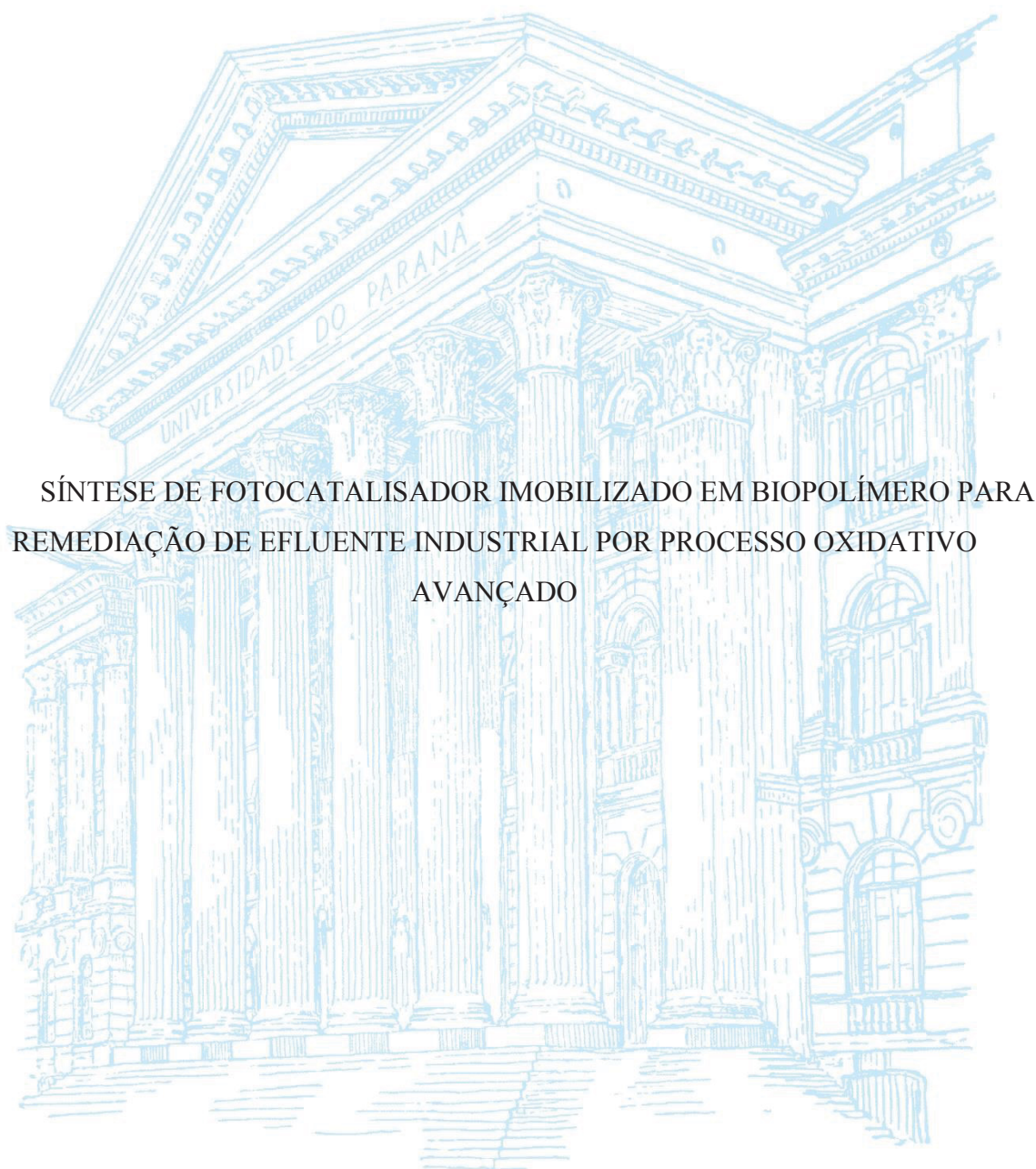


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ELIS DE OLIVEIRA LOPES



SÍNTESE DE FOTOCATALISADOR IMOBILIZADO EM BIOPOLÍMERO PARA
REMEDIAÇÃO DE EFLUENTE INDUSTRIAL POR PROCESSO OXIDATIVO
AVANÇADO

CURITIBA

2018

ELIS DE OLIVEIRA LOPES

SÍNTESE DE FOTOCATALISADOR IMOBILIZADO EM BIOPOLÍMERO PARA
REMEDIÇÃO DE EFLUENTE INDUSTRIAL POR PROCESSO OXIDATIVO
AVANÇADO

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Meio Ambiente Urbano e Industrial, no Curso de Mestrado Profissional em Meio Ambiente Urbano e Industrial, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná em parceria com o SENAI-PR e a *Universität Stuttgart*, Alemanha.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Regina Maria Matos Jorge
Coorientadora: Prof^ª. Dr^ª. Regina Weinschutz

CURITIBA

2018

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

L864s

Lopes, Elis de Oliveira

Síntese de fotocatalisador imobilizado em biopolímero para remediação de efluente industrial por processo oxidativo avançado / Elis de Oliveira Lopes. – Curitiba : UFPR : SENAI : Universidade de Stuttgart, Alemanha, 2018.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Meio Ambiente Urbano e Industrial, 2018.

Orientador: Regina Maria Matos Jorge. - Coorientadora: Regina Weinschutz.

1. Biopolímeros. 2. Alginatos. 3. Quitosana. I. Universidade Federal do Paraná. II. SENAI. III. Universidade de Stuttgart. IV. Jorge, Regina Maria Matos. V. Weinschutz, Regina. VI. Título.

CDD: 541.393

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MEIO AMBIENTE
URBANO E INDUSTRIAL

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em MEIO AMBIENTE URBANO E INDUSTRIAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **ELIS DE OLIVEIRA LOPES** intitulada: **SÍNTESE DE FOTOCATALISADOR IMOBILIZADO EM BIOPOLÍMERO PARA REMEDIAÇÃO DE EFLUENTE INDUSTRIAL POR PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 02 de Agosto de 2018.



Régina Maria Matos Jorge

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)



Kely Viviane de Souza

KELY VIVIANE DE SOUZA

Avaliador Externo (UFPR)



Alvaro Luiz Mathias

ALVARO LUIZ MATHIAS

Avaliador Interno (UFPR)

Dedico a minha família por todo carinho, estímulo
e compreensão nos momentos de ausência.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela luz que guia minha vida.

Aos meus pais, Romilda e Luiz Carlos, pela educação, amor e apoio incondicional que sempre dedicaram a mim.

Ao meu namorado Gustavo por todo suporte físico e emocional nessa trajetória e em minha vida.

Aos meus tios Edy e Alda (em memória) pelo carinho e amor com que sempre me receberam.

À Ithiara pelo imensurável apoio e atenção durante essa caminhada.

Aos amigos e colegas de trabalho pelo incentivo e apoio.

Aos professores(as) do PPGMAUI que foram tão importantes no meu desenvolvimento pessoal e acadêmico.

Ao LEPSP (Laboratório de Processos em Sistemas Particulados do Departamento de Engenharia Química) por proporcionar as condições de equipamentos necessários para a condução dos experimentos realizados nesta dissertação de mestrado.

Ao DAAD pela bolsa concedida do curso de extensão e aos professores que se dedicaram para sua realização: uma das maiores experiências da minha vida.

Agradeço também a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste estudo, sem vocês não seria possível.

RESUMO

Comumente as indústrias de celulose e papel tratam seus efluentes somente até o nível secundário, porém tais métodos convencionais apresentam limitações na remoção de cor e na degradação de poluentes não biodegradáveis. Neste contexto, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POA's) por serem sustentáveis a longo prazo e consistirem em um tratamento destrutivo. Dentre os POA's, o sistema foto-Fenton tem merecido atenção devido à elevada eficiência de descoloração e simplicidade operacional, embora haja uma limitação em atuar apenas em tratamento de efluentes com condições ácidas ($\text{pH} < 3$) a fim de evitar a precipitação de hidróxidos de ferro. Diante do exposto, propõe-se a utilização de formas imobilizadas de íons Fe^{+2} em matrizes poliméricas (alginato e quitosana) que podem permitir importante ampliação da faixa operacional de pH e a possibilidade da reutilização do sistema imobilizado. Visando otimizar o tempo de sorção do ferro nessas matrizes, o método convencional encontrado na literatura foi comparado método adaptado que utilizou a ação de um banho de ultrassom. De acordo com a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) não houve alteração morfológica das esferas tanto de alginato como quitosana, independente dos métodos de sorção do ferro. Com base na distribuição elementar obtida na Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS), não apresentaram diferença estatística na concentração do ferro, independentemente do método, entretanto com o banho de ultrassom foi possível reduzir 98,8% (esferas de alginato) e 95,8% (esferas de quitosana) do tempo para a sorção da mesma concentração. Entretanto, comparando-se as duas matrizes, as esferas de quitosana sorveram 5 vezes mais ferro do que as de alginato. Quanto as análises termogravimétricas, as esferas de quitosana se apresentaram mais estáveis termicamente do que as de alginato. Os difratogramas revelaram que o processo de formação das esferas de alginato e a troca entre os íons promoveram a alteração na organização da cadeia do polímero. Já para as esferas de quitosana indicam que a estrutura cristalina está sendo destruída, pelo menos parcialmente. Quanto aos estudos para otimização das variáveis utilizando as esferas de Alg/Fe/US 60min, os ensaios preliminares mostraram que elas não resistiram às condições do tratamento, degradando-se e liberando partículas para a solução. Já os estudos com a esferas de quitosana Q/Fe/US 75 min, mostram que não houve adsorção do corante nas esferas; o planejamento experimental mostrou que a descoloração do mesmo corante durante 5 min de reação ocorreu na faixa de 45,95 a 98,77%; com a otimização obteve-se 99,26% em pH 3, massa 2g e C H_2O_2 400 mg.L^{-1} ; com estudo cinético ajustado à cinética de pseudo-primeira ordem de Langmuir-Hinshelwood (k 0,7434 min^{-1} , R^2 0,9951, $y = 1,4971x - 1,6242$ e $t_{1/2}$ 0,9324 min). O tratamento do efluente papeleiro foi realizado até 100 min (pH 7, massa 2g e C H_2O_2 300 mg.L^{-1}), entretanto de acordo com o acompanhamento do perfil espectrofotométrico se pode verificar que houve uma redução de área espectral significativa até os 20 min e, portanto, definiu-se este o tempo final do tratamento, obtendo-se as eficiências de redução: 82% DQO, 96% cor, 100% DBO, 100% STS e 52% turbidez, além de não apresentar toxicidade crônica. Embora tenham sido estudos preliminares da aplicação do processo foto-Fenton ao efluente papeleiro utilizando quitosana com ferro imobilizado, os resultados de eficiência foram satisfatórios, associados ao fato de que as esferas não sofreram alterações estruturais e de consistência mesmo após 6 ciclos de tratamento.

