) essa forte absorção do VD 80 no visível é proveniente da parte da molécula que contém o cromóforo (-N=N-) em conjunção com o anel benzênico, enquanto que no UV refere-se aos anéis de benzeno e naftaleno. Essa propriedade também é descrita por LI *et al.* (2015), dizendo que, a absorção no UV é razão das estruturas semelhantes ao benzeno e no visível se deve ao cromóforo ligado por uma ligação azo entre dois anéis aromáticos. Ou ponto a salientar, que dentro da faixa de concentração demonstrada não ocorreu alteração de banda.



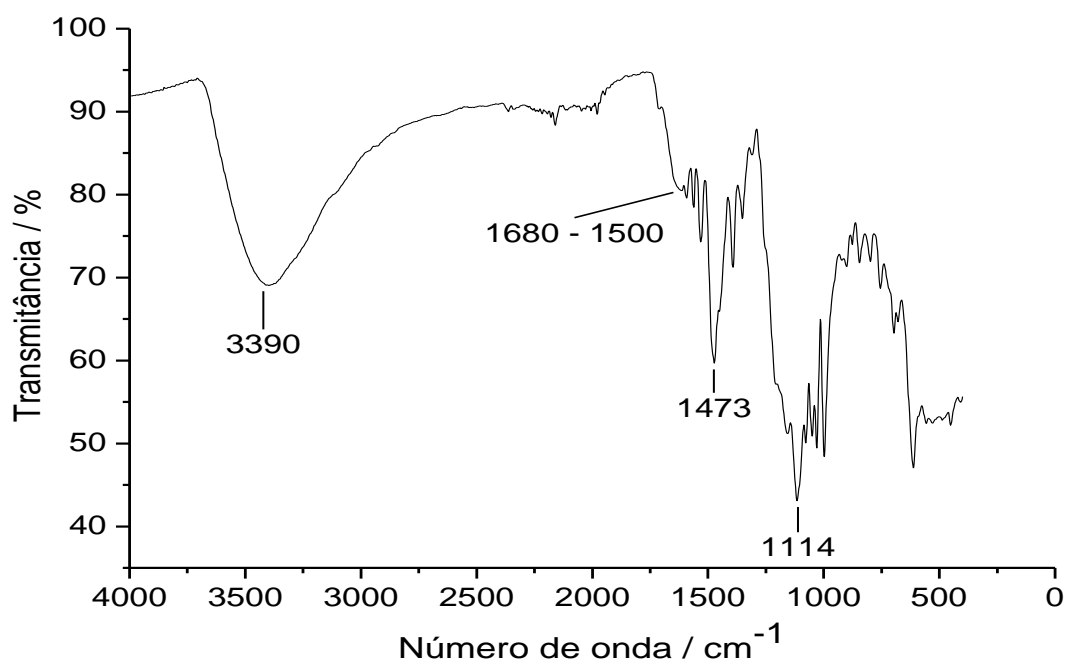
**Figura 1.1.** Comportamento do espectro do VD 80 no UV/Vis em função da concentração (5 a 50 mg L<sup>-1</sup>). Condições experimentais: A seta indica os espectros nas concentrações crescentes de 5; 7,5; 10; 12,5; 15; 20; 30 e 50 mg L<sup>-1</sup>; pH = 6,10.

O comportamento do vermelho direto em função do pH também foi avaliado (Figura 1.2). Pode-se observar que não houve deslocamento significativo do pico de 527 nm para valores de pH > 6. Entretanto, para valores de pH < 6 ocorreu um deslocamento para maiores comprimentos de onda. Pode-se, portanto, afirmar que a alteração do pH causa interações com os grupos cromóforos acarretando um deslocamento batocrômico de 527 nm para 536 nm (pH = 4) e 540 nm (pH = 2).



**Figura 1.2.** Comportamento do espectro do VD 80 no UV/Vis em função do pH.

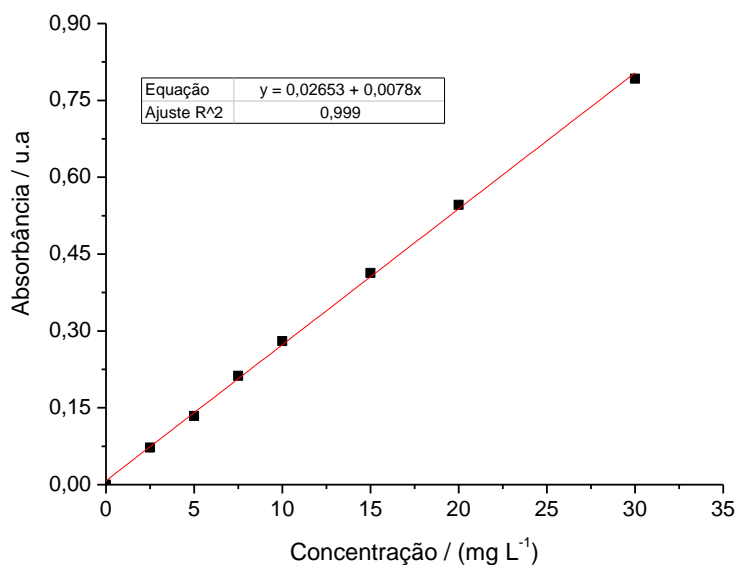
O espectro de infravermelho da molécula do VD 80 é apresentado na Figura 1.3. É possível observar um pico intenso e largo de valor  $3390\text{ cm}^{-1}$  referente ao grupo NH indicando a presença de aminas e amida. A existência desses grupos é confirmada pela formação das bandas na região compreendida entre  $1680\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ . É visível a presença da banda de estiramento de C=O (amida I), com formação angular de N-H (banda de amida II) e banda de estiramento de compostos benzênicos (C=C). Ao analisar o grupo das sulfonas com mais de duas ligações S=O, os espectros exibem duas bandas, devido ao estiramento assimétrico ( $1473\text{ cm}^{-1}$ ) e ao simétrico ( $1114\text{ cm}^{-1}$ ) (BARBOSA, 2007).



**Figura 1.3.** Espectroscopia no infravermelho do vermelho direto 80.

### 3.1.1 Determinação dos parâmetros analíticos

Como o monitoramento do processo de remoção de cor foi feito por Espectrofotometria UV/Vis, construiu-se uma curva analítica do VD 80, fixando-se o comprimento de onda máximo ( $\lambda_{\text{máx}} = 527 \text{ nm}$ ) (Figura 1.4). Observa-se uma ampla faixa linear, compreendida entre 0 e 20  $\text{mg L}^{-1}$ . A qualidade do ajuste foi avaliada pelo de determinação ( $R^2 = 0,9995$ ), exibindo uma relação positiva e linear. Os Limites de Detecção e Quantificação foram, respectivamente, iguais a 0,0346 e 0,105  $\text{mg L}^{-1}$ .



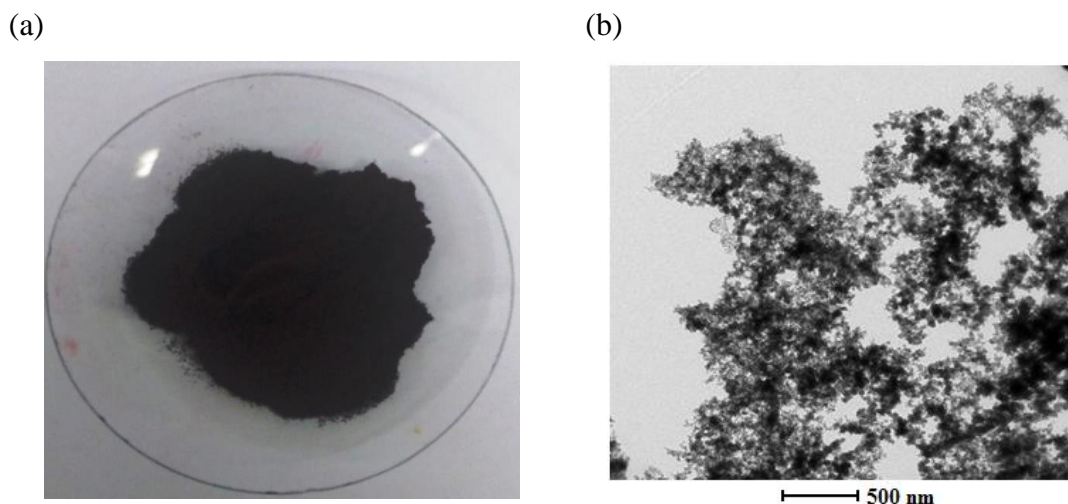
**Figura 1.4.** Curva analítica do Vermelho Direto 80 obtida por espectrofotometria de absorção molecular em 527 nm.

## 3.2 Nanopartículas bimetálicas de Fe/Ni

### 3.2.1 Caracterização

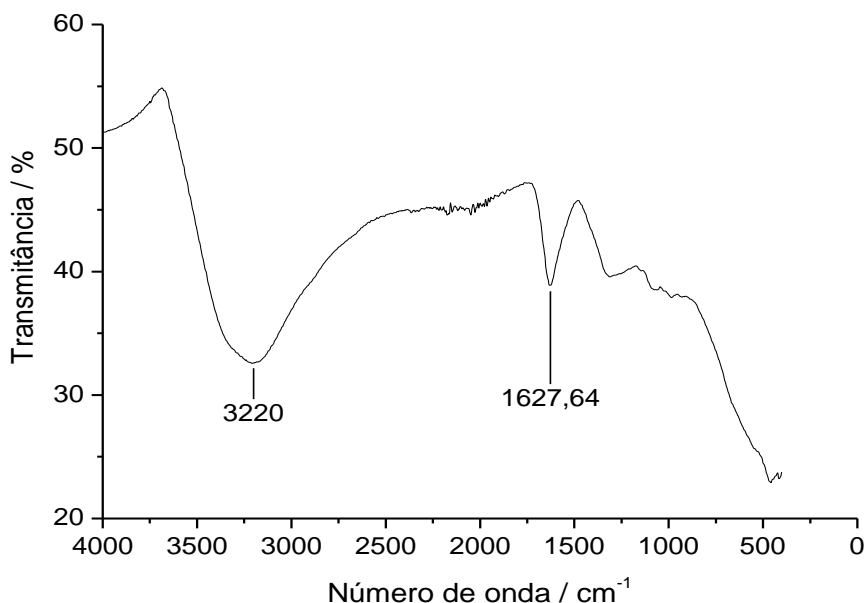
As nanopartículas bimetálicas de Fe/Ni foram caracterizadas por FTIR e MET. Na Figura 1.5 (a) é possível visualizar que as nanopartículas obtidas apresentam-se como um pó fino de coloração preta. Na Figura 1.5 (b) é possível observar que a sua granulometria se encontra em escala nanométrica, de formato esférico, com forte tendência a aglomeração. Esta última característica é proveniente das interações magnéticas dos metais que constituem as NPs em questão (NASCIMENTO *et al.*, 2016).





**Figura 1.5.** NPs Fe/Ni (a) Fotografia. (b) Micrografia das nanopartículas de Fe/Ni.

A fim de analisar e obter informações sobre a possível constituição das NPs Fe/Ni sintetizadas, realizou-se a espectroscopia no infravermelho (Figura 1.6). A banda de adsorção próxima a  $3220\text{ cm}^{-1}$  é referente às vibrações do estiramento das ligações do grupo  $\text{-OH}$  da molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ . O pico referente a  $1627\text{ cm}^{-1}$  ocorre em função da deformação angular da ligação  $\text{H-O-H}$  (umidade) presente na amostra. Um fator que comprava que os metais estão na forma de valência zero é a ausência de bandas na região de baixa energia ( $< 500\text{ cm}^{-1}$ ), mostrando que não está ocorrendo ligações covalentes. Assim pode-se afirmar que os metais foram reduzidos em quase sua totalidade. Segundo BELSKAYA *et al.* (2012) as ligações metal-metal apresentam frequências de vibração que estão fora do alcance dos FTIR convencionais ( $\sim 200\text{ cm}^{-1}$ ).



**Figura 1.6.** Espectroscopia no infravermelho das NPs Fe/Ni.

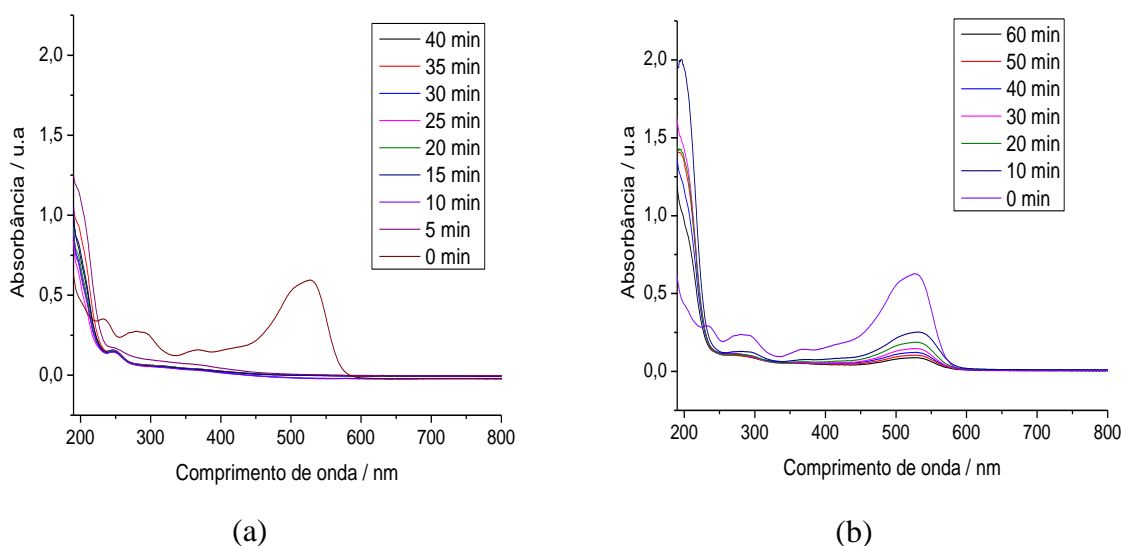
### **3.2.2 Degradação do corante vermelho direto 80 por NPs Fe/Ni**

Os ensaios de degradação do corante VD 80 foram realizados com as nanopartículas. O intuito desse processo foi avaliar se os nanomateriais apresentariam boa capacidade de degradação do corante azo, antes de serem depositados no polímero, quitosana.

O efeito da dose de NPs Fe/Ni (1,00 e 0,05 g L<sup>-1</sup>) na degradação do VD 80 foi avaliado e os espectros de absorção molecular da solução em diferentes tempos são mostrados na Figura 1.7. Observa-se uma remoção de ~100% nos primeiros 5 min para a dose de 1,00 g L<sup>-1</sup>. Para a dose de 0,05 g L<sup>-1</sup>, observa-se uma remoção muito rápida em 10 min, chegando a uma remoção de ~ 60 %, e depois a remoção foi gradual, chegando a ~ 86 % após 60 minutos de reação. É evidente que o processo degradativo está fortemente ligado à dose das NPs. Este fato ocorre porque aumentando a dose, tem-se uma maior disponibilidade de sítios reativos e área superficial, favorecendo o processo. Segundo LIU *et al* (2013) a degradação dos corantes azos por NPs Fe/Ni acontece por duas etapas: a quebra da dupla ligação (-N=N-) e adsorção dos subprodutos.

Pode-se observar nos espectros da Figura 1.7, que a banda na região do visível ( $\lambda_{\text{máx}}$  igual a 527 nm) desaparece completamente, provavelmente em função da clivagem da ligação azo do VD 80. Outro ponto importante a salientar é o desaparecimento das duas bandas na região do UV ( $\lambda_{\text{máx}}$  iguais a 227 e 285 nm) e o não - aparecimento de outras bandas referentes a possíveis subprodutos. Isso leva a concluir que ocorreu uma possível mineralização da molécula ou que os subprodutos foram adsorvidos e/ou adsorção da molécula.

Os resultados obtidos evidenciaram a ótima eficiência das NPs Fe/Ni na remoção do corante proposto no presente trabalho, dando fundamentos para prosseguir com a sua deposição no suporte (eQTS).



**Figura 1.7.** Degradação do corante Vermelho Direto 80 por NPs Fe/Ni. Condições experimentais: Dose NPs Fe/Ni (a)  $1 \text{ g L}^{-1}$  (b)  $0,05 \text{ g L}^{-1}$ ,  $c(\text{VD } 80) = 20 \text{ mg L}^{-1}$ , Volume da solução 100 mL,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , pH livre.

### 3.3 Obtenção das esferas de quitosana (eQTS)

Os resultados obtidos no item anterior confirmam o potencial das NPs Fe/Ni para remediação de águas contaminadas com corantes. Entretanto o diâmetro nanométrico limita sua aplicação em reatores contínuos. Uma alternativa para minimizar essa limitação é a deposição das NPs em suportes, como por exemplo, as esferas de quitosana (eQTS).

#### 3.3.1 Caracterização física das eQTS

As eQTS foram caracterizadas quanto ao seu tamanho por meio de medidas do diâmetro, teor de umidade por diferença de massa, grau de desacetilação por meio de Titulação Potenciométrica, presença de grupos funcionais por Espectroscopia no Infravermelho e morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura. As técnicas de caracterização foram realizadas para avaliar as estruturas químicas e físicas do polímero, visando discutir os processos envolvidos na deposição das NP Fe/Ni, assim como os processos envolvidos na degradação do corante, realizados posteriormente. Os resultados da caracterização das eQTS estão dispostos na Tabela 1.2.