Palavras-Chave: Foto-Fenton. Alginato. Quitosana. Banho de ultrassom.

ABSTRACT

Typically the pulp and paper industries treat their effluents only to the secondary level, but such conventional methods have limitations in color removal and degradation of non-biodegradable pollutants. In this context, the Advanced Oxidative Processes (AOP) stand out because they are sustainable in the long term and consist of a destructive treatment. Among the AOP, the photo-Fenton system has deserved attention due to the high efficiency of discoloration and operational simplicity, although there is a limitation in acting only on effluent treatment with acidic conditions ($\text{pH} < 3$), to avoid the precipitation of hydroxides of iron. In view of the above, the use of immobilized forms of Fe^{+2} ions in polymer matrices (alginate and chitosan) is proposed, which may allow important expansion of the operational pH range and the possibility of reuse of the immobilized system. In order to optimize the time of iron sorption in these matrices, besides the conventional method found in the literature, it was compared with the use of the ultrasonic bath. According to the SEM, there was no morphological alteration of the beads of both alginate and chitosan, independent of the iron sorption methods. Based on the EDS elemental distribution, there was no difference in the concentration of iron sorbed by the beads, regardless of the method, however, with the ultrasonic bath it was possible to reduce 98.8% (alginate beads) and 95.8% (chitosan beads) of the time for the sorption of the same concentration. However, by comparing the two catalysts, the chitosan beads were 5 times more iron than the alginate beads. As for the thermogravimetric analyzes, the chitosan beads were more thermally stable than those of alginate. The diffractograms revealed that the process of formation of the alginate beads and the exchange between the ions promoted the change in the organization of the polymer chain. Already for the chitosan beads indicates that the crystalline structure is being destroyed, at least partially. As for the studies to optimize the variables using the Alg/Fe/US 60min beads, the preliminary tests showed that they did not withstand the treatment conditions, degrading and releasing particles into the solution. Already the studies with chitosan beads Q/Fe/US 75 min, show that there was no adsorption of the dye in the beads; the experimental design showed that the discoloration of the same dye during 5 minutes of reaction occurred in the range of 45.95 to 98.77%; with a change obtained 99.26% at pH 3, beads 2g and $\text{C H}_2\text{O}_2$ 400 mg.L^{-1} ; with kinetic study adjusted to Langmuir-Hinshelwood pseudo-first order kinetics (k 0.7434 min^{-1} , R^2 0.9951, $y = 1.4971x - 1.6242$ and $t_{1/2}$ 0.9324 min). The treatment of the paper effluent was performed up to 100 min (pH 7, beads 2g and $\text{C H}_2\text{O}_2$ 300 mg.L^{-1}), although there is also a spectrophotometric profile agreement that can be verified with a spectrally significant area reduction in 20 minutes and, and therefore defined as final treatment time, obtaining the following reductions: 82% COD, 96% color, 100% BOD, 100% SST and 52% turbidity, besides not presenting chronic toxicity. Although preliminary studies of the application of the photo-Fenton process to the paper effluent using chitosan with immobilized iron, the efficiency results were satisfactory, associated to the fact that the beads did not undergo structural changes and consistency even after 6 cycles of treatment.

Key-words: Photo-Fenton. Alginate. Chitosan. Ultrasonic bath.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| FIGURA 1 - DISTRIBUIÇÃO GEOGRÁFICA DAS EMPRESAS PRODUTORAS DE CELULOSE E PAPEL | 20 |
| FIGURA 2 - FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DE UMA INDÚSTRIA DE PAPEL POR PROCESSO KRAFT | 22 |
| FIGURA 3 – NÍVEL DE TRATAMENTO DE EFLUENTES DE ACORDO COM SEUS COMPONENTES | 24 |
| FIGURA 4 - FLUXOGRAMA TRATAMENTO PRELIMINAR E PRIMÁRIO USUAIS ... | 25 |
| FIGURA 5 - DESARENADOR COM RASPADOR PARA REMOÇÃO DE GORDURA (A) E REMOÇÃO COMPLEMENTAR NO CLARIFICADOR PRIMÁRIO (B). | 26 |
| FIGURA 6 - SISTEMA DE LODO ATIVADO TRADICIONAL (FLUXO CONTÍNUO) ... | 28 |
| FIGURA 7- INSTALAÇÕES DO SISTEMA DE NANOFILTRAÇÃO | 29 |
| FIGURA 8 - FLUXOGRAMA DO SISTEMA DE TRATAMENTO DA INDÚSTRIA DE COSMÉTICOS | 30 |
| FIGURA 9 - INSTALAÇÕES DO SISTEMA DE TRATAMENTO DA LAVANDERIA INDUSTRIAL..... | 30 |
| FIGURA 10 - FLUXOGRAMA DE TRATAMENTO DE CHORUME DE RESÍDUOS DOMÉSTICOS | 31 |
| FIGURA 11 - FLUXOGRAMA DE SISTEMAS BASEADOS EM POA | 33 |
| FIGURA 12 - ESTRUTURA QUÍMICA DO ALGINATO | 36 |
| FIGURA 13 - ESTRUTURA QUÍMICA DA QUITINA (A) E QUITOSANA (B)..... | 39 |
| FIGURA 14 – PROCESSOS DE FORMAÇÃO E SORÇÃO DOS ÍONS DE FERRO NAS ESFERAS DE ALGINATO (A) E QUITOSANA (B)..... | 42 |
| FIGURA 15 – REATOR FOTOQUÍMICO DE BANCADA | 48 |
| FIGURA 16 - (A) CADEIA DE ALGINATO; (B) ESFERAS DE ALGINATO DE CÁLCIO E (C) ESFERAS DE ALGINATO DE Fe^{2+} | 53 |
| FIGURA 17 – (A) ESFERAS DE ALGINATO DE CÁLCIO; (B) ESFERAS DE ALGINATO DE FERRO..... | 55 |
| FIGURA 18 – MICROGRAFIAS DAS ESFERAS DE ALGINATO DE CÁLCIO COM AUMENTO DE 300X (A), ALG/FE 40H COM AUMENTO DE 200X (B) E 5000X (C), ALG/FE 80H COM AUMENTO DE 200X (D) E 5000X (E), ALG/FE/US 60 MIN COM AUMENTO DE 200 (F) E 5000X (G) | 57 |
| FIGURA 19 - TAMANHO DAS ESFERAS DE ALGINATO | 57 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 20 - TERMOGRAMAS DAS ESFERAS DE ALGINATO DE CÁLCIO (A), ALG/FE 40H (B), ALG/FE 80H (C) E ALG/FE/US 60MIN (D) | 59 |
| FIGURA 21 – TERMOGRAMAS DAS ESFERAS DE ALGINATO DE CÁLCIO, ALG/FE 40H, ALG/FE 80H E ALG/FE/US 60MIN | 60 |
| FIGURA 22 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS – X DO ALGINATO DE SÓDIO (A), ALGINATO DE CÁLCIO (B) E ALG/FE/US 60 MIN (C)..... | 61 |
| FIGURA 23 – ESFERAS DE ALGINATO APÓS 30 MIN DE TRATAMENTO PELO PROCESSO FOTO-FENTON..... | 62 |
| FIGURA 24 – LIGAÇÕES ENTRE (A) QUITOSANA E (B) GLUTARALDEÍDO PARA FORMAÇÃO DA (C) QUITOSANA RETICULADA..... | 63 |
| FIGURA 25 - (A) ESFERAS DE QUITOSANA RETICULADA; (B) ESFERAS DE QUITOSANA RETICULADAS COM FERRO..... | 64 |
| FIGURA 26 – MICROGRAFIAS DAS ESFERAS DE QUITOSANA RETICULADA COM AUMENTO DE 200X (A), ESFERAS Q/FE 30H COM AUMENTO DE 200X (B) E 5000X (C), ESFERAS Q/FE/US 15 MIN COM AUMENTO DE 200X (D) E 5000X (E), ESFERAS Q/FE/US 75 MIN COM AUMENTO DE 200X (F) E 5000X (G)..... | 66 |
| FIGURA 27 - TAMANHO DAS ESFERAS DE QUITOSANA..... | 67 |
| FIGURA 28 - TERMOGRAMAS DAS ESFERAS DE QUITOSANA RETICULADA (A), Q/FE 30H (B), Q/FE/US 15MIN (C) E Q/FE/US 75MIN (D)..... | 69 |
| FIGURA 29 - TERMOGRAMAS DAS ESFERAS DE QUITOSANA RETICULADA, Q/FE 30H, Q/FE/US 15MIN E Q/FE/US 75MIN..... | 70 |
| FIGURA 30 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS – X DA QUITOSANA (A), QUITOSANA RETICULADA (B) E Q/FE/US 75 MIN (C) | 71 |
| FIGURA 31 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA O EFEITO INTERATIVO DE PH E MASSA DE ESFERAS EM % DE DESCOLORAÇÃO VARIANDO OS VALORES DE DOSAGEM DE H ₂ O ₂ EM 200 (A), 300 (B) E 400 mg.L ⁻¹ (C) (TEMPO DE REAÇÃO 5 MIN, TEMPERATURA 25°C) | 75 |
| FIGURA 32 - REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA OS VALORES DE % DE DESCOLORAÇÃO | 76 |
| FIGURA 33 - DISTRIBUIÇÃO DOS ERROS EXPERIMENTAIS (A) E VALORES PREVISTOS PELOS OBSERVADOS (B)..... | 78 |

| | |
|--|----|
| FIGURA 34 - TESTES DE TOXICIDADE FUNDAMENTADO NA GERMINAÇÃO DE SEMENTES DE <i>RAPHANUS SATIVUS</i> (RABANETE) NO CONTROLE (A), EFLUENTE BRUTO (B) E NO EFLUENTE TRATADO (C)..... | 83 |
| FIGURA 35 – EFLUENTE TRATADO (A) E ESFERAS DE QUITOSANA COM FERRO (B) APÓS O SÉTIMO TRATAMENTO CONSECUTIVO DO TIPO FOTO-FENTON..... | 86 |

LISTA DE GRÁFICOS

| | |
|---|----|
| GRÁFICO 1 - CONCENTRAÇÃO DE FERRO NO SOBRENADANTE ALG/Fe/US..... | 55 |
| GRÁFICO 2 - CONCENTRAÇÃO DE FERRO NO SOBRENADANTE Q/Fe/US..... | 64 |
| GRÁFICO 3 - ESTUDO DE ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO NAS ESFERAS DE QUITOSANA..... | 72 |
| GRÁFICO 4 - DESCOLORAÇÃO DO CORANTE EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA pH 3, pH 5 E pH 7 | 78 |
| GRÁFICO 5 - PERFIL ESPECTRAL DO EFLUENTE DURANTE O PROCESSO FOTO FENTON..... | 81 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|---|----|
| QUADRO 1 - PONTOS DE GERAÇÃO DE EFLUENTES E SUAS CARACTERÍSTICAS GERAIS | 23 |
| QUADRO 2 – PROCESSOS FOTOXIDATIVOS UTILIZANDO ALGINATO COMO SUPORTE PARA CATALISADOR..... | 37 |
| QUADRO 3 - PROCESSOS FOTOXIDATIVOS UTILIZANDO QUITOSANA COMO SUPORTE PARA CATALISADOR..... | 40 |
| QUADRO 4 - CONTROLE ANALÍTICO..... | 51 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| TABELA 1 - PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL BOX BEHNKEN | 49 |
| TABELA 2 - CONCENTRAÇÃO DE FERRO NO SOBRENADANTE ALG/Fe..... | 54 |
| TABELA 3 – MÉDIAS DAS DISTRIBUIÇÕES ELEMENTARES REALIZADAS NAS AMOSTRAS DE ALGINATO (% DE MASSA)..... | 58 |
| TABELA 4 – MÉDIAS DAS DISTRIBUIÇÕES ELEMENTARES REALIZADAS NAS AMOSTRAS DE QUITOSANA (% DE MASSA)..... | 68 |
| TABELA 5 - (a) SÍMBOLOS E NÍVEIS DE FATOR CODIFICADOS PARA AS VARIÁVEIS CONSIDERADAS. (b) BOX-BEHNKEN: EFEITO DE VARIÁVEIS OPERACIONAIS SOBRE A EFICIÊNCIA DE DESCOLORAÇÃO (PH; MASSA DE ESFERAS; CONCENTRAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO)..... | 73 |
| TABELA 6 - ANOVA PARA DESCOLORAÇÃO (%) EM FUNÇÃO DO PH (A), MASSA DE ESFERA (B) E H ₂ O ₂ CONCENTRAÇÃO (C), SEGUNDO PROCESSO FOTO-FENTON | 74 |
| TABELA 7 - RESPOSTAS EXPERIMENTAIS E GERADAS PELO MODELO DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS SOBRE A EFICIÊNCIA DE DESCOLORAÇÃO | 77 |
| TABELA 8 – PARÂMETROS CINÉTICOS DETERMINADOS PARA O PROCESSO FOTO-FENTON ESTUDADO | 79 |
| TABELA 9 - CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE PAPELEIRO | 80 |
| TABELA 10 - PORCENTAGEM DE REDUÇÃO DOS PARÂMETROS AVALIADOS PARA O EFLUENTE PAPELEIRO APÓS 20 MIN DE TRATAMENTO POR PROCESSO FOTO FENTON | 82 |
| TABELA 11 – COMPARAÇÃO ENTRE PROCESSOS FENTON PARA REMEDIAÇÃO DE EFLUENTE PAPELEIRO | 85 |
| TABELA 12 - RESULTADO DOS PARÂMETROS AVALIADOS APÓS OS CICLOS DE REUTILIZAÇÃO DAS ESFERAS | 85 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-----------|---|
| Alg/Fe | Alginato com ferro imobilizado |
| Alg/Fe/US | Alginato com ferro imobilizado assistido por ultrassom |
| CONAMA | Conselho Nacional do Meio Ambiente |
| COT | Carbono orgânico total |
| DBO | Demanda Bioquímica de Oxigênio |
| DQO | Demanda Química de Oxigênio |
| DRX | Difração de Raio X |
| DTG | Derivada da Análise Termogravimétrica |
| EDS | <i>Energy Dispersive X-ray Detector</i> |
| ETE | Estação de Tratamento de Efluentes |
| IBÁ | Indústria Brasileira de Árvores |
| ICTAC | <i>International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry</i> |
| pH | Potencial Hidrogeniônico |
| POA | Processos Oxidativos Avançados |
| Q/Fe | Quitosana com ferro imobilizado |
| Q/Fe/US | Quitosana com ferro imobilizado assistido por ultrassom |
| STS | Sólidos totais em suspensão |
| TG | Análise Termogravimétrica |
| UASB | <i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i> |
| UNESCO | <i>United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization</i> |
| UV | Ultravioleta |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 16 |
| 1.1 | OBJETIVOS..... | 18 |
| 1.1.1 | Objetivo Geral | 18 |
| 1.1.2 | Objetivos Específicos | 18 |
| 2 | REVISÃO DE LITERATURA | 19 |
| 2.1 | INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE | 19 |
| 2.1.1 | O setor | 19 |
| 2.1.2 | Meio Ambiente..... | 20 |
| 2.1.3 | Efluente papelheiro..... | 21 |
| 2.2 | TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES | 23 |
| 2.2.1 | Tratamento Preliminar e Primário | 24 |
| 2.2.2 | Tratamento Secundário..... | 27 |
| 2.2.3 | Tratamento Terciário | 28 |
| 2.3 | PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS..... | 32 |
| 2.3.1 | Fenton e Foto-Fenton | 34 |
| 2.3.2 | Biopolímeros para imobilização de íons ferrosos | 35 |
| 2.3.3 | Banho de ultrassom | 41 |
| 3 | MATERIAL E MÉTODOS..... | 42 |
| 3.1 | EFLUENTE PAPELEIRO | 42 |
| 3.2 | PREPARO DAS MATRIZES DE QUITOSANA E ALGINATO NA FORMA DE ESFERAS..... | 42 |
| 3.2.1 | Esferas de alginato..... | 43 |
| 3.2.2 | Esferas de quitosana | 43 |
| 3.3 | SORÇÃO DOS ÍONS DE FERRO NAS ESFERAS | 44 |
| 3.3.1 | Sorção do ferro convencional..... | 44 |
| 3.3.2 | Sorção do ferro assistido por ultrassom | 44 |
| 3.4 | CARACTERIZAÇÃO DAS MATRIZES POLIMÉRICAS | 45 |
| 3.4.1 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS)..... | 45 |
| 3.4.2 | Análise Termogravimétrica (TG)..... | 46 |
| 3.4.3 | Difração de Raio X (DRX)..... | 46 |
| 3.5 | PROCESSO FOTO-FENTON COM FOTOCALISADOR IMOBILIZADO | 47 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 3.5.1 | Estudo de adsorção do corante azul de metileno nas esferas | 48 |
| 3.5.2 | Planejamento experimental e análise estatística..... | 48 |
| 3.5.3 | Estudo cinético de descoloração com corante azul de metileno | 50 |
| 3.5.4 | Estudo da degradação com efluente papelheiro | 51 |
| 3.5.5 | Estudo de potencial de reutilização das esferas..... | 52 |
| 4 | RESULTADOS..... | 53 |
| 4.1 | ESTUDOS COM O CATALISADOR DE ALGINATO DE CÁLCIO/FERRO (ALG/FE) | 53 |
| 4.1.1 | Preparação das esferas Alg/Fe..... | 53 |
| 4.1.2 | Caracterização do catalisador | 56 |
| 4.1.3 | Estudo cinético de descoloração e de degradação com efluente papelheiro | 61 |
| 4.2 | ESTUDOS COM O CATALISADOR DE QUITOSANA/FERRO (Q/FE)..... | 62 |
| 4.2.1 | Preparação do catalisador Q/Fe | 62 |
| 4.2.2 | Caracterização do catalisador | 65 |
| 4.2.3 | Estudo de adsorção do corante azul de metileno nas esferas de quitosana | 71 |
| 4.2.4 | Planejamento experimental e análise estatística..... | 72 |
| 4.2.5 | Estudo cinético de descoloração do corante azul de metileno | 78 |
| 4.2.6 | Estudo da degradação com efluente papelheiro | 80 |
| 4.2.7 | Estudo do potencial de reutilização das esferas | 85 |
| 5 | CONCLUSÃO | 87 |
| | REFERÊNCIAS | 90 |