Como esperado, o material apresentou um alto teor de umidade ( $\sim 93 \%$ ), uma vez que as eQTS produzidas foram estocadas e mantidas em água Milli-Q. Foi observado e comprovado que o material se apresentou levemente mais denso que a

água, podendo ou não flutuar conforme sua variação de diâmetro e massa (Figura 1.8 a e b).

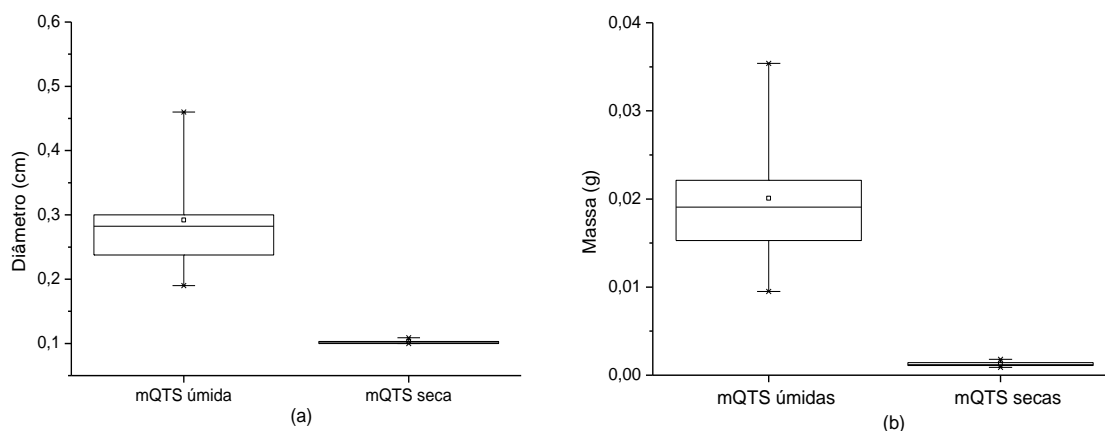
**Tabela 1.2.** Características físico-químicas das esferas de quitosana.

Parâmetro	Resultado
Umidade (%)	$93,4 \pm 0,971$
Massa úmida (g)	$0,0196 \pm 0,0013$
Diâmetro úmida (cm)	$0,285 \pm 0,063$
Densidade úmida (g/cm <sup>3</sup> )	$1,051 \pm 0,033$
Grau de desacetilação (%)	$79,11 \pm 1,44$

As esferas apresentaram diâmetros que variaram entre 0,19 e 0,46 cm (Figura 1.8, a), podendo ser observada uma dispersão não uniforme entre máximo e mínimo, sendo negativamente assimétrica. Além disso, a média e a mediana são distintas, não se comportando como uma distribuição normal.

Em comparação com a literatura, MONTEIRO *et al.* (2015) produziram esferas com um diâmetro de  $1,05 \pm 0,04$  mm. Os valores menores obtidos pelos autores podem ser explicados pela diferença nas concentrações das soluções ácidas, de quitosana, da técnica de obtenção das esferas (via coagulação), do  $G_D$  (82%) e a etapa de secagem aplicada. Assim, fica evidente que controlar as propriedades físicas e químicas envolvidas na obtenção das esferas influenciam no material final.

Quando o material é exposto à temperatura ambiente, a água em seu interior sofre difusão para a superfície e, conseqüentemente, evapora, reduzindo assim sua massa (Figura 1.8, b) e conseqüentemente o diâmetro.

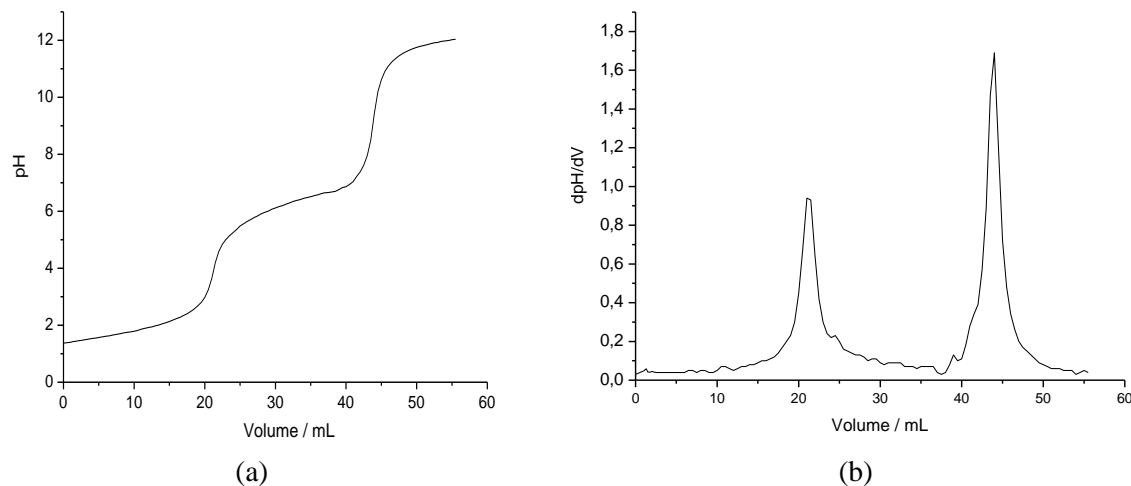


**Figura 1.8.** Box-plot das esferas de quitosana (a) diâmetro úmido e (b) massa. Condição experimental: n= 50.

### 3.3.2 Caracterização química das eQTS

#### 3.3.2.1 Determinação do $G_D$ das eQTS

O grau de desacetilação ( $G_D$ ) foi determinado por Titulação (Figura 1.9, a).



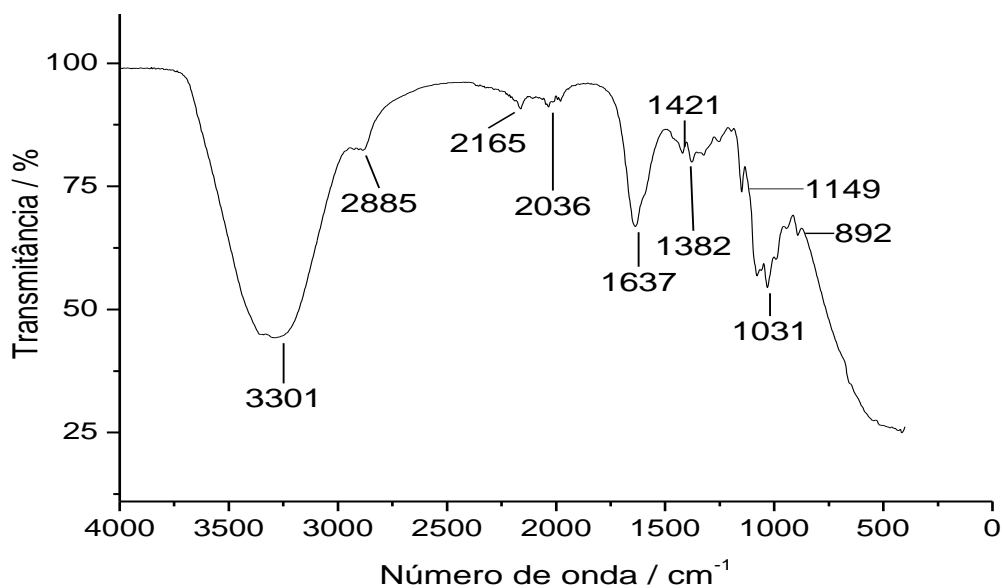
**Figura 1.9.** Titulação potenciométrica da quitosana (a) curva potenciométrica (b) Primeira derivada. Condições experimentais:  $c(\text{ácido clorídrico}) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $c(\text{hidróxido de sódio}) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , QTS = 0,5 g, Volume da solução = 50 mL,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

De acordo com a Figura 1.9, pode-se verificar duas inflexões, a primeira refere-se à neutralização do HCl ( $V_1$ ), adicionado ao processo para solubilizar a quitosana, e a segunda referente à neutralização dos grupos amino protonados na QTS ( $V_2$ ). Para determinar o volume de base necessário para neutralizar o grupo ácido -  $\text{NH}_3^+$ , fez-se o gráfico da derivada primeira (Figura 1.9, b) e calculou-se a diferença dos volumes 2 e 1, que apresentou um volume médio 23 mL. A partir da Equação 1.3, o grau de desacetilação ( $G_D$ ) foi igual a  $79,11\% \pm 1,44$ . O  $G_D$ , expressa a porcentagem molar da unidade monomérica que possui o grupo amino livre.

#### 3.3.2.2 Determinação dos grupos funcionais presentes nas eQTS

Para avaliação dos grupos funcionais presentes nas eQTS foram realizadas análises de infravermelho, sendo o espectro mostrado na Figura 1.10. Pode ser visualizado uma banda de adsorção próxima a  $3303 \text{ cm}^{-1}$  que é referente às vibrações do estiramento das ligações dos grupos  $-\text{OH}$  e  $-\text{NH}$  (VAKILI *et al.*, 2015). O pico de baixa intensidade em  $2885 \text{ cm}^{-1}$  é atribuído à presença do  $-\text{CH}$ . CAO *et al.* (2014) atribuiu a banda de  $1637 \text{ cm}^{-1}$  à vibração de torção do  $-\text{NH}_2$  e a sua intensidade e área podem ser consequências das vibrações de estiramento do grupo  $\text{C}=\text{O}$ , ligado às amidas primárias e secundárias, na região de  $1580 \text{ cm}^{-1}$ . Os picos de  $1421$ ,  $1382$  e  $892 \text{ cm}^{-1}$  são

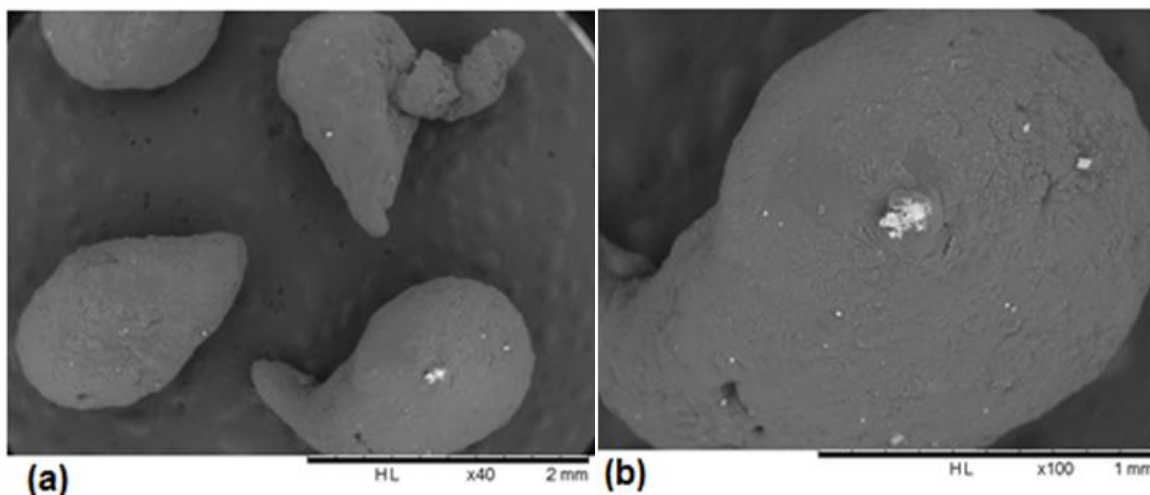
provenientes da flexão das ligações do CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> e C-H respectivamente. Além disso, os de 1149 e 1031 cm<sup>-1</sup> são devidos às vibrações de estiramento do C-OH (IGBERASE *et al.*, 2014).



**Figura 1.10.** Espectros a região do infravermelho da esfera de quitosana.

### 3.3.2.3 Análise morfológica das eQTS por Microscopia Eletrônica de Varredura

Os estudos morfológicos das eQTS foram realizados por MEV (Figura 1.11). Pode-se observar que as eQTS não são totalmente esféricas, apresentando um leve prolongamento em forma de cauda. Essa característica era esperada, uma vez que se utilizou a técnica de gotejamento para produção do material. Resultados semelhantes foram obtidos por VAKILI *et al.* (2015) e PEREZ *et al.* (2016). Também é importante salientar que as eQTS possuem uma superfície rígida, com pequenas rugosidades, entretanto não há a presença de poros evidentes (Figura 1.11, b). Os pontos brancos presentes nas duas micrografias podem se relacionar com os sais utilizados ou algum contaminante advindo do processo de manufatura.



**Figura 1.11.** Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das eQTS úmidas com aumento de (a) x40 e (b) x100.

### 3.4 Deposição das NPs Fe/Ni nas esferas de quitosana

Os dois tipos de eQTS, úmida e seca, foram inseridas em soluções contendo os íons Fe (II) e Ni (II), e agitados durante 15 min, conforme descrito na metodologia (item 2.9). Após essa etapa, o adsorvente apresentou uma alteração de cor (Figura 1.12), devido à presença dos íons Fe e Ni. A adsorção ocorreu provavelmente devido à presença dos grupos  $-NH_2$  e  $-OH$  vicinais na sua matriz polimérica, que agem como ligantes, tornando-se adequada para síntese e incorporação de nanomateriais (IGBERASE *et al.*, 2015; SHUKLA *et al.*, 2013).



**Figura 1.12.** Esferas de quitosana úmida após adsorção de ferro e níquel. Condições experimentais: eQTS = 15 g, Tempo de adsorção = 15 min,  $c(Fe^{2+}) = 7,86 \text{ g L}^{-1}$ ,  $c(Ni^{2+}) = 0,80 \text{ g L}^{-1}$ , Temperatura ambiente ( $\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Após o processo de incorporação dos metais de transição (Fe e Ni) nas eQTS, o material foi submetido à redução por borohidreto de sódio (Figura 1.13). Quando se compara as Figuras 1.12 e 1.13 pode-se observar que os metais são, em sua maior parte, reduzidos ao estado de  $\text{Fe}^0$  e  $\text{Ni}^0$ , característica semelhante ao exibido nas NPs Fe/Ni da Figura 1.5, isto é, apresentam coloração preta.



**Figura 1.13.** NPs Fe/Ni depositadas em esferas de quitosana.

Foi realizado um teste onde se prolongou a adsorção dos íons nas eQTS por 24 h ocorrendo uma nova mudança na coloração da superfície (Figura 1.14), podendo estar relacionado ao estado de oxidação do ferro (nesse caso, ferro(III)). A redução com borohidreto apresentou eficiência inferior, necessitando de um tempo maior que 20 min para ocorrer e não sendo em sua totalidade (uma parcela das eQTS ainda apresentavam coloração ao final do procedimento de redução - Figura 1.14). Portanto, o tempo de contato (tempo de adsorção) dos íons metálicos pelas eQTs é um parâmetro importante na síntese.



**Figura 1.14.** Coloração da esfera de quitosana após adsorção de ferro e níquel.



Os dois tipos de materiais, seco e úmido, obtidos após redução com borohidreto (Figura 1.13) foram submetidos à Espectrometria de Absorção Atômica para quantificação dos metais incorporados a sua matriz após a redução. Na Tabela 1.3 estão apresentadas as quantidades adsorvidas de ambos os metais nas eQTS.

**Tabela 1.3.** Quantidade dos metais presentes nas NPs Fe/Ni depositadas em eQTS.

<b>Esferas de quitosana</b>	<b>Ferro (mg/g eQTS)</b>	<b>Níquel (mg/g eQTS)</b>
Úmida	8,58 ± 1,00	1,35 ± 0,50
Seca*	30,31 ± 1,00	13,50 ± 0,36

\*O material foi seco a temperatura ambiente por 24h.

Ao se observar os dados a proporção de metais adsorvidos nas esferas secas foi maior, mas isso ocorre em função de sua massa ser muito baixa (~1 g). Ao quantificar a remoção dos metais da solução por adsorção nas esferas, a úmida adsorveu 129 ± 1,00 mg de Fe e 20 ± 0,50 mg de Ni, enquanto que as secas 33 ± 1,00 mg de Fe e 15,0 ± 0,36 mg de Ni. Ou seja, as esferas úmidas conseguem adsorver uma massa maior de metal. Ao reduzir a umidade das eQTS ocorreu uma conformação da esfera modificando diminuindo os locais de sorção disponíveis (ROSA *et al.*, 2010).