1 INTRODUÇÃO

A água é a base do desenvolvimento sustentável, isso porque provê inúmeros serviços, contribui para a redução da pobreza e para o crescimento econômico. Ou seja, a água influencia no bem-estar e na inclusão social, afetando os meios de subsistência de bilhões de pessoas. Entretanto, há vários desvios ocasionados, muitas vezes, por falhas de governança que vem afetando a qualidade e disponibilidade dos recursos hídricos, comprometendo a geração de benefícios sociais e econômicos.

Além do gerenciamento adequado para alocação dos recursos hídricos, a demanda hídrica global é fortemente influenciada pela crescente demanda do setor industrial, dos sistemas de geração de energia, do aumento populacional, entre outros fatores. Estima-se que haja um aumento da demanda hídrica mundial de torno de 55% em 2050 (UNESCO, 2015). Embora o Brasil seja um país privilegiado mundialmente com relação à disponibilidade de água doce, abrangendo cerca de 12% de sua totalidade, atualmente vive um cenário bastante contraditório: a escassez de água e o colapso no abastecimento público (UNESCO, 2015).

Das tantas agressões aos recursos hídricos, ressalta-se a carência no tratamento adequado dos resíduos industriais e domésticos, que constantemente são despejados nos corpos d'água sem nenhum ou ineficiente processo de remediação, o que enfraquece a capacidade dos ecossistemas no provisionamento de serviços relacionados aos recursos hídricos (UNESCO, 2015; PEREIRA e FREIRE, 2005; VON SPERLING, 2005).

Inserido neste contexto, as indústrias de celulose e papel se destacam devido ao consumo de recursos naturais, como madeira e água; energia proveniente da eletricidade e combustíveis fósseis; além da emissão de poluentes atmosféricos no meio ambiente (COVINICH et al., 2014).

O problema não está associado apenas ao consumo de água, mas também ao volume e nas características do efluente a ser tratado. De modo geral, o efluente característico das empresas de celulose e papel apresenta-se com elevada carga orgânica, forte coloração e turbidez, além de diversas espécies de caráter deletério (COVINICH et al., 2014; MIELI, 2007; RABELO, 2005; FREIRE et al., 2000).

Comumente estas indústrias tratam seus efluentes em uma única estação de tratamento, compreendendo somente até o nível secundário: tratamento físico como grades e decantadores e, posteriormente, por tratamento biológico, como os lodos ativados (BONFIM, 2013; KURITZA, 2012). Porém, tais métodos convencionais apresentam limitações na remoção de cor e degradação de poluentes não biodegradáveis, transferindo-os apenas de fase gerando um

novo problema quanto à disposição final da biomassa contaminada (COVINICH et al., 2014; PEREIRA e FREIRE, 2005; RABELO, 2005).

Em função destas limitações, torna-se uma tendência a necessidade de as indústrias realizarem um tratamento em nível terciário do seu efluente, com o intuito de elevar a biodegradabilidade dele ou mineralizar os poluentes - converter poluentes orgânicos em CO₂, H₂O e ácidos minerais – permitindo assim o atendimento da legislação vigente e, em determinados casos, uma maior reutilização da água no próprio processo produtivo (COVINICH et al., 2014; RABELO, 2005; TAMBOSI, 2005).

Diante desta problemática, a aplicação dos Processos Oxidativos Avançados (POA) na remediação de compostos poluentes recalcitrantes tem atraído interesse, difundindo-se nos últimos anos. O processo Fenton vem chamando atenção devido, principalmente, à sua elevada eficiência de mineralização e simplicidade operacional. Ainda, o seu desempenho pode ser significativamente melhorado quando assistido por fontes de radiação ultravioleta (UV) ou visível, denominando-se assim sistema foto-Fenton (COVINICH et al., 2014; NOGUEIRA et al., 2007).

No entanto, a realização destes processos requer condições especiais que limitam a sua aplicabilidade em larga escala. Uma dessas condições é a necessidade de operar em condições ácidas (pH < 3) a fim de evitar a precipitação de hidróxidos de Fe³⁺, o que diminuiria a eficiência do processo. Além disso, tornaria necessário um processo adicional posterior para a separação dos precipitados coloidais do efluente final. Para evitar este problema, trabalhos reportam a utilização de novos materiais que possuam, além de outras características, a capacidade de imobilizar íons ferroso em matrizes orgânicas ou inorgânicas, por meio de atração eletrostática ou de ligação iônica para o uso em processos fotoquímicos (REZGUI et al., 2018; SOUZA et al., 2017; IGLESIAS et al., 2014; ROSALES et al., 2012).

Diante da problemática exposta, propõe-se para este trabalho contribuir com o desenvolvimento dos biopolímeros como matrizes para imobilização de íons de ferro, comparando duas metodologias: convencional e assistida por ultrassom. Bem como a otimização as variáveis para aplicação do processo tipo foto-Fenton, visando um polimento do efluente final de uma indústria de papel e celulose.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Otimizar o processo oxidativo avançado do tipo foto-Fenton utilizando fotocatalisador imobilizado em biopolímeros de quitosana e alginato, visando um polimento ao efluente final de uma indústria de papel e celulose.

1.1.2 Objetivos Específicos

- a) Preparar as matrizes de quitosana e alginato na forma de esferas com ferro;
- b) Comparar a sorção dos íons de ferro assistida ou não por ultrassom, nas matrizes poliméricas;
- c) Caracterizar os fotocatalisadores produzidos;
- d) Realizar estudo cinético de descoloração mediante processo foto-Fenton com as variáveis otimizadas;
- e) Avaliar a eficiência de degradação do efluente papaleiro frente ao processo oxidativo utilizando os fotocatalisadores;
- f) Estudo do potencial de reutilização dos fotocatalisadores.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE

2.1.1 O setor

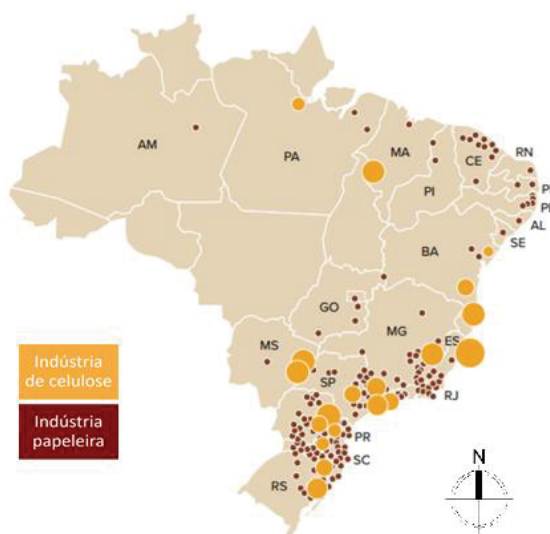
Há séculos o papel desempenha grande importância no cotidiano da sociedade, estando presente como meio básico de educação, comunicação, usos comerciais e residenciais, higiene pessoal e limpeza. Segundo a Indústria Brasileira de Árvores (IBÁ, 2017), o Brasil atualmente é referência mundial no setor de árvores plantadas, além de possuir um dos segmentos com maior potencial de contribuição para a construção de uma economia verde, devido a sua atuação moderada pela sustentabilidade, competitividade e inovação. Com uma área de 7,84 milhões de hectares de reflorestamento, o setor representa 91% de toda a madeira produzida para fins industriais e 6,2% do PIB industrial brasileiro.

O Brasil é o segundo maior produtor mundial de celulose com cerca de 18,8 milhões de toneladas em 2016, o que representa um crescimento de 8,1% superior ao ano de 2015 e que fez com que subisse duas posições. A produção é composta em torno de 86% de fibra curta, 11% fibra longa e 3% pasta de alto rendimento; ressaltando ainda que 69% do que é produzido tem como destino a exportação (IBÁ, 2017).

Já a produção de papel em 2016 reduziu 0,2% do volume atingido em 2015, chegando a 10,3 milhões de toneladas. Segundo a IBÁ, a principal razão foi a redução das vendas domésticas que ficaram 0,3% abaixo do montante registrado em 2015. Mesmo com esse resultado, o Brasil subiu uma posição ocupando a oitava no *ranking* mundial de produção de papel, sendo que 80% permanece no país e 20% é exportado.

A produção de celulose e papel tem maior concentração nas regiões Sul e Sudeste, conforme ilustra a Figura 1.

FIGURA 1 - DISTRIBUIÇÃO GEOGRÁFICA DAS EMPRESAS PRODUTORAS DE CELULOSE E PAPEL



FONTE: Adaptado de IBÁ (2017)

2.1.2 Meio Ambiente

Na tentativa de suprir a crescente demanda, as indústrias de celulose e papel buscam se adequar investindo cada vez mais no setor a fim de acompanhar o mercado. Em contrapartida a esse desenvolvimento estão os inestimáveis impactos ao meio ambiente gerados desde a produção até a comercialização do produto (EUROPEAN COMMISSION, 2015).

A escala de produção das indústrias costuma integrar todas as etapas do processo produtivo, atuando desde a exploração florestal até a comercialização da celulose e/ou do papel. Assim, este setor é altamente dependente de recursos naturais como madeira e água, além da geração considerável de resíduos sólidos, os quais têm potenciais impactos sobre a qualidade do ar, água e solo (EUROPEAN COMMISSION, 2015).

Em 2016, o setor gerou em torno de 47,8 milhões de toneladas de resíduos sólidos, sendo 70,5% provenientes das atividades florestais e 29,5% industriais. Na atividade florestal, 99,7% dos resíduos (cascas, galhos e folhas) ficam no campo para proteção e fertilização do solo, enquanto os 0,3% (óleos, graxas e embalagens de agroquímicos) tem uma destinação final terceirizada.

Já na indústria, cerca de 66% dos resíduos são utilizados para geração de energia (principalmente térmica); 25,5% representam cavacos, serragem e aparas que são reutilizados

como matéria-prima (Brasil está entre os maiores recicladores de papel do mundo, em torno de 64%); 5% são lama de cal e a cinza das caldeiras que podem ser reutilizados (produção de cimento, fertilizantes agrícolas, entre outros) e; os 3,5% restantes são encaminhados para aterros industriais (IBÁ, 2017).

Em relação aos recursos hídricos, as indústrias papeleras chegaram a consumir em torno de 200 m³ de água para produzir uma tonelada de celulose nos anos 60. Atualmente, indústrias já divulgaram um consumo cerca de 30 m³ de água por tonelada de papel produzido, o que demonstra o avanço e investimento do setor (MARTIN, 2015).

A Celulose Riograndense consome menos que 30 m³/t de celulose produzida, sendo que com o *start-up* da Linha 2 em 2015, fechou-se o circuito de água de resfriamento. Assim, o volume de água captada será metade do que anteriormente, sendo usada preponderantemente no processo, enquanto o efluente gerado vai para tratamento, não havendo mais circuito aberto de resfriamento de água (CELULOSE RIOGRANDENSE, 2015; MARTIN, 2015).

Já a Eldorado, em 2015 passou a água das torres de resfriamento de dois para oito ciclos no processo fabril, o que resultou em uma economia de água de 2 milhões de m³/ano. O volume médio consumido por tonelada de celulose produzida é de 30 m³ (ELDORADO, 2017; MARTIN, 2015).

A unidade da Klabin de Otacílio Costa - SC atingiu o índice de 28 m³ de água para cada tonelada de papel para embalagem produzida, o que representou uma redução 54% em comparação a 2009. Para alcançar o resultado foi investido R\$ 2 milhões na aquisição de equipamentos para que o ciclo de água se tornasse fechado, implementaram-se torres de resfriamento de água com capacidade de 1.500 m³/h, bem como houve a realização de treinamentos periódicos visando a conscientização dos funcionários (KLABIN, 2016; MARTIN, 2015).

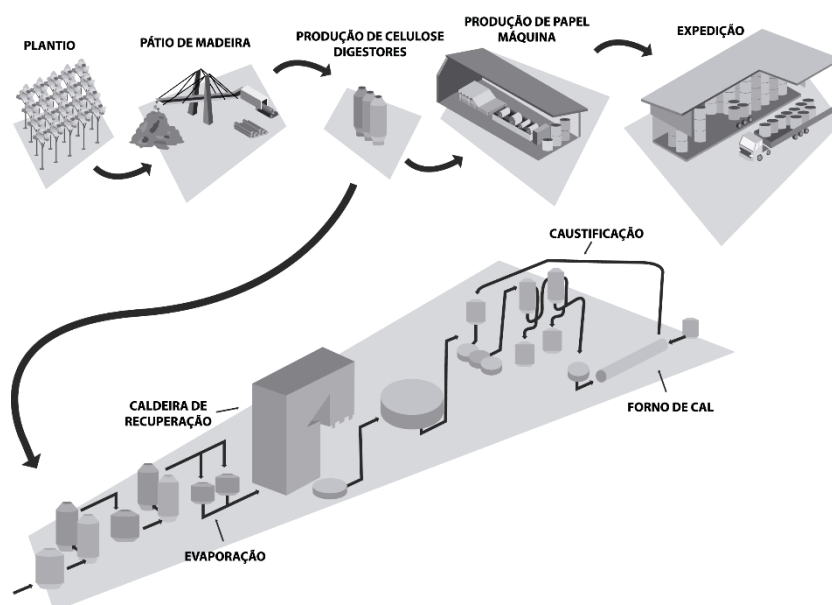
É importante ressaltar que tal consumo de água está extremamente relacionado ao volume de efluentes líquidos que serão gerados ao longo do processo, os quais deverão ser tratados previamente ao lançamento nos corpos receptores.

2.1.3 Efluente papelero

As características do efluente produzido em indústrias de papel e celulose dependem de inúmeros fatores, como a espécie e a origem da madeira utilizada, o processo empregado na polpação e branqueamento (se houver), o tipo de papel produzido, os processos tecnológicos

utilizados, entre outros. De modo geral, o efluente apresenta elevada carga orgânica, forte coloração e turbidez, além da presença de diversas espécies de caráter recalcitrante, como a lignina (EUROPEAN COMMISSION, 2015; KAMALI e KHODAPARAS, 2014; COVINICH et al., 2014; AMARAL, 2008). Assim, é importante entender o processo de fabricação de papel, a fim de que se tenha uma perspectiva quanto ao impacto desta indústria (Figura 2).

FIGURA 2 - FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DE UMA INDÚSTRIA DE PAPEL POR PROCESSO KRAFT



FONTE: Adaptado de EUROPEAN COMMISSION (2015).

Os maiores geradores de efluente em uma fábrica de papel kraft é o sistema de água branca, originário das máquinas de papel. A característica deste sistema varia de acordo com a sua fonte geradora, mas pode incluir fibras, licores (preto, verde e branco), condensados, soda cáustica e ácido sulfúrico. Todos os efluentes gerados no processo, inclusive o sanitário, são destinados a uma única estação de tratamento de efluentes (ETE) e, por isso, há necessidade de manter o controle durante o trajeto a fim de se identificar a fonte de uma possível contaminação, por exemplo. Esse monitoramento pode ser feito por meio de caixas de inspeção e coleta de amostras, o que propicia a caracterização e a identificação dos afluentes (EUROPEAN COMMISSION, 2015).

No Quadro 1 foram mapeados alguns pontos de geração de efluente, bem como as características comuns.

QUADRO 1 - PONTOS DE GERAÇÃO DE EFLUENTES E SUAS CARACTERÍSTICAS GERAIS

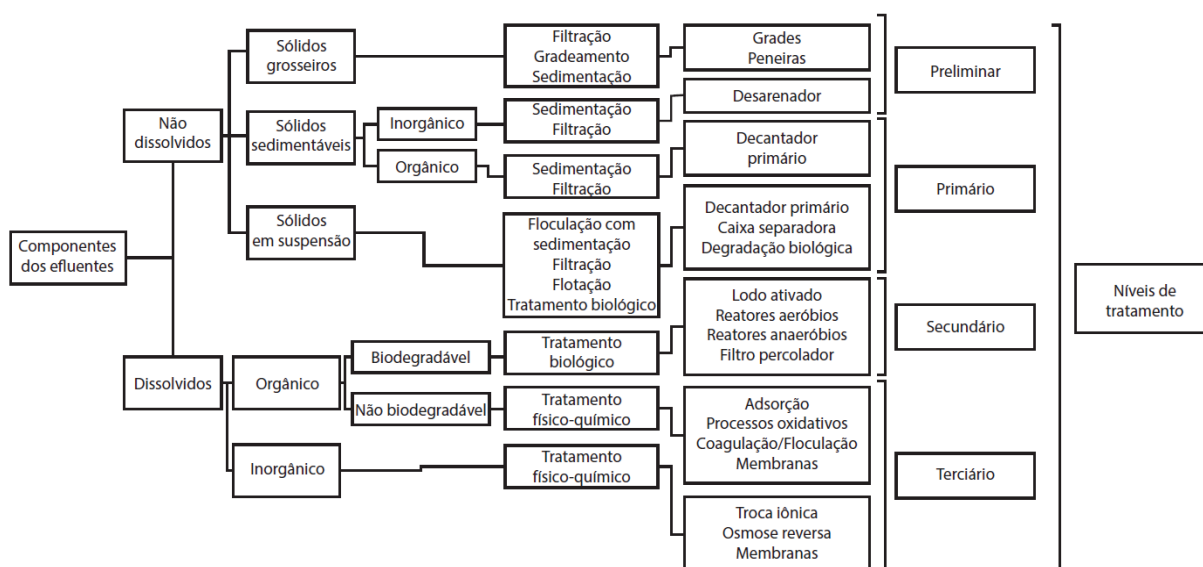
| Área da fábrica | Característica do afluente |
|---|--|
| Máquinas de papel | Alta carga orgânica e alta perda de fibras |
| Pátio de madeira | Sólidos grosseiros |
| Celulose/Refinadores | Baixa carga, possível contaminação de licor preto fraco |
| Tanque de água suja | Possibilidade de drenagem de água recuperada |
| Evaporação | Possibilidade de contaminação com licor preto fraco |
| Concentradores | Possibilidade de contaminação com licor preto forte |
| Estação de tratamento de água com resinas DESMI | Ácido sulfúrico e soda cáustica de regeneração dos filtros |
| Estação de tratamento de água | Regeneração dos filtros de carvão |
| Tanques de terebentina | Alto teor de condensados contaminados |
| Ar comprimido | Água de resfriamento do sistema |
| Caldeira de força | Baixa carga orgânica |
| Refeitório/Área administrativa | Alta carga orgânica, fluxo variável |

FONTE: Adaptado de EUROPEAN COMMISSION (2015).