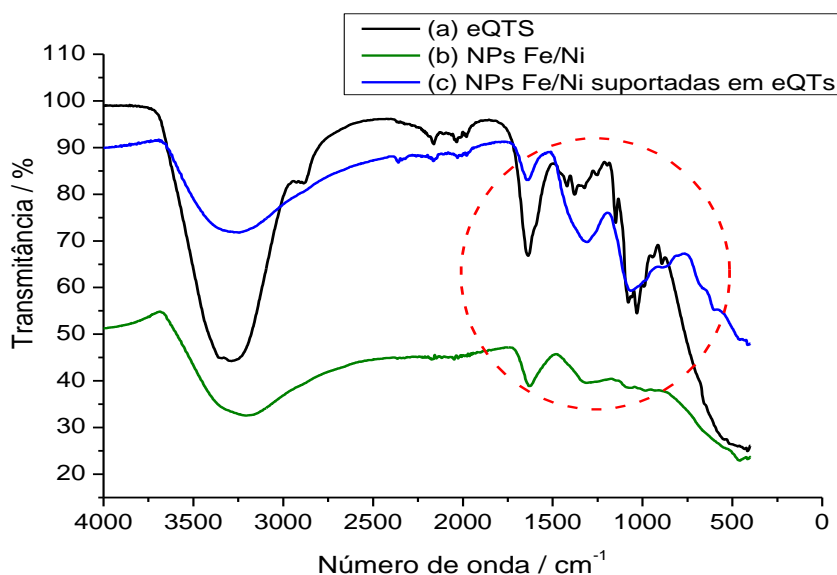
Outro ponto em destaque é a remoção desigual dos metais em solução, dado que o total é de 1978 e 201 mg, de Fe e Ni respectivamente. Os íons de níquel apresentaram uma adsorção (~10 e 7 % (m/m) para as eQTS úmida e seca, respectivamente) superior ao ferro (~7 e 2 % (m/m) para as eQTS úmida e seca, respectivamente). A variação notada pode estar relacionada com a estabilidade dos complexos destes metais com o polímero em questão.

Como exemplificação, no trabalho executado por MUZZARELLI (2011), foram obtidos dados referentes à ligação de metais de transição em quitina. Pode-se destacar o Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup> e o Ni<sup>2+</sup>, com valores da constante de complexação (log K), 4,15; 4,350; 4,351 L mol<sup>-1</sup>; e a energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), -22,6, -23,9 e -24,9 kJ mol<sup>-1</sup>, respectivamente. Além disso, pela série de Irving-Williams a ordem de estabilidade dos complexos para os íons divalentes do nível 3 da tabela periódica é Mn < Fe < Co < Ni < Cu > Zn. A série tem esse comportamento para diferentes ligantes, ou número de ligantes coordenados (IRVING and WILLIAMS, 1953).

A Figura 1.15 relaciona os espectros das NPs Fe/Ni, da QTS e do material obtido após adsorção e redução dos metais Fe e Ni. Comparando os três espectros (a) e

(b) com o (c), é possível verificar que houve algumas alterações de deslocamento do número de onda, da forma e do número de bandas na zona de impressão (círculo vermelho). Esse fato pode estar relacionado com uma possível complexação dos íons metálicos Fe e Ni por parte do ligante (eQTS) e sua posterior redução. Outro ponto observado, refere-se a zona de baixa energia, não exibindo picos característicos, ou seja, os metais que recobriram o ligante não formam ligações covalentes. Esses fatos confirmam a incorporação das NPs nas esferas de quitosana.

Como os resultados para deposição de Fe e Ni nas eQTS foram superiores para as esferas úmidas, os próximos experimentos seguiram utilizando deste. Além disso, como o proposto final é a aplicação deste material em reator de leito fixo, a aplicação das eQTS secas causaria elevadas perdas de carga devido ao diâmetro reduzido e um custo maior para preenchimento do reator.



**Figura 1.15.** Espectros na região do infravermelho: (a) eQTS (preto), (b) nanopartículas de Fe/Ni (verde) e (c) NPs Fe/Ni suportadas em eQTS (azul).

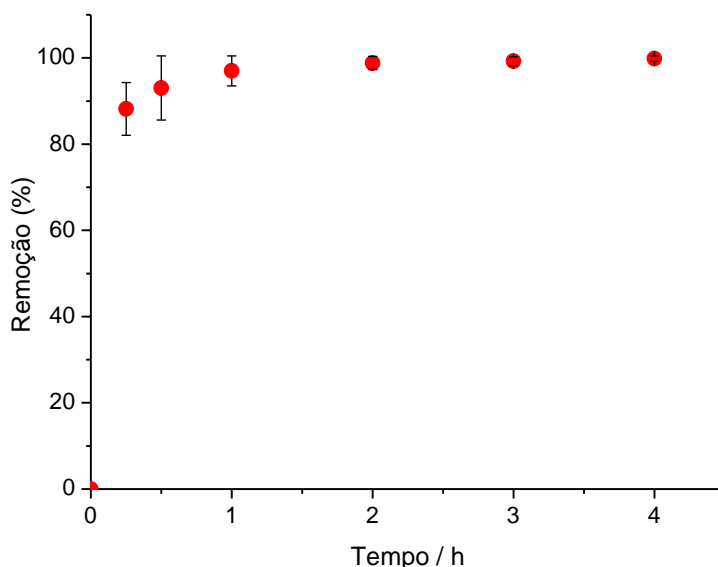
### **3.5 Degradação do VD 80 por NPs Fe/Ni suportadas em eQTS**

De semelhante modo aos experimentos envolvendo as NPs Fe/Ni dispersas, ensaios foram conduzidos aplicando-se as NPs depositadas em eQTS.

#### **3.5.1 Remoção do VD 80 ao longo do tempo**

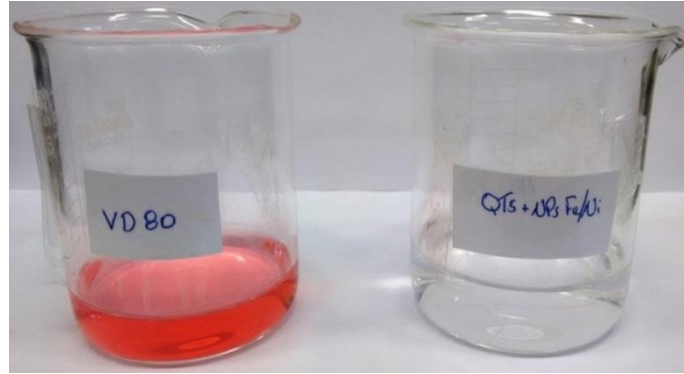
Visto que o processo de deposição das NPs nas eQTS foi efetivo e a sua composição quantificada, foram realizados cálculos a fim de se estabelecer uma massa

de eQTS que apresentasse uma dose equivalente a  $1 \text{ g L}^{-1}$  das NPs para comparar com os resultados obtidos quando estavam dispersas (Figura 1.7, a). A massa calculada foi de 25,16 g e os resultados são mostrados na Figura 1.16. Pode-se verificar que a eficiência de degradação foi satisfatória ( $\approx 100\%$ ), obtendo-se  $\sim 80\%$  em apenas 15 minutos de reação. Embora a eficiência da degradação de ambos os materiais (Figura 1.7 e 1.16) tenham sido semelhantes, os resultados comprovaram que suportar as NPs reduz a sua taxa cinética.



**Figura 1.16.** Eficiência da remoção do VD 80. Condições experimentais:  $c(\text{corante}) = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ; Dose de NPs Fe/Ni depositadas =  $1 \text{ g L}^{-1}$ ; Volume da solução = 250 mL; Temperatura ambiente.

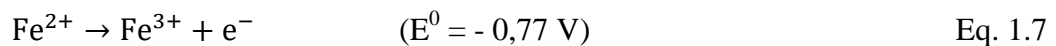
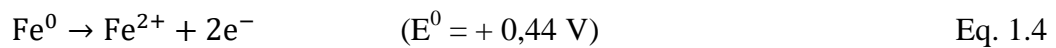
É perceptível a mudança na taxa reacional ao longo do tempo. Isso pode ser devido à elevação do pH de 6,10 para 8,82 (Tabela 1.4). Segundo LIN *et al.* (2012) e NASCIMENTO *et al.* (2016) as NPs Fe/Ni perdem eficiência em condições alcalinas em função da formação de uma camada de hidróxido na superfície. Vale ressaltar que durante o decorrer do tempo, alíquotas foram retiradas e filtradas em membrana filtrante de acetato de celulose (diâmetro do filtro 47 mm e poro 0,45  $\mu\text{m}$ ), as quais apresentaram resíduos de hidróxidos aderidos. Dessa forma, pode-se deduzir que a filtração aplicada agiu como uma operação unitária adicional ao processo de remoção de cor (Figura 1.17).



**Figura 1.17.** Solução do corante antes da degradação e após o tratamento com as NPs/QTS. Condições experimentais: [corante] = 10 g L<sup>-1</sup>; Dose equivalente de NPs Fe/Ni = 1 g L<sup>-1</sup>; Volume da solução = 250 mL; Temperatura ambiente.

### 3.5.2 Caracterização do efluente sintético após tratamento com as NPs Fe/Ni suportadas em eQTS

O efluente sintético, contendo VD 80, foi caracterizado antes e após o tratamento com as NPs Fe/Ni suportadas em eQTS. Os resultados são mostrados na Tabela 1.4. Como discutido anteriormente, o pH do sistema aumenta de 6,10 para 8,82. Esse fenômeno ocorre devido aos processos que ocorrem em solução aquosa (Equações 1.4 – 1.8).



De acordo com as equações, o Fe atua como redutor e o Ni, como catalisador, produzindo hidrogênio atômico (H•) a partir da água. Isso, por sua vez, ocasiona a liberação de grupos hidroxilas (OH<sup>-</sup>) aumentando o pH do meio.

A ausência de turbidez antes do processo (0,02 UNT) é justificada pelo uso de água Milli-Q, de pureza elevada e o VD 80, que é um corante solúvel. Em contrapartida, após o processo de remoção de cor, a turbidez é elevada para 131 UNT. Esse fato pode ser justificado pela presença de material particulado em suspensão (Figura 1.18 (c) e 1.20). Os resultados sugerem que estes são hidróxidos de ferro (II) e níquel (II) que se

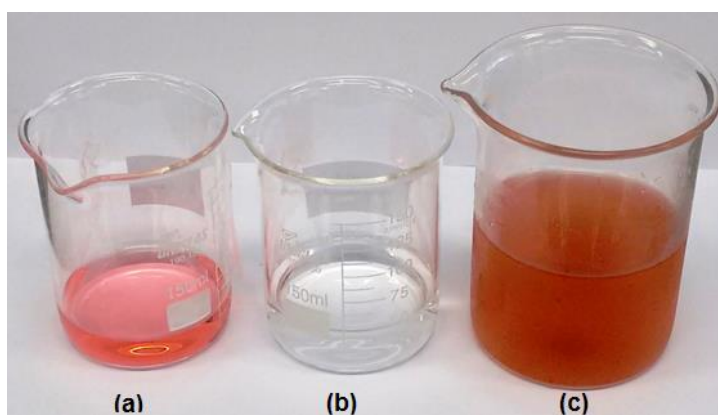
formaram no decorrer do processo e que desprenderam (lixiviados) das eQTS, acarretando a turbidez. Isso se assemelha ao descrito por VARGAS (2004), partículas em suspensão e/ou sistemas coloidais reduzem a transparência da água originando a turbidez.

**Tabela 1.4.** Parâmetros físicos e químicos do efluente sintético antes e após o tratamento com NPs Fe/Ni depositadas.

Parâmetros	Tratamento	
	Antes	Após
pH	6,1	8,8
Turbidez (UNT)	0,05	130
Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	10,57	0,05

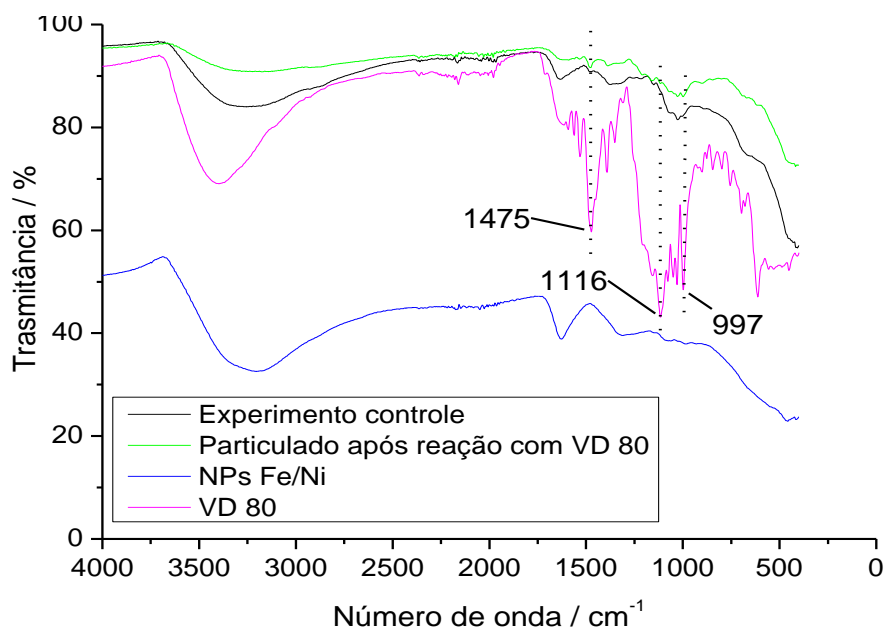
### 3.5.3 Importância dos hidróxidos em solução no tratamento do efluente sintético com as NPs Fe/Ni depositadas em eQTS

A fim de avaliar os fenômenos que acontecem com os metais em solução, estudos de FTIR foram realizados para avaliação dos grupos funcionais do particulado obtido (Figura 1.18). As NPs Fe/Ni depositadas foram adicionadas em água Milli-Q (experimento controle) e em solução do VD 80, para fins comparativos. Como não foi realizado o processo unitário de filtração ao final da reação foi possível observar a diferença das soluções, sendo nítida a presença de material particulado em suspensão (Figura 1.18, c). A recuperação do particulado foi feita através da centrifugação.



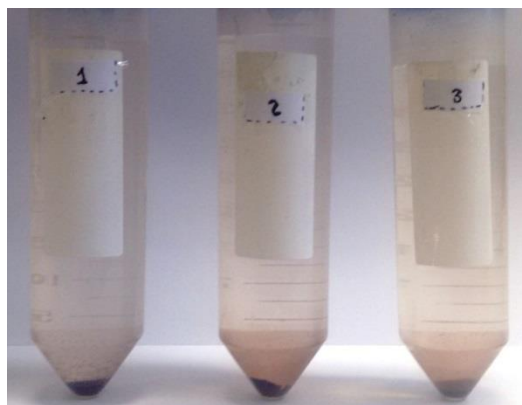
**Figura 1.18.** Fotografia das soluções do corante VD 80 (a) antes do processo (b) após degradação e filtração e (c) após a degradação sem filtração. Condições experimentais: c(corante) = 10 g L<sup>-1</sup>; Dose equivalente de NPs Fe/Ni = 1 g L<sup>-1</sup>; Volume da solução = 250 mL; Temperatura ambiente.

A Figura 1.19 apresenta os espectros das NPs Fe/Ni, do VD 80 e dos particulados (hidróxidos em solução) obtidos após as reações, controle (reação das NPs Fe/Ni-eQTS em água Milli-Q) e com o corante, para compreender os fenômenos químicos e físicos ocorridos. Observa-se a presença da banda de OH em todos em os espectros na faixa de  $3300 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ . Para o particulado (obtido por centrifugação após a reação com o corante) apresenta picos com pequena intensidade, mas no mesmo número de onda que o corante ( $1475, 1116 \text{ e } 997 \text{ cm}^{-1}$ ) comprovando que o corante VD 80 está sendo adsorvido nos hidróxidos em solução.



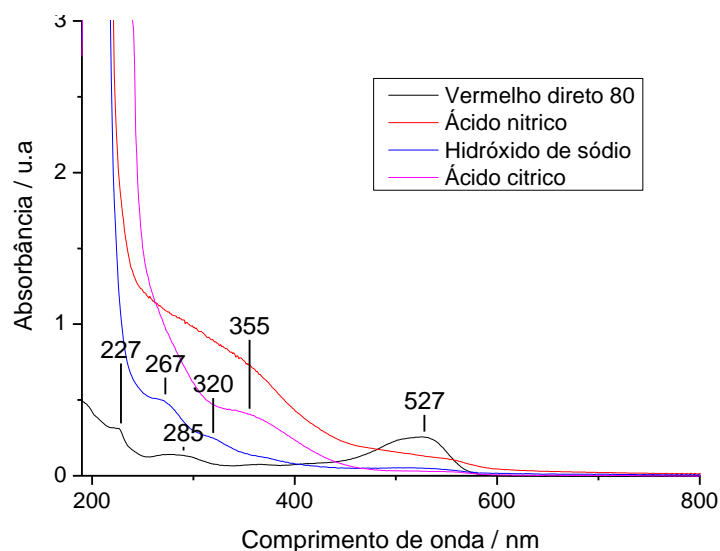
**Figura 1.19.** Espectros na região do infravermelho do: experimento controle (preto), particulado após reação com VD 80 (verde), NPs Fe/Ni (azul) e VD 80 (rosa).

Na Figura 1.20 estão apresentadas as soluções centrifugadas após os processos usuais de remoção realizados conforme o item 2.10.2. Os particulados (hidróxidos) submetidos a dessorção com solução de ácido nítrico (1), hidróxido de sódio (2) e ácido cítrico (3) produziram soluções, as quais foram analisadas por EAM UV/Vis para verificar a degradação e/ou remoção da molécula pelo material particulado através do processo de adsorção.



**Figura 1.20.** Separação das três soluções provenientes da degradação do VD 80.

Os espectros de absorção obtidos (Figura 1.21), tanto em meio ácido ou básico, são distintos do espectro do corante VD 80. Pode-se supor a partir destes resultados que a molécula do corante não está sendo removida pelo particulado ou não foi dessorvida, pois não é observada a banda na região do visível.