2.2 TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES

De modo geral, a remoção dos poluentes está associada aos conceitos de nível de tratamento, usualmente classificados em nível preliminar, primário, secundário e terciário, conforme ilustra a Figura 3.

FIGURA 3 – NÍVEL DE TRATAMENTO DE EFLUENTES DE ACORDO COM SEUS COMPONENTES



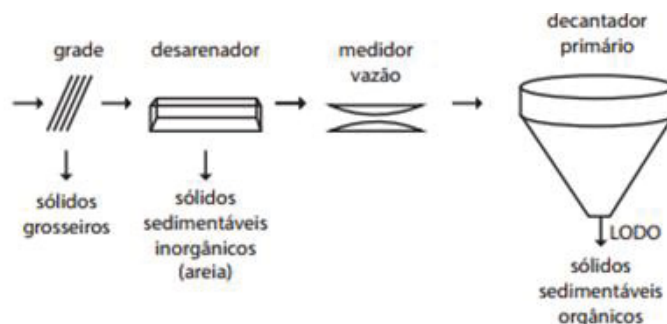
FONTE: Adaptado de VON SPERLING (2005)

O tratamento preliminar tem como objetivo a remoção de sólidos em suspensão grosseiros (como gradeamento e desarenadores), enquanto o primário atua na remoção de sólidos sedimentáveis (como decantadores), ou seja, em ambos os casos há um predomínio de tratamentos físicos. Diferentemente do que ocorre nos tratamentos em nível secundário, os quais visam a remoção de matéria orgânica e eventuais cargas de nutrientes específicos como nitrogênio e fósforo, em que o mecanismo de atuação predominante é o biológico (como lagoas de estabilização e variações, reatores anaeróbios, reatores aeróbios, lodos ativados). Já o tratamento terciário, atualmente pouco utilizado em países em desenvolvimento, é indicado para remoção de poluentes específicos, como componentes tóxicos ou não biodegradáveis, ou ainda na remoção complementar de poluentes residuais do tratamento secundário (VON SPERLING, 2005).

2.2.1 Tratamento Preliminar e Primário

O tratamento preliminar visa principalmente a remoção de sólidos grosseiros e areia, incluindo também a medição de vazão usualmente feita por calha *Parshall*, sendo os mecanismos básicos de remoção de ordem física (Figura 4).

FIGURA 4 - FLUXOGRAMA TRATAMENTO PRELIMINAR E PRIMÁRIO USUAIS



FONTE: Adaptado de VON SPERLING (2005)

O objetivo dessa prévia remoção é como forma de proteção dos dispositivos de transporte do efluente, como bombas e tubulações, visto que estes compostos não se degradarão ao longo do tratamento. Usualmente, esta etapa é constituída de grades grossas (em torno de 8 cm) e finas (por volta de 8 mm), podendo ser manuais ou mecanizadas, as quais têm um baixo custo comparado, por exemplo, a peneiras rotativas, estática ou trituradores (VON SPERLING, 2005).

Já a remoção de areia é muito comum nas estações de tratamento de esgoto sanitário, não tanto nas ETE industriais, a demanda será de acordo com as características de cada efluente. Tradicionalmente são usadas caixas para sedimentação da areia, chamadas de desarenadores, visto que o grão de areia é maior e mais denso do que a matéria orgânica, logo decantará enquanto o material orgânico permanece em suspensão seguindo o fluxo de tratamento (VON SPERLING, 2005).

No Brasil não é usual a utilização de caixas de gordura ou remoção dela nas ETE, isso porque as casas possuem suas próprias caixas, bem como quando aplicável na indústria. Entretanto, na Alemanha, as pessoas não possuem esse tratamento prévio em suas residências nem nas indústrias, assim as ETE possuem também como parte do tratamento preliminar e primário a remoção de gordura. Na Figura 5, tem-se o exemplo da ETE Stuttgart-Mühlhausen, é a principal e maior de Baden-Württemberg (MAUI, 2017).

FIGURA 5 - DESARENADOR COM RASPADOR PARA REMOÇÃO DE GORDURA (A) E REMOÇÃO COMPLEMENTAR NO CLARIFICADOR PRIMÁRIO (B)



FONTE: Adaptado de MAUI, 2017.

Algumas indústrias podem precisar de um tanque de equalização após o tratamento preliminar, isso ocorre quando a vazão varia significativamente ao longo do dia, podendo impactar na qualidade do tratamento subsequente (MAUI, 2017).

Posteriormente se tem o tratamento primário, cujo objetivo é a remoção de sólidos em suspensão sedimentáveis e flutuantes, os quais podem ser removidos do efluente por processo de sedimentação, o que reduz em torno de 60 a 70% os sólidos suspensos e 25 a 35% da DBO, além dos custos com o tratamento biológico. Muitas ETE que tratam esgoto sanitário e possuem tratamento biológico anaeróbio por UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) acabam não utilizando esse tratamento primário, uma vez que a eficiência pode ser elevada para em torno de 70%, reduzindo carga, otimizando espaço físico e recursos. No entanto, cabe ressaltar que as indústrias de modo geral utilizam decantadores como tratamento primário e, que destes são gerados o lodo primário, o qual deverá ser destinado adequadamente (EUROPEAN COMMISSION, 2015; VON SPERLING, 2005).

A eficiência do tratamento primário pode ser elevada adicionando alguns agentes coagulantes como sulfato de alumínio, cloreto férrico ou polímeros, técnica utilizada para remoção de fósforo, por exemplo. Portanto, como se tem uma maior remoção de sólidos precipitados, gerando mais lodo misturado com produtos químicos (EUROPEAN COMMISSION, 2015; VON SPERLING, 2005).

2.2.2 Tratamento Secundário

O principal objetivo do tratamento secundário é a remoção de matéria orgânica, seja ela dissolvida, a qual dificilmente seria removida por processo físico; ou em suspensão, remanescente do tratamento primário. Assim, os tratamentos usuais são baseados na degradação biológica, a qual ocorre por meio de reações bioquímicas realizadas por microrganismos (bactérias, protozoários, fungos) (EUROPEAN COMMISSION, 2015; VON SPERLING, 2005).

Os métodos biológicos são muito empregados devido ao baixo custo, assimilação de alta vazão, gerando uma significativa eficiência de tratabilidade para inúmeras substâncias orgânicas. A degradação biológica destes poluentes ocorre, em especial, pela ação de bactérias que poderão atuar em um meio aeróbio e/ou anaeróbio e, que precisam de condições favoráveis como temperatura, pH, tempo de contato e oxigênio (apenas para o processo aeróbio) (EUROPEAN COMMISSION, 2015; VON SPERLING, 2005).

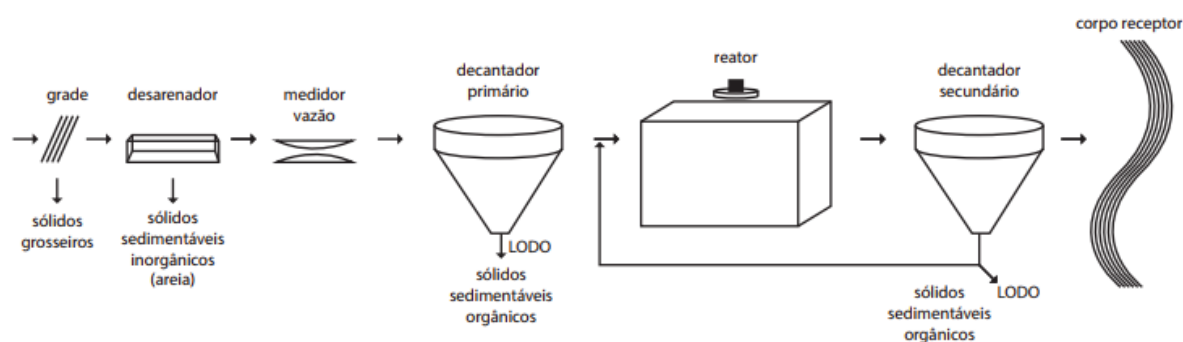
Existem inúmeros sistemas de tratamento em nível secundário, como lagoas de estabilização (facultativa, anaeróbia, aeróbia, de alta taxa, de maturação); disposição no solo (infiltração lenta, rápida ou subsuperficial, escoamento superficial, *wetlands* construídas); sistemas anaeróbios (filtro anaeróbio, reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente – UASB, reator anaeróbio); lodos ativados (convencional, aeração prolongada, fluxo intermitente) e reatores aeróbios com biofilmes (filtro de baixa carga, alta carga, aerado submerso, biodisco) (EUROPEAN COMMISSION, 2015; VON SPERLING, 2005).

Entretanto, cabe ressaltar que de acordo com o aumento da concentração de biomassa em suspensão no meio, maior é a quantidade de microrganismos em suspensão e, portanto, maior será a assimilação da matéria orgânica presente no efluente. De acordo com *European Commission* (2015), o processo de lodo ativado é usado em 60 a 75% de todas as plantas de tratamento de efluentes biológicos da indústria papeleira, além de ser também o tratamento de efluentes mais empregados na atualidade (EUROPEAN COMMISSION, 2015; VON SPERLING, 2005).

Os sistemas de lodos ativados podem ser classificados em função da idade do lodo (convencional ou de aeração prolongada); fluxo (contínuo ou batelada) e quanto ao objetivo específico para o tratamento (remoção apenas de carbono ou também de nutrientes). O lodo ativado convencional (Figura 6), comparado aos demais sistemas de tratamento biológico, requer uma área menor para uma eficiência de degradação superior, isso porque como os microrganismos ficam em suspensão com a matéria orgânica dentro do reator, propicia uma

melhor assimilação da matéria orgânica por eles. Posteriormente, faz-se necessária uma etapa para separação da biomassa suspensa do efluente final, sendo utilizados os decantadores. Todavia, parte das bactérias que seriam descartadas juntamente com o lodo ainda estão ativas e acabam retornando para o reator novamente, fazendo com que aumente gradativamente a massa em suspensão. Esse é o princípio base do sistema de lodos ativados, que propicia uma concentração de sólidos 10 vezes superior à de uma lagoa aerada, por exemplo. Quanto ao lodo excedente separado no decantador secundário, esse deve ser destinado adequadamente, assim como o gerado no tratamento primário (EUROPEAN COMMISSION, 2015; VON SPERLING, 2005).

FIGURA 6 - SISTEMA DE LODO ATIVADO TRADICIONAL (FLUXO CONTÍNUO)



FONTE: Adaptado de VON SPERLING (2005)

No entanto, mesmo sendo um tratamento muito empregado, são sistemas sensíveis às condições ambientais e dependendo das características do efluente, como a presença de substâncias tóxicas ou não biodegradáveis, uma vez que seu princípio é degradação biológica (EUROPEAN COMMISSION, 2015; BONFIM, 2013; BRITO e SILVA, 2012; VON SPERLING, 2005).

2.2.3 Tratamento Terciário

O objetivo principal do tratamento terciário é remover os contaminantes remanescentes das etapas anteriores, além de compostos recalcitrantes e nutrientes. Muitos tratamentos aplicados nessa etapa, ainda se baseiam apenas na transferência de fase, gerando um novo problema quanto à disposição final da biomassa contaminada. Ou seja, o que ocorre é a

formação de duas fases distintas, uma líquida - livre dos contaminantes e a outra sólida – contendo-os de forma concentrada. Dentre as formas de tratamento que são baseadas neste conceito pode-se citar a precipitação, coagulação e floculação, sedimentação, flotação, filtração, ultrafiltração, membranas, osmose reversa, adsorção e centrifugação. (EUROPEAN COMMISSION, 2015; COVINICH et al., 2014; FARZANA e MEENAKSHI, 2014; KAMALI e KHODAPARAS, 2014).

Um exemplo que ilustra o quão recente são essas tecnologias em larga escala é a primeira planta de nanofiltração para a reciclagem de água na produção de papel e cartões, a qual está instalada na cidade de Eltmann na Alemanha e finalizou a etapa de comissionamento em 1999 (Figura 7). Com uma vazão em torno de 4.320 m³/d é possível se ter uma eficiência de 85% na remoção de DQO, atingindo 75% de reuso de água no próprio processo produtivo (WEHRLE, 2017).

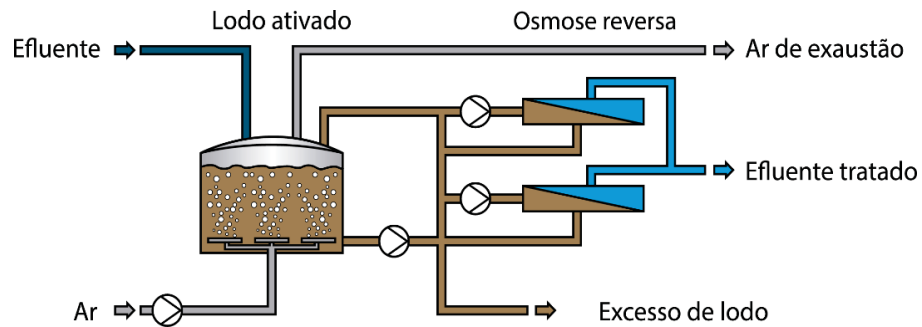
FIGURA 7- INSTALAÇÕES DO SISTEMA DE NANOFILTRAÇÃO



FONTE: Adaptado de WEHRLE (2017)

Em uma indústria de cosméticos na cidade de Karlsruhe (Alemanha), cuja operação iniciou em 2015 com vazão de 120 m³/d e DQO de entrada de 3.500 mg/L, utiliza-se um tratamento aeróbio por lodo ativado seguido de um processo físico-químico por osmose reversa, conforme ilustra a Figura 8. A eficiência na remoção de DQO é de 99,6%, sendo que a taxa de recuperação de água para o processo é superior a 75% (WEHRLE, 2017).

FIGURA 8 - FLUXOGRAMA DO SISTEMA DE TRATAMENTO DA INDÚSTRIA DE COSMÉTICOS



FONTE: Adaptado de WEHRLE (2017)

Outro exemplo de tratamento está na cidade de Kaiserslautern (Alemanha), uma unidade de uma multinacional líder no segmento de lavanderia industrial, cujo foco é a higienização de uniformes de trabalho. Ela está em funcionamento desde 2004, com geração de 80 m³/d de efluente com elevada coloração e DQO em torno de 4.000 mg/L. O processo é muito similar ao fluxograma apresentado no exemplo acima, porém o tratamento que precede o biológico por lodo ativado não é osmose reversa, mas sim nanofiltração, a qual atinge eficiência de 98%, com uma reciclagem de água superior a 80%. Na Figura 9 é possível visualizar a estrutura compacta deste sistema (WEHRLE, 2017).

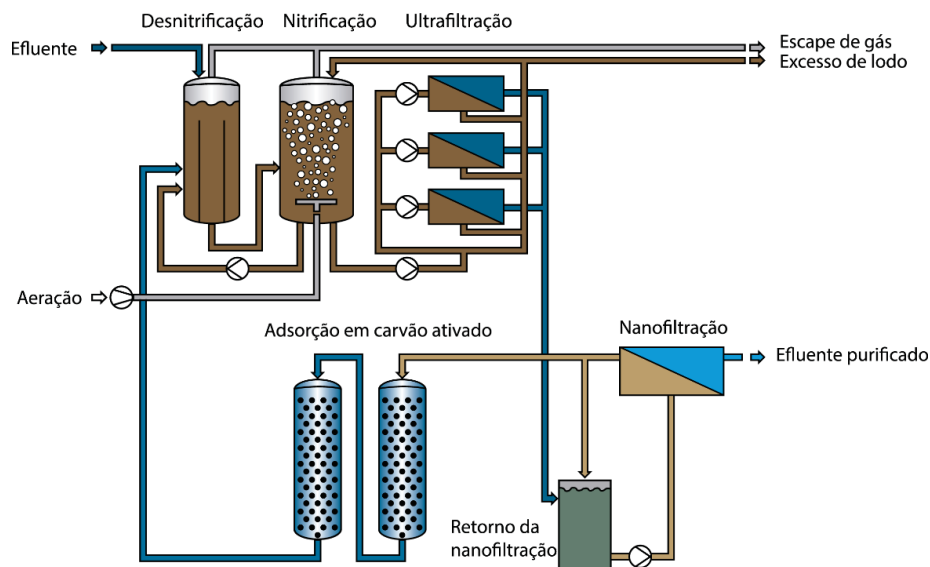
FIGURA 9 - INSTALAÇÕES DO SISTEMA DE TRATAMENTO DA LAVANDERIA INDUSTRIAL



FONTE: Adaptado de WEHRLE (2017)

Tem-se um sistema mais complexo de tratamento na cidade de Winnenden (Alemanha) para chorume proveniente de resíduos domésticos, ele abrange no processo as etapas de lodo ativado, nanofiltração e adsorção em carvão ativado (Figura 10). Esta estação opera desde 1998, com vazão de 250 m³/d atingindo performance de 95% de remoção de DQO e 99% de NH₄ (WEHRLE, 2017).