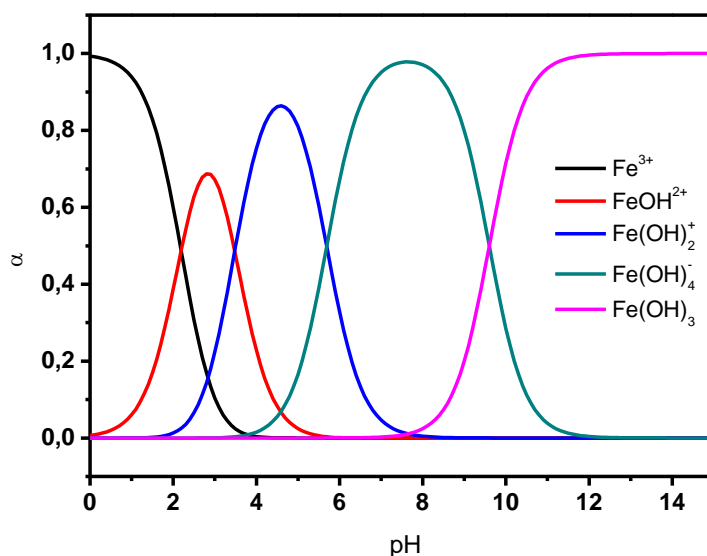


**Figura 1.21.** Espectro de absorção molecular na região UV/Vis das soluções dessorvidas do particulado obtido na reação com VD 80. Condições experimentais:  $c(\text{ácido nítrico}) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $c(\text{hidróxido de sódio}) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $c(\text{ácido cítrico}) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , Volume da solução 50 mL,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e sem ajuste pH.

Nas dessorções ácidas com o uso do ácido nítrico e ácido cítrico, observou-se a formação de bandas alargadas no comprimento de onda 355 nm. Essas podem estar associadas a sobreposição de espectros dos compostos formados em solução. Já a dessorção no meio básico apresenta duas bandas de menor intensidade nessa região, com máximos de absorção em 267 e 320 nm, os quais podem estar ligados às espécies químicas dessorvidas e/ou subprodutos da degradação que foram removidos por sorção na superfície dos particulados.

No processo de degradação, a clivagem do corante é causada pela oxidação do ferro de valência zero para ferro II, que posteriormente é oxidado para ferro (III) (Eq. 1.4 a 1.8). Estes íons podem formar hidroxocomplexos, cuja predominância de uma ou outra espécie depende do pH do meio, conforme pode ser visualizado no gráfico de distribuição de espécies do sistema  $\text{Fe}^{3+}$  (Figura 1.22). Essas espécies químicas geradas no sistema podem estar sobrepondo-se aos espectros de possíveis subprodutos de degradação. Afim de comprovar essa hipótese, foram preparadas soluções de Fe (III) em diferentes pHs e os espectros de absorção são mostrados na Figura 1.23.

Como o pH ao final do processo é 8,82, conclui-se que durante a degradação ocorre a formação de três espécies em solução,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  (0,07 %),  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (13,67 %), e  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$  (86,26 %). Uma vez que a espécie neutra é pouco solúvel, o hidróxido de ferro (III) formado, que é sólido, pode estar contribuindo com a remoção do corante e dos subprodutos da degradação por adsorção ou co-precipitação (ou varredura).

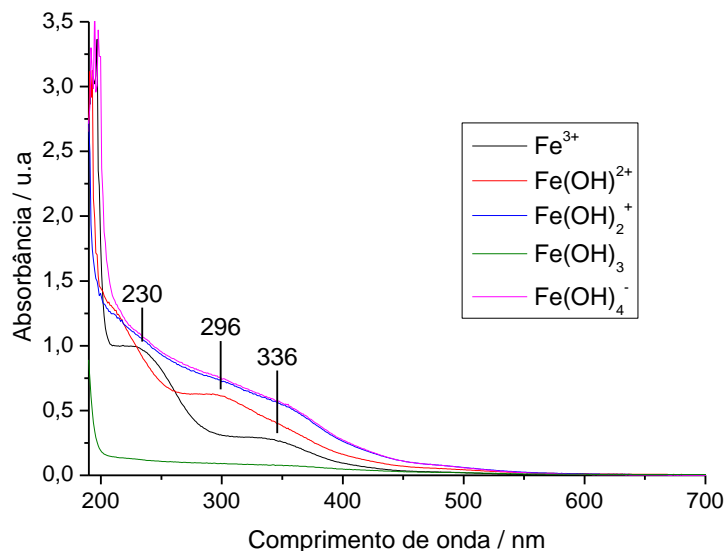


**Figura 1.22.** Diagrama de distribuição dos hidroxocomplexos de ferro III em função do pH, sendo  $\alpha$  a fração de equilíbrio. Obtido com o auxílio da planilha eletrônica TitGer. Disponível em: <http://www.solucaoquimica.com/>

Comparando as Figuras 1.21 e 1.23, os espectros da dessorção com o ácido nítrico, hidróxido de sódio e ácido cítrico apresentam o mesmo perfil de curva que as espécies de  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  e  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{FeOH}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , respectivamente. Para as duas últimas espécies, os comprimentos de onda estão distintos, fato que pode estar associado a interferência de outras espécies presentes na solução (Ni, corante, subprodutos) ou que a molécula de corante foi degradada e os valores obtidos são referentes aos subprodutos



da reação. Além disso, os espectros apresentados sugerem que o particulado obtido é proveniente do ferro presente inicialmente nas mQTS.

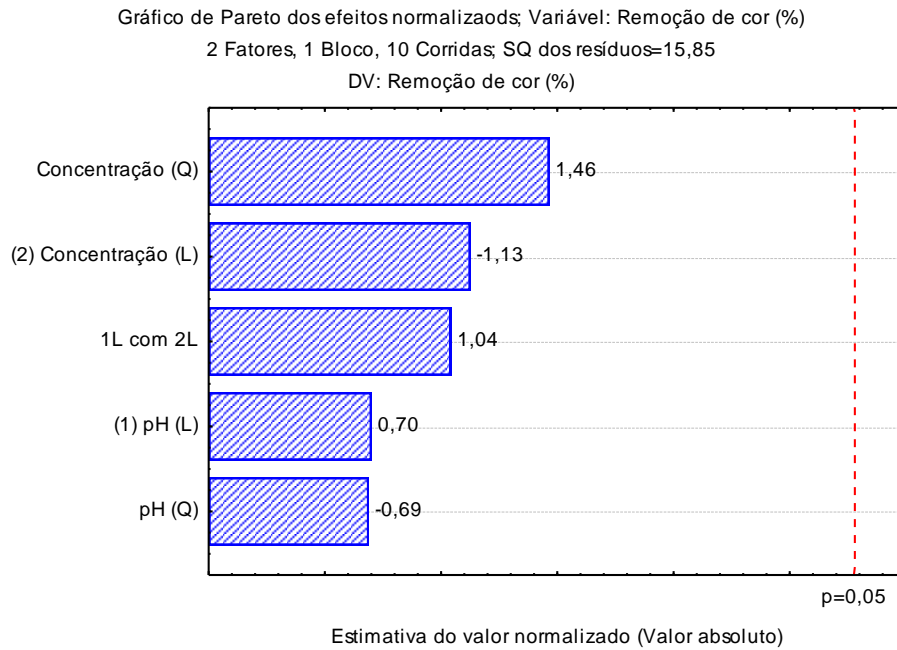


**Figura 1.23.** Espectro de absorção molecular na região UV/Vis das espécies de Ferro III. Condições experimentais:  $c(\text{FeCl}_3) = 2,56 \text{ mol L}^{-1}$ , Volume de reação 50 mL,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e pH ajustado (1,5, 2,8, 4,6, 7,6 e 11,0).

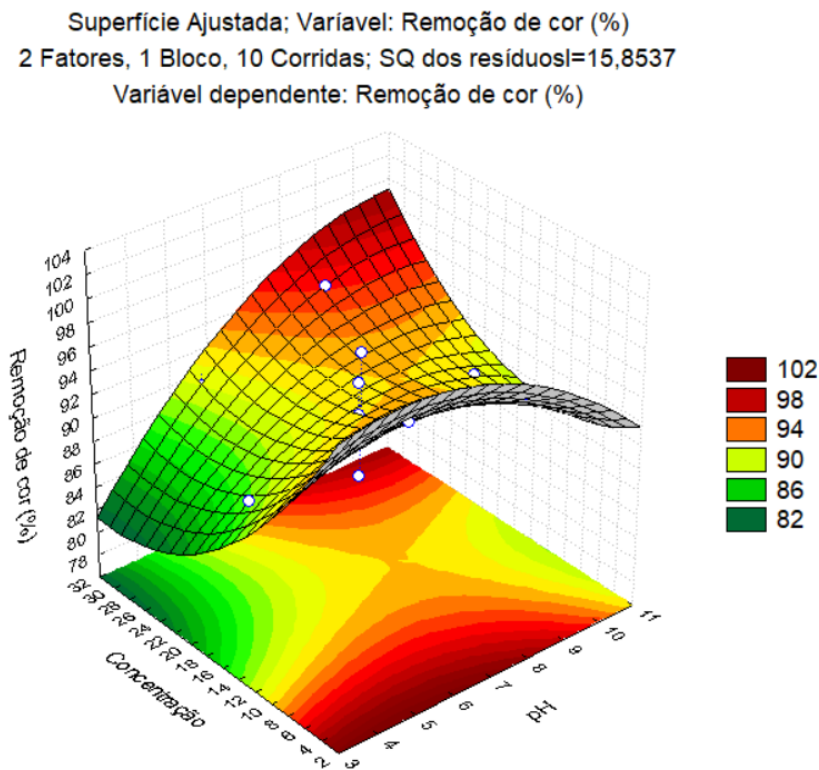
### 3.6 Avaliação de variáveis por planejamento multivariados de experimentos

As variáveis envolvidas na cinética de degradação foram otimizadas com auxílio da matriz Doehlert. Os dados obtidos foram tratados no programa STATSOFT STATISTICA 7.0.61.0. Analisando o diagrama de Pareto (Figura 1.24), conclui-se que o pH do meio e a concentração inicial do VD 80, assim como suas relações lineares (L) e quadráticas (Q), não demonstram ser estatisticamente significativas ao limite de confiança de 95%.

Pode-se observar que, dentro do domínio experimental delimitado no planejamento experimental, nenhum coeficiente do modelo empírico quadrático utilizado apresentou diferença significativa do zero, como pode ser visto no Gráfico de Pareto (Figura 1.24) e, portanto, o modelo não foi adequado para o ajuste aos dados experimentais ( $R^2 = 0,5783$ ), uma vez que a variabilidade observada foi da mesma ordem da variação observada para a resposta, como pode ser visto na Figura 1.25.



**Figura 1.24.** Diagrama de Pareto para as variáveis pH e concentração inicial no processo de degradação do VD 80.



**Figura 1.25.** Superfície resposta obtida a partir do planejamento Doehlert avaliando o comportamento do pH e da concentração do VD 80, utilizando a remoção de cor como resposta. Condição experimental: monitoramento no  $\lambda_{\text{máx}} = 527 \text{ nm}$ .

#### **4 Conclusão**

Neste trabalho foram sintetizadas, caracterizadas e aplicadas as NPs Fe/Ni suportadas em esferas de quitosana e aplicadas na remoção do corante vermelho direto 80, obtendo-se 85% de remoção em apenas 30 minutos. As eQTS apresentaram boa repetitividade de síntese e suas propriedades físico-químicas foram identificadas e quantificadas. A incorporação dos íons de Fe e Ni nas eQTS, para posterior redução via  $\text{NaBH}_4$  ocorreram de forma eficiente. A capacidade de adsorção do material úmido foi de 129 mg Fe e 20 mg Ni, demonstrando superioridade na adsorção sob o material seco, justificando sua escolha nos demais experimentos. Os resultados obtidos permitiram verificar que o corante foi degradado na superfície das NPs Fe/Ni, por um processo redutivo e adsortivo. As análises da solução tratada demonstraram que parte dos metais foi lixiviado e formou hidroxocomplexos, aumentando a turbidez da solução e adsorvendo os produtos da degradação. Foi realizado um Planejamento Multivariado de Experimentos com Superfície de Resposta, utilizando da matriz Doehlert, porém o processo de degradação proposto não foi influenciado pelas variáveis selecionadas, pH e concentração inicial do corante, no domínio experimental estudado. Os dados obtidos forneceram o um ponto de sela, não sendo possível uma otimização do sistema.

## ***Capítulo 2***

### ***Projeto e Construção de Reator de Leito Fixo Empregando NPs Fe/Ni e Avaliação de sua Performance em Tratamento de Efluente Têxtil***

## 1 OBJETIVOS

### 1.1 Objetivo geral

O objetivo deste capítulo foi simular experimentalmente o tratamento de efluentes da indústria têxtil utilizando reator de leito fixo preenchido por nanopartículas bimetálicas de Fe/Ni suportadas em esferas de quitosana (NPs Fe/Ni-eQTS).

### 1.2 Objetivos específicos

- Projetar e elaborar o reator de leito fixo;
- Caracterizar o leito fixo por suas propriedades físicas, químicas e físico-químicas;
- Realizar o tratamento de um efluente bruto de uma indústria têxtil no reator de leito fixo e monitorar a remoção de cor por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Vis;
- Caracterizar o efluente bruto antes e após tratamento quanto ao pH, DQO, cor ADMI e toxicidade  $CE_{50}$  (base: *Standard Methods* – APHA e CONAMA);
- Realizar a avaliação econômica do tratamento do efluente bruto.

## **2 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1 Padrões e reagentes**

Os reagentes usados nos experimentos são de fontes comerciais. Eles são o ácido acético glacial (P.A; Fabricante ALPHATEC), hidróxido de sódio micro pérolas (P.A; Fabricante Impex), sulfato ferroso (P.A; Fabricante: Dinâmica), nitrato de níquel (P.A; Fabricante: Vetec), borohidreto de sódio (P.A; Fabricante NEON), ácido nítrico (P.A; Teor: 99,8%; Fabricante NEON), ácido clorídrico (P.A; Teor: 37%; Densidade: 1,19 kg/L; Fabricante ALPHATEC), cloreto de ferro III (P.A – ACS) e a quitosana em pó (Aldrich).

### **2.2 Equipamentos**

Os equipamentos utilizados incluíram: agitador magnético (modelo PC420 *Corning*), balança analítica (ATX224, Fabricante: SHIMADZU), pHmetro (modelo PHS-3B, Phtek), paquímetro de metal (WESTERN), mixer (250 w, Fabricante Walita), centrífuga (QUIMILIS), Espectrofotômetro no Infravermelho (Varian 660-IR com acessório de refletância atenuada PikeGladiATR), Espectrofotômetro de Absorção Molecular UV/Vis (cubeta de quartzo, caminho óptico 1 cm), Quantachrome Autosorb 1, bomba submergida (Modelo: A 300; Fabricante: VigoAr), Espectrofotômetro (HACH DR 3800), reator DQO (HACH 200).

### **2.3 Amostra**

O efluente bruto (EB) foi cedido pela indústria Cia Itabirito Têxtil no dia 15/02/2017, o qual foi armazenado em frasco de polietileno a temperatura ambiente (~25 °C).

### **2.4 Projeto da Planta Piloto**

Para o desenvolvimento dos experimentos foi projetado uma planta piloto com reator de leito fixo usando NPs de Fe/Ni depositadas em esferas de quitosana para depuração de efluentes têxteis.

O material aplicado como leito do reator foi sintetizado conforme item 2.9 do Capítulo 1.

## 2.5 Caracterização do leito

### 2.5.1 Esfericidade

O leito do reator (NPs Fe/Ni depositadas em eQTS úmidas) foi caracterizado por medidas de diâmetro (1), massa (2) e esfericidade (3).

(1) O diâmetro das eQTS foram determinados conforme descrito por CREMASCO (2012). Foram realizados mediações dos dois diâmetros, o maior e o menor, por meio de um paquímetro de metal;

(2) O material foi separado e pesado;

(3) Seguindo o proposto por CREMASCO (2012), os diâmetros obtidos foram aplicados na Equação 2.1;

$$\varphi = \frac{D_m}{D_M} \quad (\text{Eq. 2.1})$$

Onde,  $\varphi$  é a esfericidade,  $D_M$  e  $D_m$  são o diâmetro maior e menor respectivamente.

Foram realizadas medições em um espaço amostral de 50 unidades e aplicados cálculos de média e desvio padrão.

### 2.5.2 Área específica

A determinação dos parâmetros área superficial específica e o volume de poros das nanopartículas de Fe/Ni depositadas esferas de quitosana foram determinados pelas isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  a 77K (-196 °C) aplicando os métodos BET e BJH.

### 2.5.3 Massa específica das partículas do leito

A determinação da massa específica do material foi determinada por meio da Equação 2.2. A esfericidade foi obtida no item 2.5.1, sendo considerada próxima da unidade, realizando-se os cálculos como uma esfera.

$$\rho_s = \frac{m}{(V_T - V_P)} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

Sendo  $\rho_s$  densidade das NPs-eQTS,  $m$  a massa do material que será determinada pela pesagem em balança analítica,  $V_T$  o volume total da esfera e  $V_P$  o volume dos poros por BJH (item 2.5.2).

## 2.6 Determinação dos parâmetros do reator de leito fixo

Para analisar a operação do sistema de tratamento, os parâmetros cinéticos e físicos que envolvem o reator foram avaliados por meio da determinação do volume reacional, do leito e intersticial; porosidade, massa de NPs depositadas e velocidade de fluxo. Para obtenção dos resultados utilizou-se das Equações 2.3 – 2.7.

$$S = m_s \times S_g \quad (\text{Eq. 2.3})$$

$$V_s = \frac{S}{\rho_s \times S_g} \quad (\text{Eq. 2.4})$$

$$V = V_s + V_\varepsilon \quad (\text{Eq. 2.5})$$

$$\varepsilon = \frac{V_\varepsilon}{V} \quad (\text{Eq. 2.6})$$

$$u = \frac{u_0}{\varepsilon} \quad (\text{Eq. 2.7})$$

Sendo,  $m_s$  a massa do leito,  $S_g$  a superfície por massa obtida por BET,  $\rho_s$  a densidade do leito,  $S$  a área específica do leito,  $V$  o volume total do leito,  $V_s$  o volume das NPs Fe/Ni depositadas,  $V_\varepsilon$  o volume do espaço intersticial,  $\varepsilon$  é a porosidade do leito,  $u$  é a velocidade real no leito e  $u_0$  é velocidade no leito vazio. Para determinação da vazão foram medidos volumes em proveta, a partir de intervalos de tempos definidos.

## **2.7 Ensaios de tratamento do efluente bruto**

### **2.7.1 Ensaio de degradação do EB em batelada**

A dose NPs Fe/Ni e das NPs Fe/Ni-eQTS (doses equivalentes de 1,00 g L<sup>-1</sup>) foram adicionadas à um béquer contendo 50,00 mL do EB. Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente (~25°C) com agitação constante. Foram realizados ensaios com/sem ajuste do pH inicial (sem ajuste: pH 11,40; com ajuste pH 6,02). Alíquotas foram recolhidas em diferentes intervalos de tempo e filtradas com membranas de nitrocelulose 0,45µm. A cinética de degradação foi monitorada por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Vis (EAM UV/Vis) no  $\lambda_{\text{máx}} = 520$  nm.



### 2.7.2 Monitoramento da degradação em reator de leito fixo

A dose de NPs Fe/Ni depositada foi adicionada ao reator da planta piloto e o efluente bruto (Capítulo 2, item 2.3) acondicionado no reservatório elevado, de capacidade de 10,00 L. Os experimentos foram realizados a temperatura ambiente (~25°C), pH 6,02 e o sistema mantido em circulação por bomba submersa. Alíquotas foram recolhidas em diferentes intervalos de tempo e filtradas com membranas de nitrocelulose 0,45µm para acompanhamento. O processo de tratamento do efluente foi monitorada por EAM UV/Vis. Os parâmetros físicos e operacionais do reator estão descritos na Tabela 2.1.

A dose de NPs Fe/Ni foi de 0,267 g L<sup>-1</sup> (valor obtido pelo cálculo da massa de eQTS inseridas no reator e a capacidade de adsorção de Fe e Ni).

**Tabela 2.1.** Parâmetros operacionais do reator.

Parâmetros	Valor
Massa do leito do reator (g)	90,41
Área específica do leito (NPs Fe/Ni-eQTS) (m <sup>2</sup> )	1174
Volume do reator (L)	0,251
Volume das NPs depositadas (L)	0,076
Volume intersticial (L)	0,175
Porosidade do leito	0,697
Vazão volumétrica (L/h)	300

### 2.8 Caracterização dos efluentes

A caracterização físicas e químicas do efluente bruto, de entrada e saída do sistema de tratamento em reator de leito fixo foi realizada por DQO (5220D), pH (4500-H<sup>+</sup>), toxicidade CE<sub>50</sub> e cor ADMI (2120E) de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012). As análises foram realizadas no Laboratório de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Viçosa (UFV). Além disso, a reação foi monitorada através da remoção de cor por EAM UV/Vis no Departamento de Química.

### 2.8.1 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO baseia-se no princípio de colorimetria por refluxo fechado, onde são adicionadas uma solução digestora de  $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4/HgSO_4$  e uma catalisadora com  $H_2SO_4/Ag_2SO_4$  ao efluente ao ser analisado. Em seguida, a solução foi agitada e inserida em reator DQO por 2h a 120 °C. Por fim, foram analisadas por espectrofotometria, a 600 nm. Para o acompanhamento foi construída a curva analítica com biftalato de potássio, cujas concentrações adotadas foram 0, 180, 360, 540, 720 e 900 mg L<sup>-1</sup>.

Foram feitas análise da DQO total e solúvel. Para essa última, as amostras foram filtradas em membrana Millipore de nitrato de celulose, com poros de 0,45 µm, com auxílio de bomba à vácuo.

### 2.8.2 Cor ADMI

Para análise da cor ADMI foram medidas as transmitâncias em três comprimentos de onda: 590 (T<sub>1</sub>), 540 (T<sub>2</sub>) e 438 nm (T<sub>3</sub>), utilizando espectrofotômetro conforme APHA, (2012). Esses foram aplicados nas Equações 2.8 e 2.9 para calcular os valores intermediários.

$$X_s = (T_3 \times 0,1899) + (T_1 \times 0,791) \quad (\text{Eq. 2.8})$$

$$Y_s = T_2 \quad (\text{Eq. 2.9})$$

$$Z_s = (T_3 \times 1,1835) \quad (\text{Eq. 2.10})$$

Os valores obtidos nas Eq 2.8 - 2.10 foram convertidos a valores de Munsell,  $V_{xs}$ ,  $V_{ys}$ , e  $V_{zs}$ , usando as tabelas publicadas por McLaren (1970). A partir desses valores calculou-se o valor de DE (*Adams Nickerson Color Difference*) através da Equação 2.11.

$$DE = \sqrt{[0,23x(V_{yc} - V_{ys})]^2 + [(V_{xc} - V_{yc}) - (V_{xs} - V_{ys})]^2 + [0,4x(V_{yc} - V_{zc}) - (V_{ys} - V_{zs})]^2} \quad (\text{Eq. 2.11})$$

Onde  $V_{xc}$ ,  $V_{yc}$ , e  $V_{zc}$  são os valores de Munsell para a água destilada. Foi construída uma curva analítica de Platina-Cobalto (Pt-Co) utilizando o método tristímulo (ADMI), sendo 1 uC igual a 1 unidade de cor, onde adotou-se os seguintes valores de cor: 0, 25, 50, 100, 250, 500 unidades de cor (uC). Com o valor de DE, calcularam-se os valores de cor em ADMI na curva.

Foram feitas análise da cor real e aparente. Para essa última, as amostras foram filtradas em membrana Millipore de nitrato de celulose, com poros de 0,45 µm com auxílio de bomba à vácuo.

### 2.8.3 Toxicidade

Para avaliação da toxicidade, testes quantitativos de toxicidade aguda foram realizados para o efluente bruto e tratado, utilizando o organismo-teste *Daphnia similis*, em conformidade com a norma NBR 12713 (ABNT, 2009). Os organismos-teste foram incubados em diluições seriais dos efluentes e em soluções sem os efluentes, a 22 °C e fotoperíodo de 12 h luz/12 h escuro. Após um período de 48 h foi avaliada a mortalidade e/ou mobilidade dos organismos. Nos testes foi quantificada a diluição que causou 50 % de imobilidade e/ou morte (CE<sub>50</sub>) por meio do método de Trimmed Spearman-Kärber (USEPA, 2002). Os resultados foram convertidos a unidades de toxicidade (UT) por meio da Equação 2.12.

$$UT = \frac{100}{CE_{50}} \quad (\text{Eq. 2.12})$$

### 2.9 Avaliação das NPs depositadas após a reação no reator de leito fixo

As nanopartículas de Fe/Ni depositadas foram avaliadas após o tratamento do EB por meio de ensaios de dessorção, a fim de verificar possível adsorção de compostos do efluente e/ou subprodutos de degradação.

Para esse ensaio, o material obtido ao final da reação foi recolhido e transferido para um Erlenmeyer. Este foi submetido à dessorção durante 24 h de agitação (3 RPM), com 250 mL de ácido nítrico concentrado (65% v/v), hidróxido de sódio (0,1 mol L<sup>-1</sup>). Ao final do processo uma alíquota foi retirada e analisada por EAM UV/Vis.

### 2.10 Reativação e reuso do leito

Para reativar o leito, o material passou por um ciclo de redução com borohidreto de sódio. Primeiramente as NPs Fe/Ni-eQTS foram retiradas do reator e inseridas em bequer contendo 250 mL de água Milli-Q. Em seguida, gotejou-se 120 mL de borohidreto de sódio (1,08 mol L<sup>-1</sup>) com agitação constante. Por fim, repetiu-se o ensaio de tratamento do efluente bruto do item 2.7.2.

### 2.11 Avaliação econômica do tratamento desenvolvido

O presente item tem por objetivo avaliar os custos de operação e instalação do reator utilizado no presente trabalho na Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) da Cia Itabirito Fiação e Tecelagem de Algodão no Município de Itabirito/MG. Os efluentes líquidos provenientes da planta são destinados a ETE com vazão média 170,6 m<sup>3</sup>/dia.

Por meio da análise dos itens estabelecidos na Tabela 2.2 em conjunto com os parâmetros físicos e químicos do reator foi possível realizar uma avaliação econômica do processo proposto no presente trabalho para o tratamento na ETE. Para tal, foi realizado uma análise financeira à respeito dos materiais, equipamentos, consumo de energia elétrica (CEMIG, 2018) e água (COPASA, 2018) no processo.

**Tabela 2.2.** Reagentes e equipamentos utilizados para tratamento do Efluente Bruto.

<b>Reagentes e Equipamentos</b>	<b>Valor unitário (R\$)</b>
Ácido acético glacial (1 L)	2,00
Hidróxido de sódio micro pérolas (1kg)	1,52
Sulfato ferroso (1 kg)	4,54
Nitrato de níquel (1 kg)	15,14
Borohidreto de sódio (1 kg)	75,72
Quitosana em pó (1 kg)	170,00
*Água (1 m <sup>3</sup> )	10,303
*Energia elétrica (1 kWh)	0,63684
Bomba centrífuga BCV 3 CV	2089,89
Reator	11153,00

\*Custo do m<sup>3</sup> e do kWh no estado de Minas Gerais em 07/2018.

Obs.: O valor unitários dos reagentes foi obtido por pesquisa no mercado nacional e internacional (GROUP, 2018).

### **3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

A primeira etapa do trabalho consistiu no projeto e desenvolvimento do sistema piloto de tratamento de efluente têxtil. Na sequência, foram realizados ensaios de degradação e caracterização dos materiais do reator e dos efluentes.

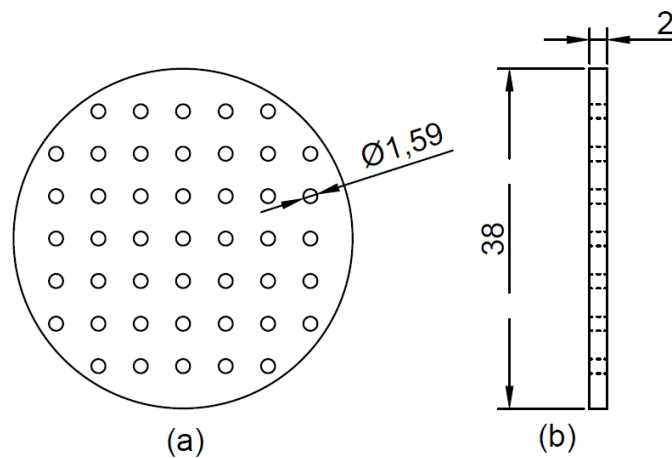
#### **3.1 Projeto da planta piloto**

Apresentam-se, na sequência, a foto do reator, as características técnicas dos equipamentos do sistema piloto, além da representação de componentes essenciais do sistema em forma de desenho técnico (Figura 2.1 – 2.3), produzido no AutoCAD 2005.



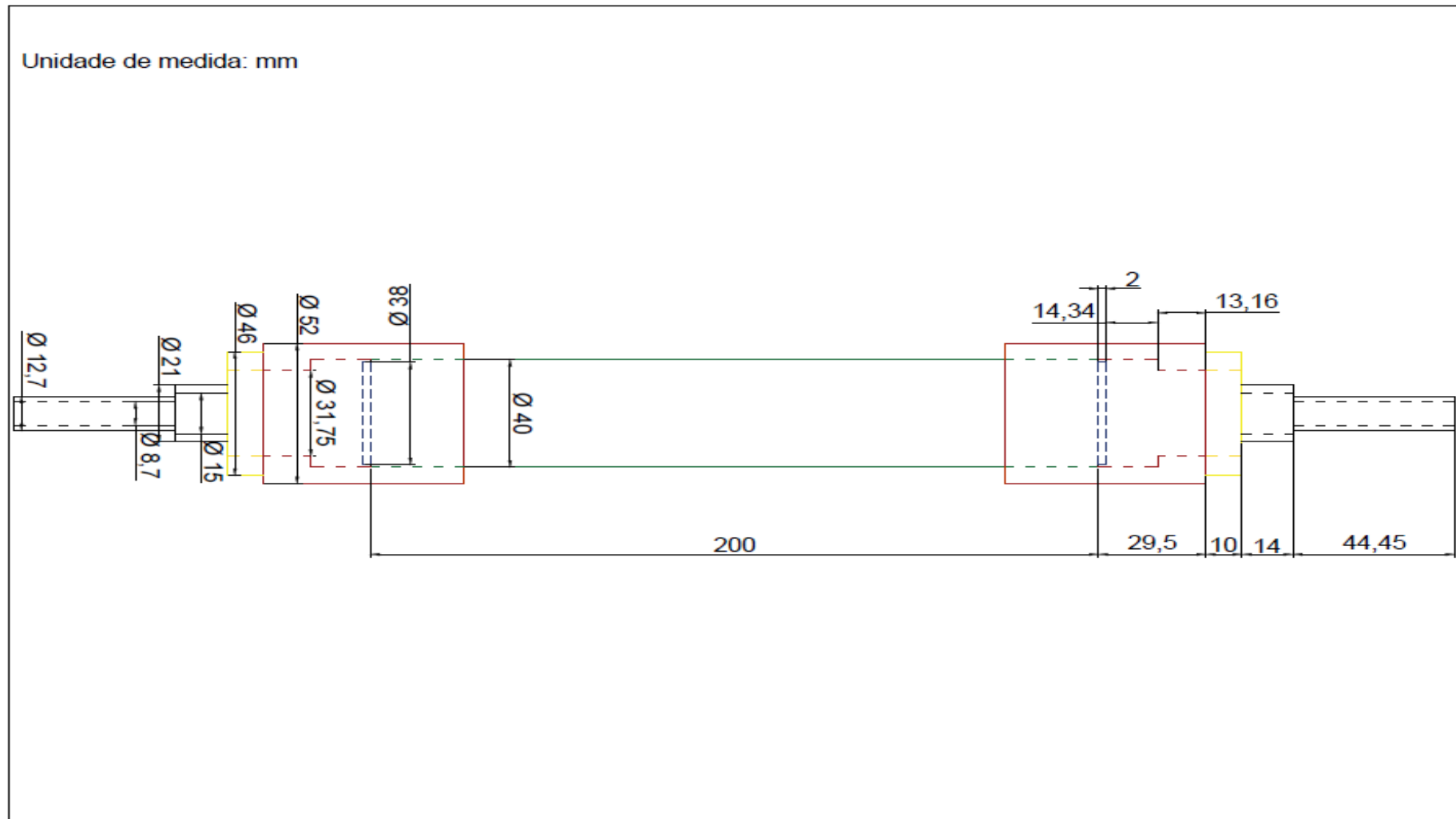
**Figura 2.1.** Reator de utilizado no presente trabalho.

- Bomba  
Tipo: Submersa com vazão regulável (Modelo: A 300);  
Vazão:  $300 \text{ L h}^{-1}$ .
- Reator  
Tipo: Leito fixo;  
Constituição: acrílico e PVC;  
Volume: 0,251 L;
- Tanque de armazenamento  
Constituição: polipropileno (PP);  
Volume total: 10 L.



**Figura 2.2.** Esboço da placa de sustentação do recheio do reator. (a) vista de cima e (b) vista lateral esquerda.

Fonte: Elaborado pelo autor.



**Figura 2.3.** Projeto do reator de leito fixo.  
Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.2 Caracterização das NPs Fe/Ni depositadas em eQTS

O leito do reator, descrito no Capítulo 1, foi caracterizado por medidas de esfericidade, densidade, volume e área superficial. As técnicas aplicadas na caracterização foram realizadas para avaliar o material, os parâmetros do reator, bem como discutir os processos envolvidos na remoção de cor. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 2.3.

**Tabela 2.3.** Características físicas das NPs Fe/Ni-eQTS.

Parâmetros	Valor
Massa média / g	0,0233 ± 0,004
Diâmetro / cm	0,341 ± 0,032
Esfericidade	0,87 ± 0,12
Densidade / (g/cm <sup>3</sup> )	1,190 ± 0,350
Área específica / (m <sup>2</sup> /g)	12,985
Volume de poros / (cm <sup>3</sup> /g)	1,237 x 10 <sup>-2</sup>

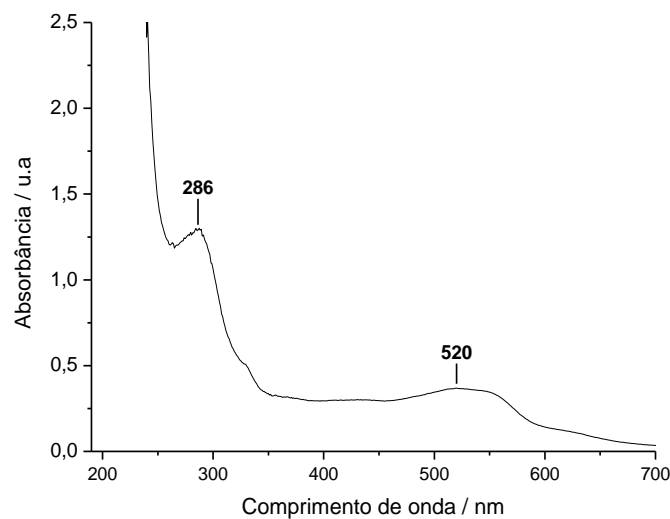
Ao analisar os resultados da Tabela 2.3 e compará-los com a Tabela 1.2 (Capítulo 1) ficou evidente que os resultados obtidos foram concordantes. Como pode-se visualizar, suportar os metais Fe e Ni nas eQTS altera seus parâmetros físicos (massa, densidade, diâmetro). Isso confirma que as NPs foram depositadas e valida os resultados das técnicas de FTIR e Espectroscopia de Absorção Atômica realizadas no primeiro Capítulo.

A NPs de Fe/Ni após serem depositadas nas eQTS garante ao material final uma boa uniformidade (0,87), aproximando-se da forma esférica ideal.

A área específica BET e o volume de poros por BJH das NPs Fe/Ni depositadas foram de 12,985 m<sup>2</sup>/g e 1,237 x 10<sup>-2</sup> cm<sup>3</sup>/g. Os resultados demonstraram que o material apresenta área superficial maior, quando comparado com as eQTS secas (0,5355 m<sup>2</sup>/g) obtidas por VAKILI *et al.* (2015) e as QTS (0,74 a 4,56 m<sup>2</sup>/g) avaliadas por ALKHAMIS *et al.* (2008). Analisando as NPs Fe/Ni (53,9 m<sup>2</sup>/g) e as QTS-Fe/Ni (85,6 m<sup>2</sup>/g) produzidas por WENG *et al.* (2013) os resultados desses autores foram superiores. Além disso, as NPs Fe/Ni-eQTS obtidas apresentam poros na faixa de 0,9 a 1,6 nm, classificando-o como microporoso (THOMMES *et al.*, 2015).

### 3.3 Avaliação da degradação do EB pelas NPs Fe/Ni depositadas ou não nas eQTS em batelada

O efluente bruto utilizado nos experimentos foi aplicado sem nenhum tratamento prévio. Dessa forma, a primeira etapa consistiu na obtenção de um espectro por Espectroscopia de Absorção Molecular UV/Vis para monitoramento da remoção de cor (Figura 2.4). Observa-se uma banda larga na região do visível e outra no ultravioleta, possivelmente decorrente da mistura de corantes, sendo observados dois picos principais, 520 e 286 nm.



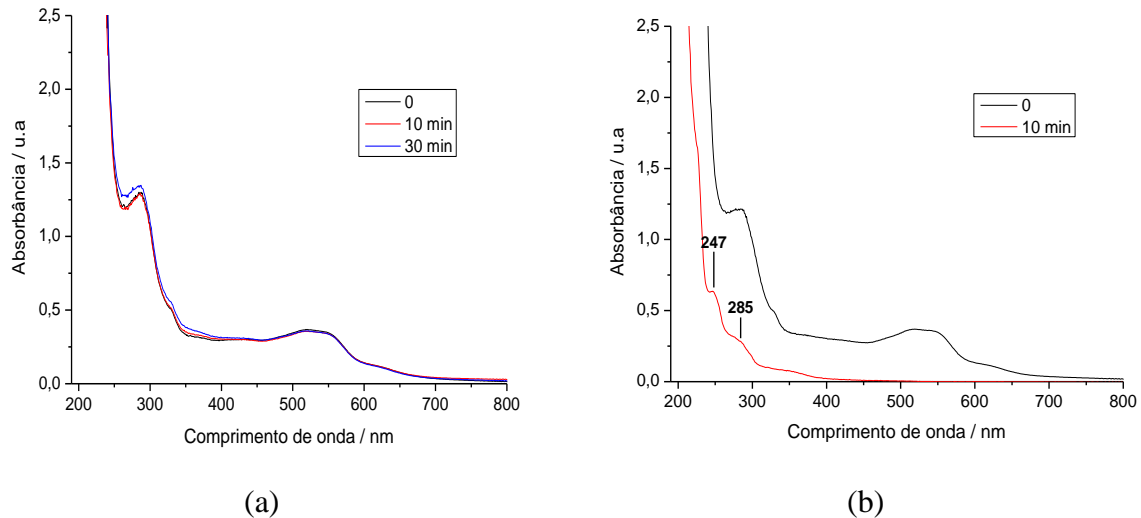
**Figura 2.4.** Espectro de absorção molecular na região UV/Vis do EB.

Os ensaios de degradação em batelada do efluente foram realizados com as nanopartículas Fe/Ni (Figura 2.5) em dois valores de pH. Como pode ser observado na Figura 2.5 (a), em pH 11,40 as NPs não foram efetivas na remoção (~ 0%), enquanto que no pH 6,0 (b), a banda de absorção na região do visível desaparece, ou seja, uma remoção de cor de ~100 % em 10 min de reação. O intuito desse experimento foi avaliar se as NPs de Fe/Ni conseguiriam tratar o EB, antes de serem suportados nas eQTS.

A dependência do pH no processo de degradação é função dos fenômenos envolvidos. No pH mais alcalino, sobre a superfície do metal é formada uma camada de hidróxido/óxido que impede o acesso dos corantes aos sítios reativos (ZHAO *et al.*, 2014), o que não acontece em soluções com pH inicial próximo de 6,0, de maneira que, com superfície do metal zero exposta, favorece a transferência de elétrons aos corantes, reduzindo-os.



Analisando a Figura 2.5 (b) pode-se deduzir que ocorreu um processo de degradação. Isso porque, após decorrer 10 min de reação, uma banda com máximo de 247 nm surge, enquanto a banda em 520 nm desaparece. A presença da banda em 286 nm, com menor absorbância sugere a presença de uma espécie não degradada em baixa concentração ou a menor concentração de um corante presente.



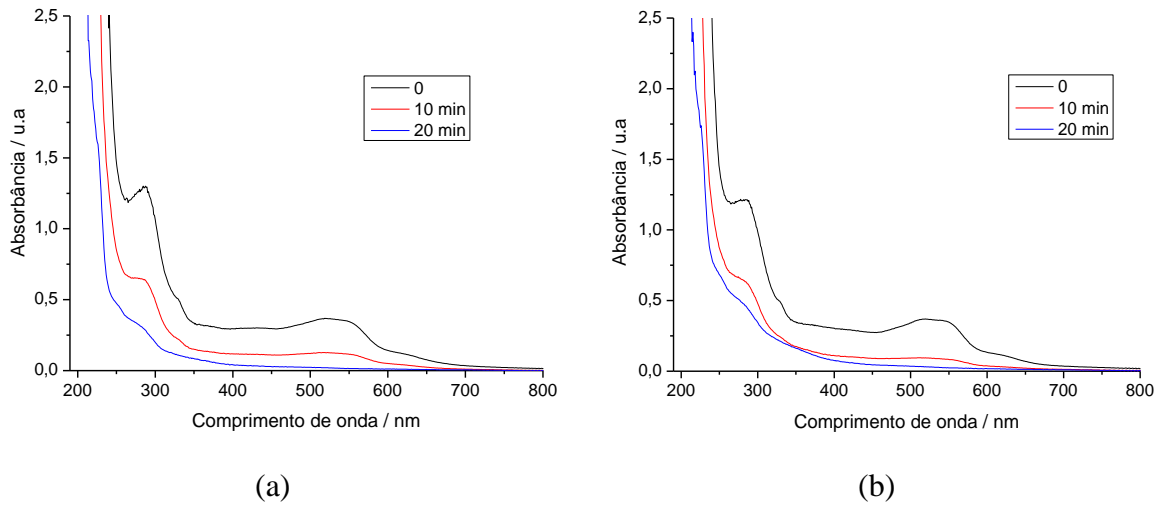
**Figura 2.5.** Espectro de absorção molecular na região UV/Vis da degradação do efluente bruto em batelada por NPs Fe/Ni. Condições experimentais: Dose NPs Fe/Ni  $1 \text{ g L}^{-1}$ , volume reacional 50 mL,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , pH: (a) 11,40 e (b) 6,02.

Na Figura 2.6 são apresentados os espectros de absorção referentes aos ensaios em batelada com nanopartículas Fe/Ni depositadas nas eQTS. Observa-se uma diminuição acentuada de todos os picos com o tempo. Um aspecto importante a ser ressaltado é a eficiência do processo em pH 11,4, uma vez as NPs não imobilizadas reagiram com os corantes em solução.

Uma explicação foi dada por CRANE *et al.*, (2012), que considerou que, ao se inserir os nanomateriais em suportes ocorre uma modificação de superfície, melhorando sua estabilidade e reatividade, podendo justificar o fenômeno observado. Entretanto, uma vez que a baixa reatividade em pH 11,4 pode ser atribuída à formação de hidróxidos na superfície do metal com valência zero, o íon metálico formado pode estar sendo complexado por aminas disponíveis na quitosana, evitando o envenenamento da superfície ativa do metal.

Comparando o espectro do EB antes e após o processo, não se pode afirmar que ocorreu um processo degradativo porque não surgiu picos ou bandas de produtos, como observado para as NPs Fe/Ni (Figura 2.5, b).

Após a análise dos resultados é evidente que as NPs Fe/Ni-eQTS são eficazes no tratamento de efluentes têxteis. Com isso, os próximos ensaios foram empregando o reator de leito fixo.



**Figura 2.6.** Espectro de absorção molecular na região UV/Vis da degradação do efluente bruto em batelada por NPs Fe/Ni depositadas. Condições experimentais: Dose NPs Fe/Ni  $1 \text{ g L}^{-1}$ , volume de solução = 50 mL,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , pH: (a) 11,40 e (b) 6,02.

### 3.4 O reator de leito fixo

Visto que os resultados com as NPs Fe/Ni-eQTS foram satisfatórios, o material foi inserido no reator construído para o prosseguimento dos experimentos. Primeiramente, o reator de leito fixo produzido foi caracterizado conforme descrito no item 2.5 e 2.6. Os resultados da caracterização bem como os dados de operação estão expressos na Tabela 2.1 (item 2.7.2).

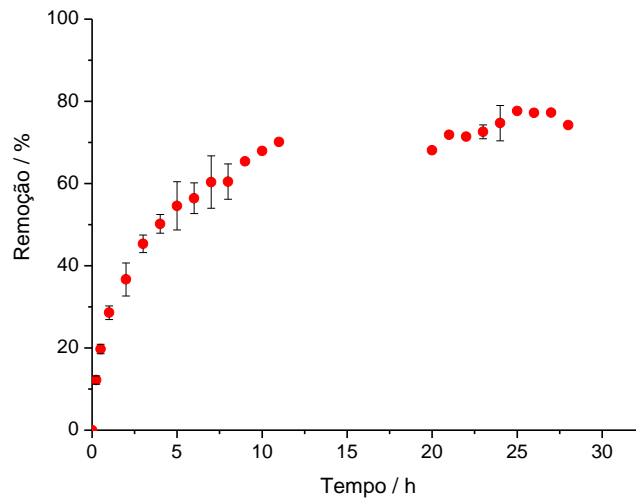
Com a finalidade de avaliar o projeto do reator, foi realizada uma análise dos parâmetros físicos (Tabela 2.1) relacionados ao tratamento do EB e à condição de operação, os quais influenciam no custo econômico.

Os parâmetros porosidade, volume das NPs depositadas e área superficial são de grande importância na operação e desempenho do reator. Uma alternativa para aumentar a efetividade do tratamento seria através da otimização (maximizar) desses resultados. Por exemplo, uma maior área específica BET elevaria a área de contato das NPs com o efluente mantendo a mesma queda de pressão melhoraria a eficiência do processo.

### 3.5 Tratamento do efluente bruto em reator de leito fixo

### 3.5.1 Tratamento do EB

Determinados os parâmetros operacionais do reator, o EB foi aplicado ao sistema para se avaliar o tratamento por parte das NPs Fe/Ni depositadas e QTS (Figura 2.7). O pH do EB foi previamente ajustado para ~6, de modo, a seguir o valor da solução do VD 80 (utilizada no Capítulo 1) para manter semelhantes os processos de remoção. Pode-se verificar que a eficiência remoção foi satisfatória ( $\approx 77\%$ ) em 28 h, entretanto  $\sim 69,3\%$  da remoção ocorre nas primeiras 11 h. Comparando o tempo tratamento do EB com a solução do VD 80 (experimentos Capítulo 1) é nítido que a taxa cinética é inferior, prolongando o tempo de tratamento. Na Figura 2.8 observa-se uma diferença de cor acentuada entre o efluente bruto e o tratado.



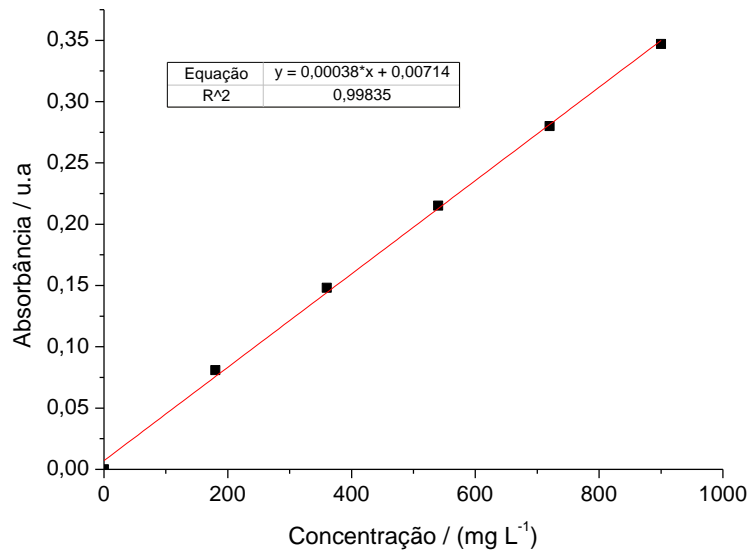
**Figura 2.7.** Eficiência da remoção de cor do EB. Condições experimentais: dose de NPs Fe/Ni =  $0,52 \text{ g L}^{-1}$ ; Volume da solução = 5 L; Temperatura ambiente ( $\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), pH: 6,02; Monitoramento no  $\lambda_{\text{máx}} = 520 \text{ nm}$ .



**Figura 2.8.** Efluente: Bruto (esquerda) e Tratado (direita).

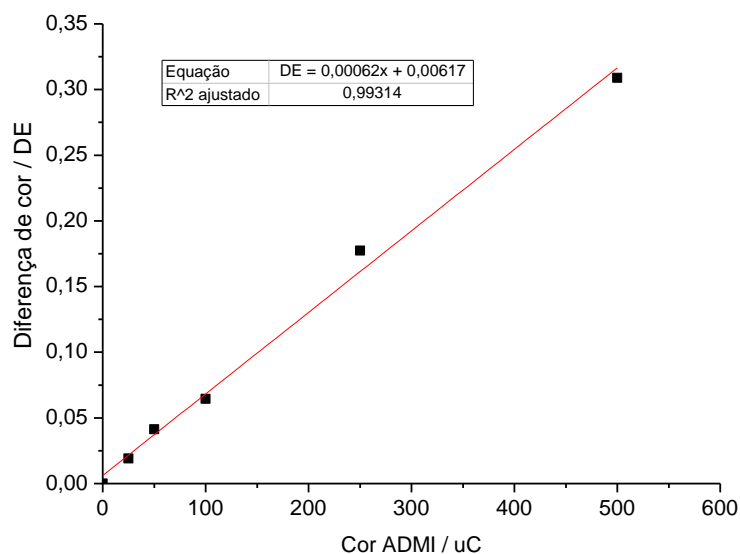
### 3.5.2 Avaliação físico-química do EB antes e após tratamento no reator de leito fixo

Para o monitoramento da DQO, foi construída uma curva analítica em 600 nm com dicromato de potássio ( $K_2CrO_7$ ) (Figura 2.9). A qualidade do ajuste foi avaliada pelo coeficiente de determinação ( $R^2 = 0,99835$ ), exibindo uma relação positiva e linear.



**Figura 2.9.** Curva analítica com dicromato de potássio em 600 nm para determinação da DQO por Espectrofotometria.

Para análise da cor ADMI também realizou-se a construção de uma curva analítica (Figura 2.10) de soluções de Pt-Co. A qualidade do ajuste da curva foi avaliada pelo coeficiente de determinação ( $R^2 = 0,99314$ ), exibindo uma relação positiva e linear.



**Figura 2.10.** Curva analítica obtidas da análise por Espectrofotometria de Absorção Molecular da Cor ADMI.

A caracterização do EB na entrada e saída do reator de leito fixo bem como os limites para o despejo de efluentes em corpos d'água presente na legislação vigente para o estado de Minas Gerais (COPAM/CERH, 2008) estão descritos nas Tabelas 2.4. Como pode ser observado, as características do EB estão acima dos limites permissíveis. Dessa maneira, há a necessidade de tratamento prévio ou posterior antes do lançamento do efluente tratado em corpos d'água.

**Tabela 2.4.** Limites de despejo de efluentes segundo a legislação do estado de Minas Gerais (COPAM/CERH, 2008).

Parâmetros	Limites de despejo	Tratamento	
		Antes	Após
pH	6,00 - 9,00	6,0	8,3
DQO Total (mg/L)	250	994 ± 0	757 ± 2,89
DQO Solúvel (mg/L)	-	837 ± 6,36	672 ± 3,53
Cor ADMI aparente (uC)	75	13966	1264 ± 2,23
Cor ADMI real (uC)	-	13440	674 ± 3,71

O pH do sistema apresentou um comportamento similar ao apresentado com o VD 80 (Tabela 1.5 – Capítulo 1). Isto é devido ao fato que os fenômenos que controlam o pH da solução são os mesmos, ou seja, no tratamento do EB o processo oxi-redutivo também ocorre, como descrito no item 3.5.2 do Capítulo 1.

Avaliando a remoção de cor por EAM UV/Vis, observa-se que a banda característica na região do visível (Figura 2.4) tem sua absorvância diminuída, evidenciando a alteração da intensidade da cor do efluente. Pelo valor de absorvância inicial e final, remoção foi de ~71 %. A remoção da DQO total (23,82 %) e solúvel (19,79%) demonstra que o processo de remoção de cor do EB ocorreu através da degradação e/ou adsorção (SUDHA *et al.*, 2018). Analisando a cor ADMI, obteve-se uma diminuição de ~91 % e ~95 % para cor real e aparente, respectivamente. Esse resultado torna o efluente tratado impróprio para o lançamento direto, em corpos d'água, uma vez que o Art. 14 da Deliberação Normativa conjunta COPAM/CERH nº 01 de 2008 estabelece que:

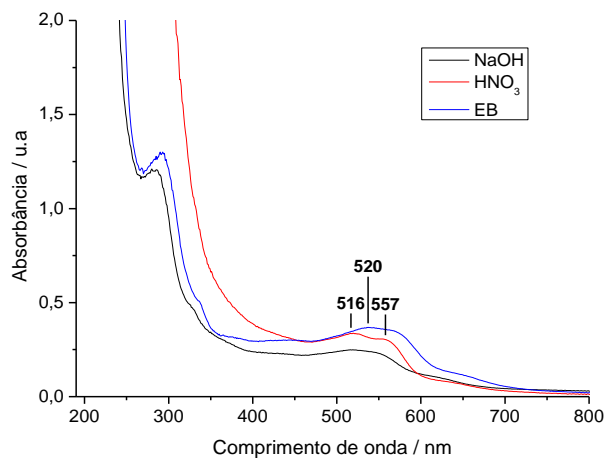
“Não será permitida a presença de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais.”

Após o tratamento executado no reator, os parâmetros DQO e cor do efluente tratado ainda estão muito acima do permitido pela legislação, o que indica a necessidade do EB ser submetido a outros tratamentos precedendo (ou após) o processo proposto. Pode-se utilizá-lo em sinergia com outros tratamentos (físicos, químicos ou biológicos). Deve-se observar que ocorreu uma diminuição da toxicidade (item 3.4), o que poderia justificar seu uso previamente ao tratamento biológico, por exemplo.

### 3.6 Avaliação das NPs Fe/Ni-eQTS após reação

Para avaliar se ocorreram processos adsorptivos e/ou mudanças funcionais com as NPs Fe/Ni depositadas nas eQTS, estudos de dessorção foram realizados após o tratamento do EB (Figura 2.11).

Na dessorção ácida utilizando o  $\text{HNO}_3$ , observou-se a formação de duas bandas sobrepostas (516 e 557 nm). Pode-se deduzir que esse comportamento esteja relacionado à aditividade dos espectros de diferentes espécies químicas em solução, inclusive produtos da degradação. Já a dessorção básica apresenta apenas uma banda de absorção larga na região de 520 nm na região do visível, muito similar ao espectro original do efluente bruto, entretanto com um pequeno deslocamento hipsocrômico (tanto para banda na região do visível quanto para aquela na região do ultravioleta). Essa alteração pode ser explicada também por interferências do meio reacional como pH, subprodutos formados e adsorção de moléculas do EB pelas NPs depositadas. Diante dos resultados, conclui-se que o processo de tratamento em reator de leito fixo ocorre por meio da degradação, bem como pela adsorção.



**Figura 2.11.** Espectro de absorção molecular na região UV/Vis da dessorção aplicada às NPs suportadas. Condições experimentais:  $c(\text{ácido nítrico}) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $c(\text{hidróxido de sódio}) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , Volume do reator = 250 mL,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e pH livre.

### 3.7 Avaliação da toxicidade dos efluentes

Como descrito na revisão, os corantes têxteis são compostos tóxicos que provocam danos aos corpos d'água, sendo necessário reduzir e/ou eliminar a sua toxicidade antes de serem lançados. Desta forma, foram realizados testes de toxicidade aguda com organismo biológico, *Daphnia similis*.

Na Tabela 2.5 são apresentados a  $CE_{50}$ , evidenciando que os efluentes contém substâncias químicas orgânicas ou inorgânicas em concentração capaz de causar efeito agudo aos organismos vivos (*D. similis*). Vale ressaltar que a  $CE_{50}$  é uma medida inversa, quanto maior seu valor menor a toxicidade. Como descrito em metodologia o valor da  $CE_{50}$  foi transformado na unidade de toxicidade (UT) para facilitar sua análise.

Os resultados da UT demonstram que após os experimentos 1 e 2 houve uma redução da toxicidade de aproximadamente 87 %. Feito isso, realizou-se um experimento controle, cujo objetivo foi investigar a contribuição dos íons metálicos em solução, lixiviados no processo. De acordo com o resultado, percebe-se que ao minimiza-los através de precipitação química, a toxicidade reduz em 92 %. Segundo OLIVEIRA, (2007) e RODGHER (2005) alguns metais potencialmente tóxicos (cromo, ferro, cádmio, níquel, zinco, etc.) em solução, tanto na sua forma livre como complexada, podem ser assimilados e/ou retidos nos crustáceos ocasionando sua mortalidade e/ou imobilidade. Diante disso, observou-se a formação de particulados pretos fixados (Figura 2.11) nas *D. similis*, que talvez sejam oriundos dos metais presentes nos efluentes. Essas micrografias foram obtidas após os ensaios de toxicidade.

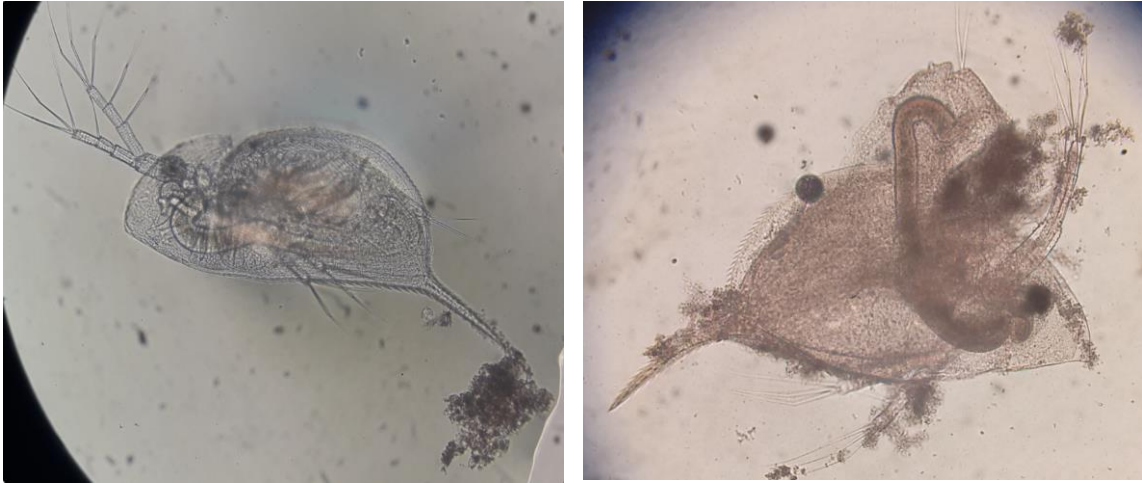
**Tabela 2.5.** Toxicidade aguda dos efluentes por *Daphnia similis*.

Efluente	$CE_{50}$ (48 h)	<sup>1</sup> IC 95 %	Unidades tóxicas (UT)
Bruto	1,99	1,70 – 2,34	50,25
*Tratado Exp. 1	15,47	13,25 – 18,06	6,46
*Tratado Exp. 2	15,93	14,26 – 17,8	6,28
<sup>2</sup> Controle	25,88	22,18 – 30,2	3,86

\*Os experimentos 1 e 2 são os tratamentos (réplicas) aplicados no efluente bruto no item 3.2.1.

<sup>1</sup>Intervalo de confiança de 95%.

<sup>2</sup>Após o tratamento, removeram-se as espécies metálicas, aplicando ajuste de pH (~11,5) seguido de centrifugação e filtração em membrana de de nitrocelulose de 0,45  $\mu$ m.



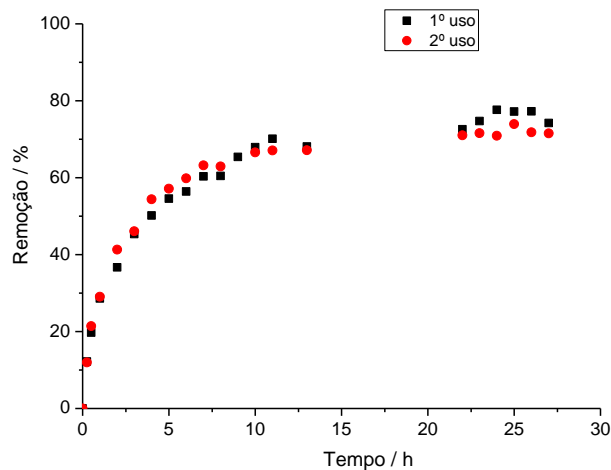
**Figura 2.12.** Micrografia da *D. similis* após ensaio de ecotoxicologia aquática.

### 3.8 Reativação e reuso das NPs depositadas

As NPs particuladas depositadas nas eQTS após um ciclo, foram reativas com solução de borohidreto ( $1,08 \text{ mol L}^{-1}$ ) e aplicadas em um novo ciclo de tratamento do efluente bruto, com duração de 27 h (Figura 2.12). A eficiência de remoção de cor manteve-se em aproximadamente 71% em ambas as aplicações. Por meio dos resultados conclui-se que a recuperação do leito foi bastante eficiente. O reuso de materiais é importante para sistemas de tratamento de efluentes, uma vez que reduz custos e gera uma menor quantidade de resíduos.

A reativação eficiente corrobora a hipótese de adsorção dos íons (por complexação) à quitosana após a oxidação das NPs. Desta maneira, a deposição das NPs sobre as eQTS mostrou-se um processo sinérgico, tanto em relação a evitar o envenenamento da superfície ativa, permitir a recuperação da partícula NPs/eQTS e, conseqüentemente, reduzir a quantidade de resíduo metálico formada.





**Figura 2.13.** Remoção de cor durante 2 ciclos de uso das NPs Fe/Ni depositadas em eQTS. Condições experimentais: dose de NPs Fe/Ni =  $g L^{-1}$ ; Volume da solução = 5 L; Temperatura ambiente ( $\sim 25^{\circ}C$ ), pH: 6,02.

### 3.9 Avaliação econômica do tratamento aplicado

Para avaliação dos custos do projeto e implementação do tratamento aplicado no presente trabalho na ETE da indústria Cia Itabirito Têxtil foi realizado aproximações dos os custos de produtos químicos, dos equipamentos, do custo da eletricidade e água no estado de Minas Gerais. O resumo das informações estão descritas na Tabela 2.6.

Durante a avaliação econômica o custo médio mensal de operação da ETE utilizando o reator de leito fixo proposto neste trabalho foi de R\$168896,61. Foi considerado a vazão média de efluente por mês de  $170,6 m^3/dia$ , obteve-se um custo por metro cubico tratado de R\$ 33,00.

Na análise foi considerado o custo de instalação bem como o de operação mensal. No item “materiais” está sendo considerado o consumo de produtos químicos utilizados para a síntese do leito do reator durante um mês de operação tendo como base dois ciclos de uso cada leito. Pode-se observar nos resultados que o custo com os materiais é de R\$ 167457,38 contribuindo com aproximadamente 99% do custo total de operação do reator. A principal razão deste valor é devido ao uso de borohidreto de sódio, o qual apresenta um valor elevado (R\$ 158889,33).

Como o item materiais demonstra relevância operacional, acredita-se que substituir o redutor por outro produto químico de valor inferior, bem como fazer testes com mais ciclos de tratamento acarretaria uma redução significativa do custo total.

Tabela 2.6. Custo de operação e construção.

Descrição	Custo Médio (R\$)/ mês
<b>1. Instalação</b>	13242,90
<b>2. Operação</b>	168896,61
2.1. Energia Elétrica	463,71
2.2. Água	975,52
2.3. Materiais	167457,38
2.3.1. Ácido acético glacial	3,10
2.3.2. Hidróxido de sódio micro pérolas	5,89
2.3.3. Sulfato ferroso	13458,44
2.3.4. Nitrato de níquel	6868,96
2.3.5. Borohidreto de sódio	158889,33
2.3.6. Quitosana em pó	11690,13

#### 4 CONCLUSÃO

Neste capítulo as NPs Fe/Ni dispersas ou depositadas em esferas de quitosana foram aplicadas no tratamento em batelada do efluente da indústria têxtil, obtendo-se 100% de remoção em 10 e 20 minutos, respectivamente.

O reator de leito fixo foi construído, caracterizado e aplicado no presente trabalho, obtendo resultados satisfatórios.

O tratamento de efluentes têxteis em reator de leito fixo mostrou ser uma alternativa tecnicamente viável para a remoção de cor do efluente têxtil, com um custo de R\$ 33,00/L. A remoção de cor ADMI (~91 %) foi superior a de DQO (~24 %), sugerindo que o processo ocorre por adsorção e degradação simultaneamente.

O efluente tratado apresentou toxicidade aguda reduzida quando comparado ao EB (87 % menor). Os metais Fe e Ni lixiviados no processo também são tóxicos aos organismos testados para avaliação da toxicidade, porém, podem ser removidos em uma etapa simples de precipitação química.

Esses resultados mostraram que as NPs Fe/Ni-eQTs foram efetivas no tratamento do efluente quanto aos parâmetros estudados. Com isso, estudos de otimização do reator devem ser realizados para se obter resultados ainda melhores de tratamento e redução de custos operacionais.

## **5 SUGESTÕES**

- Diante dos resultados encontrados, sugere-se investigar procedimentos para otimizar a área superficial do reator. Em seguida realizar novo tratamento e avaliação das características do efluente tratado.
- Testar novos redutores para síntese de nanopartículas de Fe/Ni.
- Realizar a quantificação dos metais lixiviados para o efluente tratado.
- Avaliar o reuso do efluente após tratamento no chão de fábrica, visando à redução de custos operacionais.
- Realizar estudos com outros materiais suportes para as NPs Fe/Ni, seguido do teste de tratamento.
- Avaliar o uso do proposto no presente trabalho após o sistema de lodos ativados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, F. O. M. DA S. . et al. Propriedades e Características da Quitosana Obtida a Partir do Exoesqueleto de Caranguejo-Uçá Utilizando Radiação de Micro-Ondas. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 5, p. 630–635, 2013.
- AJMAL, A. et al. Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO<sub>2</sub> based photocatalysts: a comparative overview. **RSC Adv.**, v. 4, n. 70, p. 37003–37026, 2014.
- ALKHAMIS, K. A.; SALEM, M. S.; KHANFAR, M. S. The Sorption of Ketotifen Fumarate by Chitosan. **AAPS PharmSciTech**, v. 9, n. 3, p. 866–869, 2008.
- APHA. **O setor têxtil é impactante para a economia de um país, uma vez que atua em diferentes áreas, desde social até econômica em ações pequenas a até ampla escala ao redor do mundo (VOLMAJER VALH et al., 2011). Entretanto está dentre os setores que mais geram.** 20. ed. Washington: [s.n.].
- ASSIS, O. B. G.; VALMIR L. DA, S. Caracterização estrutural e da capacidade de absorção de água em filmes finos de quitosana processados em diversas concentrações. **Polímeros**, v. 13, n. 4, p. 223–228, 2003.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10.004/2004 - Resíduos sólidos - Classificação. **Biotemas**, v. 18, n. 2, p. 7–18, 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, A. **NBR 12713: Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda – Método de ensaio com Daphnia spp (Crustacea, Cladocera)**, 2009.
- ATMAKIDIS, T.; KENIG, E. Y. Numerical analysis of mass transfer in packed-bed reactors with irregular particle arrangements. **Chemical Engineering Science**, v. 81, p. 77–83, 2012.
- BARBOSA, L. C. DE A. **Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos.** 1<sup>a</sup> ed. Viçosa: [s.n.].
- BELSKAYA, O. B. et al. FTIR Spectroscopy of Adsorbed Probe Molecules for Analyzing the Surface Properties of Supported Pt (Pd) Catalysts. In: **Infrared**

**Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology.** [s.l.] InTech, 2012.

BEZERRA, K. C. H. **ESTUDO DE REMOÇÃO DE COR DE EFLUENTES TÊXTEIS POR MEIO DO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.** [s.l.] Universidade de São Paulo, 2015.

CAO, C. et al. In situ preparation of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/chitosan nanoparticles via a novel reduction–precipitation method and their application in adsorption of reactive azo dye. **Powder Technology**, v. 260, p. 90–97, jul. 2014.

CEMIG. [http://www.cemig.com.br/pt-br/atendimento/Paginas/valores\\_de\\_tarifa\\_e\\_servicos.aspx](http://www.cemig.com.br/pt-br/atendimento/Paginas/valores_de_tarifa_e_servicos.aspx). Disponível em: <[http://www.cemig.com.br/pt-br/atendimento/Paginas/valores\\_de\\_tarifa\\_e\\_servicos.aspx](http://www.cemig.com.br/pt-br/atendimento/Paginas/valores_de_tarifa_e_servicos.aspx)>. Acesso em: 27 jul. 2018.

CHEKLI, L. et al. Analytical characterisation of nanoscale zero-valent iron: A methodological review. **Analytica Chimica Acta**, v. 903, p. 13–35, jan. 2016.

CHEN, Z. et al. Removal of methyl orange from aqueous solution using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 363, n. 2, p. 601–607, nov. 2011.

CNI/ABIT. Têxtil e Confecção: Inovar, Desenvolver e Sustentar. **Conferência das Nações Unidas sobre Desenvolvimento Sustentável I**, p. 74, 2012.

COPASA. [http://www.copasa.com.br/wps/wcm/connect/2ceffeba-7dd1-4d10-9b96-370373ef78e2/Tb\\_de\\_tarifa-2017.pdf?MOD=AJPERES&CACHEID=2ceffeba-7dd1-4d10-9b96-370373ef78e2](http://www.copasa.com.br/wps/wcm/connect/2ceffeba-7dd1-4d10-9b96-370373ef78e2/Tb_de_tarifa-2017.pdf?MOD=AJPERES&CACHEID=2ceffeba-7dd1-4d10-9b96-370373ef78e2). Disponível em: <[http://www.copasa.com.br/wps/wcm/connect/2ceffeba-7dd1-4d10-9b96-370373ef78e2/Tb\\_de\\_tarifa-2017.pdf?MOD=AJPERES&CACHEID=2ceffeba-7dd1-4d10-9b96-370373ef78e2](http://www.copasa.com.br/wps/wcm/connect/2ceffeba-7dd1-4d10-9b96-370373ef78e2/Tb_de_tarifa-2017.pdf?MOD=AJPERES&CACHEID=2ceffeba-7dd1-4d10-9b96-370373ef78e2)>. Acesso em: 30 jul. 2018.

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, abr. 2012.

CREMASCO, M. A. **Operações unitárias em sistemas particulados e fluidomecânicos.** 1. ed. São Paulo: [s.n.].

CRUZ, F. S. DE O.; VIEIRA, F. T.; REIS, A. B. DOS. **OBTENÇÃO DE ESFERAS DE QUITOSANA PARA ESTUDO DO COMPORTAMENTO EM ÁGUAS**

**POLUÍDAS ARTIFICIALMENTE COM METAIS PESADOS.** Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. **Anais...**São Paulo: Editora Edgard Blücher, fev. 2015Disponível em: <<http://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/17496>>

CUNHA, B. D. S. **Adsorção de íons cobre em esferas porosas de quitosana na presença de líquidos iônicos.** [s.l.] UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, 2013.

DÍAZ, E. M. P. **SEGREGAÇÃO DE EFLUENTES LÍQUIDOS INDUSTRIAIS: ANÁLISE ECONÔMICA ATRAVÉS DE DECISÃO MULTICRITÉRIO UTILIZANDO O MÉTODO AHP– ESTUDO DE CASO PARA O SETOR TÊXTIL/ACABAMENTO DE MALHAS-MINAS GERAIS.** [s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais, 2007.

DIXON, A. G. Local Transport and Reaction Rates in a Fixed Bed Reactor Tube: Endothermic Steam Methane Reforming. **Chemical Engineering Science**, v. 168, p. 156–177, 2017.

DOS SANTOS, Z. M. et al. Determination of deacetylation degree of chitosan: a comparison between conductometric titration and CHN elemental analysis. **Carbohydrate Research**, v. 344, n. 18, p. 2591–2595, dez. 2009.

FRÁGUAS, R. M. et al. Preparo e caracterização de filmes comestíveis de quitosana. **Polímeros**, v. 25, n. spe, p. 48–53, 2015.

FREDDO, Á. R. et al. A quitosana como fungistático no crescimento micelial de *Rhizoctonia solani* Kuhn. v. 44, p. 1–4, 2014.

FU, F.; DIONYSIOU, D. D.; LIU, H. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 267, p. 194–205, fev. 2014.

FUJITA, R. M. L.; JORENTE, MARIA JOSÉ. A Indústria Têxtil no Brasil: uma perspectiva histórica e cultural. **Moda palavra e-periódico**, v. 8, n. 15, p. 153–174, 2015.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Unit Operations.** 3<sup>a</sup> ed. London:

[s.n.].

GOMIDE, R. **Operações Unitárias**. 3<sup>a</sup> ed. São Paulo: [s.n.].

GONÇALVES, A. A. **APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE Ni-Fe ESTABILIZADAS COM SÍLICA E QUITOSANA PARA REMEDIAÇÃO DE ÁGUA CONTAMINADA COM NIMESULIDA**. [s.l.] Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, 2016.

GROUP, A. <https://www.alibaba.com>. Disponível em: <<https://www.alibaba.com>>.

GUARATINI, C. C. I.; VALNICE, M.; ZANONI, B. Corantes Têxteis. v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000.

GÜRSES, A. et al. **Dyes and Pigments**. Cham: Springer International Publishing, 2016.

HAN, Y.; YAN, W. Bimetallic nickel–iron nanoparticles for groundwater decontamination: Effect of groundwater constituents on surface deactivation. **Water Research**, v. 66, p. 149–159, dez. 2014.

HASSEMER, M. E. N.; SENS, M. L. Tratamento do efluente de uma indústria têxtil. Processo físico-químico com ozônio e coagulação/floculação. **Engenharia Sanitária E Ambiental**, v. 1, n. 30–36, p. 60, 2002.

HETHNAWI, A. et al. Polyethylenimine-functionalized pyroxene nanoparticles embedded on Diatomite for adsorptive removal of dye from textile wastewater in a fixed-bed column. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 389–404, jul. 2017.

HOLKAR, C. R. et al. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 351–366, nov. 2016.

IDEIES. **TÊXTIL E CONFECÇÕES NO ESPÍRITO SANTO**. (N. Editorial, Ed.) Cadernos Ideies de Inteligência Competitiva. **Anais...** Vitória: Cadernos Ideies de Inteligência Competitiva, 2011

IGBERASE, E.; OSIFO, P. Equilibrium, kinetic, thermodynamic and desorption studies of cadmium and lead by polyaniline grafted cross-linked chitosan beads from aqueous solution. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 26, p. 340–347, 2015.

IGBERASE, E.; OSIFO, P.; OFOMAJA, A. The adsorption of copper (II) ions by

polyaniline graft chitosan beads from aqueous solution: Equilibrium, kinetic and desorption studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 362–369, mar. 2014.

IRVING, H.; WILLIAMS, R. J. P. 637. The stability of transition-metal complexes. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, p. 3192, 1953.

JO, W.-K.; TAYADE, R. J. Recent developments in photocatalytic dye degradation upon irradiation with energy-efficient light emitting diodes. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 35, n. 11, p. 1781–1792, nov. 2014.

KALLEL, F. et al. Interactive effect of garlic straw on the sorption and desorption of Direct Red 80 from aqueous solution. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 102, p. 30–43, jul. 2016.

KANT, R. Textile dyeing industry an environmental hazard. **Natural Science**, v. 4, n. 1, p. 22–26, 2012.

KAUR, P.; KUSHWAHA, J. P.; SANGAL, V. K. Evaluation and disposability study of actual textile wastewater treatment by electro-oxidation method using Ti/RuO<sub>2</sub> anode. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 111, p. 13–22, out. 2017.

LI, P. et al. Enhanced decolorization of methyl orange using zero-valent copper nanoparticles under assistance of hydrodynamic cavitation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 22, p. 132–138, jan. 2015.

LIN, Y. et al. Degradation of scarlet 4BS in aqueous solution using bimetallic Fe/Ni nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 381, n. 1, p. 30–35, set. 2012.

LIU, A. et al. Evolution of nanoscale zero-valent iron (nZVI) in water: Microscopic and spectroscopic evidence on the formation of nano- and micro-structured iron oxides. **Journal of Hazardous Materials**, v. 322, p. 129–135, jan. 2017.

LIU, X. et al. Remediation of Direct Black G in wastewater using kaolin-supported bimetallic Fe/Ni nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 223, p. 764–771, maio 2013.

LOPES, G. B. **PRÁTICAS DO GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS NAS**



**INDÚSTRIAS DE CONFECÇÕES DA REGIÃO DA RUA TERESA – PETRÓPOLIS.** [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

MAHMOODI, N. M. et al. Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO<sub>2</sub> as a photocatalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 112, n. 1–3, p. 191–196, 2005.

MAJEKODUNMI, S. O. Current Development of Extraction , Characterization and Evaluation of Properties of Chitosan and Its Use in Medicine and Pharmaceutical Industry. v. 6, n. 3, p. 86–91, 2016.

MATA, D. DA; FREITAS, R. E. Produtos agropecuários: para quem exportar? **Revista de Economia e Sociologia Rural**, v. 46, n. 2, p. 257–290, jun. 2008.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos.** 5<sup>a</sup> ed. Porto Alegre: AMGH: [s.n.].

MINAS GERAIS. Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG N.º 1, de 05 de Maio de 2008. p. 30, 2008.

MONTEIRO, A. A. DE S. et al. Efeito da modificação química na solubilidade e intumescimento de microesferas à base de goma do cajueiro carboximetilada e quitosana. **Polímeros**, v. 25, n. spe, p. 31–39, dez. 2015.

MUZZARELLI, R. A. A. Potential of chitin/chitosan-bearing materials for uranium recovery: An interdisciplinary review. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 1, p. 54–63, fev. 2011.

NASCIMENTO, M. A. et al. Sulfentrazone dechlorination by iron-nickel bimetallic nanoparticles. **Environmental Pollution**, v. 211, p. 406–413, abr. 2016.

NATARAJAN, S.; BAJAJ, H. C.; TAYADE, R. J. Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process. **Journal of Environmental Sciences**, p. 1–22, mar. 2017.

NETA, J. DE J. DA S. . et al. Use of polyurethane foams for the removal of the Direct Red 80 and Reactive Blue 21 dyes in aqueous medium. **Desalination**, v. 281, n. 1, p. 55–60, out. 2011.

- OLIVEIRA, E. N. J. et al. Growth rate inhibition of phytopathogenic fungi by characterized chitosans. **Brazilian Journal**, p. 800–809, 2012.
- OLIVEIRA, Á. C. DE. **Toxicidade de elementos-traço para consumidores primários na presença de exopolissacarídeos produzidos por organismos fitoplanctônicos (Chlorophyceae e Cyanophyceae)**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2007.
- PATEL, H.; VASHI, R. T. Removal of Congo Red dye from its aqueous solution using natural coagulants. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 16, n. 2, p. 131–136, 2012.
- PAZ, A. et al. Biological treatment of model dyes and textile wastewaters. **Chemosphere**, v. 181, p. 168–177, ago. 2017.
- PENICHE, C.; ARGÜELLES-MONAL, W.; GOYCOOLEA, F. M. Chitin and Chitosan: Major Sources, Properties and Applications. **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**, v. 1, p. 517–542, 2008.
- PEREZ, J. J.; FRANCOIS, N. J. Chitosan-starch beads prepared by ionotropic gelation as potential matrices for controlled release of fertilizers. **Carbohydrate Polymers**, v. 148, p. 134–142, set. 2016.
- QUEIROZ, M. T. A. et al. Produção Mais Limpa : Fenton Homogêneo no Tratamento de Efluentes Têxteis. **VIII Simpósio de Excelencia em Gestão e Tecnologia**, v. 60, n. Vc, p. 10, 2011.
- RODGHER, S. **Avaliação dos efeitos ecotoxicológicos dos metais cádmio e cromo em organismos planctônicos**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2005.
- RODRIGUES, K. et al. Viabilidade do tratamento de água residuária sintética têxtil em reator aeróbio de leito fixo. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 15, n. 1, p. 99–106, mar. 2010.
- ROSA, G. S.; MORAES, M. A.; PINTO, L. A. A. Moisture sorption properties of chitosan. **LWT - Food Science and Technology**, v. 43, n. 3, p. 415–420, abr. 2010.
- SANTOS, J. E. DOS et al. Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens. **Polímeros**, v. 13, n. 4, p. 242–249, 2003.
- SCHMAL, M. **Cinética e reatores: aplicação na engenharia química: teoria e**

**exercícios**. 1. ed. Rio de Janeiro: [s.n.].

SCHULZ, P. A. Nanomateriais e a interface entre nanotecnologia e ambiente.

**Vigilância Sanitária em Debate**, v. 1, n. 4, p. 53–58, 30 nov. 2013.

SHUKLA, S. K. et al. Chitosan-based nanomaterials: A state-of-the-art review.

**International Journal of Biological Macromolecules**, v. 59, p. 46–58, ago. 2013.

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.

SILVEIRA, B. I. DA. **Produção de biodiesel - Análise e Projeto de Reatores**

**Químicos**. 1<sup>a</sup> ed. São Paulo: [s.n.].

SOARES, T. DA C. et al. Quitosana e fitorreguladores na indução da organogênese

direta em cultivar de algodão colorido. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 18, n. 8, p. 839–843, ago. 2014.

SUDHA, M. et al. Prospective assessment of the *Enterobacter aerogenes* PP002 in decolorization and degradation of azo dyes DB 71 and DG 28. **Journal of**

**Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 95–109, fev. 2018.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

TOALDO, L. T. **Microesferas magnéticas de quitosana para remoção do corante violeta de metila 2B em meio aquoso**. [s.l.] Universidade de Caxias do Sul, 2015.

TONIOLLO, M.; ZANCAN, N. P.; WÜST, C. **INDÚSTRIA TÊXTIL :**

**SUSTENTABILIDADE , IMPACTOS E MINIMIZAÇÃO** Porto Alegre VI

Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, , 2015. Disponível em:

<<http://www.ibeas.org.br/congresso/Trabalhos2015/V-029.pdf>>

VAKILI, M. et al. Elimination of reactive blue 4 from aqueous solutions using 3-

aminopropyl triethoxysilane modified chitosan beads. **Carbohydrate Polymers**, v. 132, p. 89–96, nov. 2015.

- VARGAS, I. L. DE. **Tratamiento de agua para consumo humano: Plantas de filtración rápida. . Manual I: Teoría tomo 1.** 1. ed. Lima: [s.n.].
- VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**, v. 93, n. 1, p. 154–168, jan. 2012.
- VOLMAJER VALH, J. et al. Water in the Textile Industry. In: **Treatise on Water Science**. [s.l.] Elsevier, 2011. p. 685–706.
- 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, nov. 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, ago. 2013.
- WENG, X. et al. Enhancement of catalytic degradation of amoxicillin in aqueous solution using clay supported bimetallic Fe/Ni nanoparticles. **Chemosphere**, v. 103, p. 80–85, maio 2014.
- WU, J. et al. Excellently reactive Ni/Fe bimetallic catalyst supported by biochar for the remediation of decabromodiphenyl contaminated soil: Reactivity, mechanism, pathways and reducing secondary risks. **Journal of Hazardous Materials**, v. 320, p. 341–349, dez. 2016.
- XIE, Y. et al. Remediation of polybrominated diphenyl ethers in soil using Ni/Fe bimetallic nanoparticles: Influencing factors, kinetics and mechanism. **Science of The Total Environment**, v. 485–486, n. 1, p. 363–370, jul. 2014.
- ZALESKA-MEDYNSKA, A. et al. Noble metal-based bimetallic nanoparticles: the effect of the structure on the optical, catalytic and photocatalytic properties. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 229, n. December 2015, p. 80–107, mar. 2016.
- ZHAO, D. et al. Catalytic dechlorination of 2,4-dichlorophenol by Ni/Fe nanoparticles prepared in the presence of ultrasonic irradiation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, n. 5, p. 1714–1721, set. 2014.

ZONATTI, W. **Geração de resíduos sólidos da indústria brasileira têxtil e de confecção: materiais e processos para reuso e reciclagem.** [s.l.] Universidade de São Paulo, 2016.