FIGURA 10 - FLUXOGRAMA DE TRATAMENTO DE CHORUME DE RESÍDUOS DOMÉSTICOS



FONTE: Adaptado de WEHRLE (2017)

Fica evidente que estes procedimentos obviamente têm grande aplicabilidade e têm sido utilizados pelas indústrias, pois reduzem significativamente a carga poluidora de efluentes, com custo operacional mais baixo comparado a métodos destrutivos. No entanto, por se tratarem de processos não destrutivos, a disposição final dos lodos e materiais adsorventes que contêm uma elevada concentração de contaminantes se torna crítico, pois eles passam a ser um novo problema (EUROPEAN COMMISSION, 2015; UNESCO, 2015; COVINICH et al., 2014; KAMALI e KHODAPARAS, 2014).

Devido à complexidade das águas residuais industriais e à diversidade de compostos encontrados, cada estudo de viabilidade de tratamento e de escolha de processos deve ser direcionado de acordo com as particularidades de cada tipo de efluente. Em função disso, o estudo de novas alternativas para o tratamento em nível terciário dos inúmeros tipos de efluentes industriais continua sendo uma das principais formas de se combater a contaminação antropogênica dos recursos hídricos, procura-se uma alternativa que permita não somente a

remoção das substâncias contaminantes, mas sim a sua completa mineralização (EUROPEAN COMMISSION, 2015; UNESCO, 2015; COVINICH et al., 2014; KAMALI e KHODAPARAS, 2014).

2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

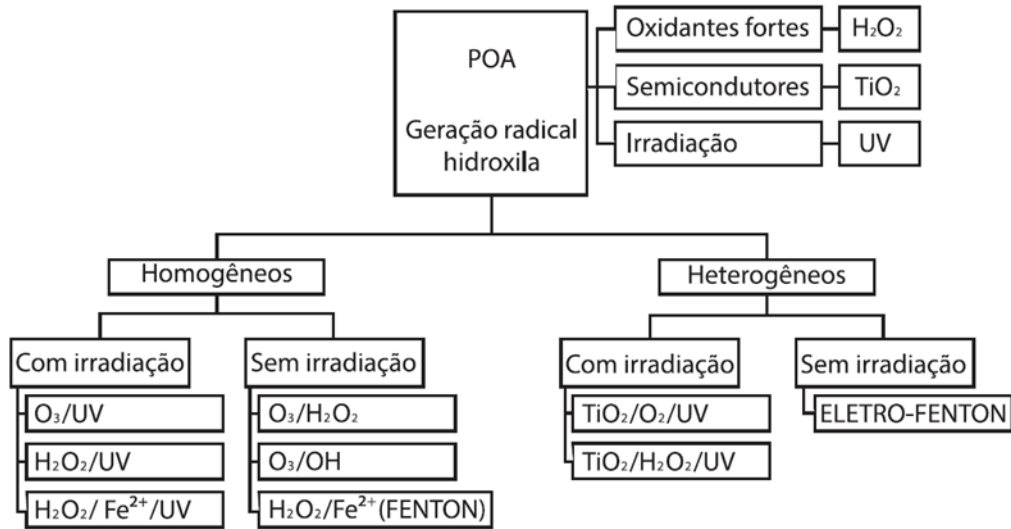
Dentre os métodos que visam a mineralização dos compostos, pode-se citar os Processos Oxidativos Avançados (POA) que vêm chamando atenção justamente por elevarem a biodegradabilidade de efluentes (pré-tratamento); ou ainda serem efetivos na mineralização de compostos persistentes (pós-tratamento), ou seja, eles podem ser completamente destruídos por meio de uma série de reações químicas sem gerar subprodutos tóxicos (FARZANA e MEENAKSHI, 2014; KAMALI e KHODAPARAS, 2014).

A utilização de oxidantes fortes é antiga, iniciou por volta de 1890 visando a desinfecção de água. Entretanto, foi apenas em 1973 que se usou a nomenclatura Tecnologias de Oxidação Avançada, em um trabalho apresentado no Simpósio Internacional de Ozônio para Tratamento de Águas e Efluentes, o qual abordou a combinação de ozônio e radiação ultravioleta para oxidação de complexos de cianeto (TEIXEIRA E JARDIM, 2004).

Os POA são baseados em reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, destacando-se a geração do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), o qual possui um elevado potencial padrão de redução (2,80 V) - perdendo apenas para o flúor (3,03 V). Devido à elevada reatividade deste radical, ele pode reagir com uma variedade de compostos orgânicos, promovendo a total mineralização deles uma vez que são não seletivos. Além disso, podem ser usados em diversos tipos de matrizes contaminadas como em fase aquosa, gasosa ou adsorvidos em matriz sólida (IGLESIAS et al., 2014; KAMALI e KHODAPARAS, 2014).

O radical hidroxila pode ser gerado por meio de algumas reações que envolvam oxidantes fortes, como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2); semicondutores, como dióxido de titânio (TiO_2) e; por radiação ultravioleta (UV). E, ainda, podemos dividir estas reações em dois grupos, quando há presença de catalisadores sólidos são ditos processos heterogêneos e quando não há são ditos homogêneos, conforme ilustra a Figura 11 (SOUZA et al., 2017; DALPONTE et al., 2016; COVINICH et al., 2014; IGLESIAS et al., 2014; NOGUEIRA et al., 2007; TEIXEIRA E JARDIM, 2004).

FIGURA 11 - FLUXOGRAMA DE SISTEMAS BASEADOS EM POA



FONTE: Adaptado de TEIXEIRA E JARDIM (2004)

Assim, é possível identificar que os POA sofrem a influência de certos fatores, como a concentração do contaminante orgânico e/ou do oxidante utilizado; as características da fonte luminosa, se for utilizada; a geometria do reator; o pH da matriz a ser tratada; a temperatura e a presença de ânions (SOON e HAMEED, 2011).

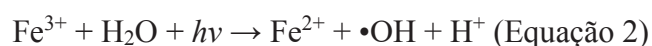
Embora os POA sejam uma alternativa de elevada degradação comprovada para o tratamento de efluentes com composição orgânica baixa e contaminantes recalcitrantes, deve-se ressaltar que a eficiência de cada tipo de processo depende muito da matriz que está trabalhando, volume a ser tratado, limite de degradação necessário, custo, entre outras questões. O fato é que os ensaios de tratabilidade são fundamentais para definição da viabilidade técnica e econômica para escolha de cada processo que vai compor o projeto da estação de tratamento (SOON e HAMEED, 2011).

Dentre os POA's, a utilização do ozônio é uma das mais reportadas na literatura para a degradação de espécies químicas oriundas do efluente papreiro. Contudo, segundo Almeida *et al.* (2004), por si só o ozônio não é capaz de prover um elevado grau de mineralização do efluente, comprovado pelas pequenas taxas de remoção de COT (carbono orgânico total), mesmo utilizando-se outros POA's associados a ele. No entanto, o que ocorre são alterações na estrutura química dos compostos, uma vez que se observa aumento de biodegradabilidade do efluente.

Dentre os processos citados na Figura 11, o Fenton e o foto-Fenton têm sido bastante documentados para a degradação de várias espécies tóxicas, incluindo os corantes, devido, principalmente, à sua elevada eficiência de mineralização e simplicidade operacional (REZGUI et al., 2018; SOUZA et al., 2017; IGLESIAS et al., 2014; KAMALI e KHODAPARAS, 2014; ROSALES, 2012, SOON e HAMEED, 2011).

2.3.1 Fenton e Foto-Fenton

A reação de Fenton foi descrita pela primeira vez em 1894 (FAN et al., 2009), porém a sua aplicação como processo oxidativo para destruição de compostos orgânicos tóxicos não havia sido utilizada até os anos 60. O processo Fenton se caracteriza pela reação entre o íon ferroso (Fe^{2+}) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), conforme ilustrado na Equação 1 (NOGUEIRA et al., 2007). Embora este processo seja uma alternativa eficiente na degradação de vários tipos de poluentes presentes no efluente, seu desempenho pode ser significativamente melhorado quando assistido por fontes de radiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis), denominando-se assim sistema foto-Fenton (Equação 2).



A melhora na eficiência do processo quando ocorre a adição de fontes de radiação é devida à fotorredução dos íons férricos que, por sua vez, regenera os íons ferrosos, permitindo assim fechar um ciclo catalítico com formação de dois radicais hidroxila por mol de peróxido de hidrogênio decomposto inicialmente (COVINICH et al., 2014; NOGUEIRA et al., 2007).

No entanto, há condições operacionais para a realização destes processos que limitam a sua aplicabilidade. Costa Filho et al. (2016) alertaram que o excesso de íon ferrosos no efluente pode comprometer a disponibilidade de $\cdot\text{OH}$ durante as reações Fenton, já que o remanescente de Fe^{+2} tende a competir com os radicais produzidos e, além disso, atuam como filtro de radiação, absorvendo fótons UV e UV-Vis, limitando a eficiência de degradação. Outra situação é a necessidade de se operar em condições ácidas (pH 2,8 a 3,0) a fim de evitar a precipitação de hidróxidos de ferro, os quais interferem na incidência da radiação no sistema, diminuindo a eficiência do processo (BRITO e SILVA, 2012). Além disso, também há a necessidade de um

processo adicional após o tratamento para separar precipitados coloidais do efluente final considerando o limite de 15 mg.L⁻¹ pelo CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011).

Em decorrência da presença de precipitados de ferro no efluente final, trabalhos vêm reportando a utilização de materiais que possuam características que permitam formas imobilizadas destes catalisadores em matrizes orgânicas ou inorgânicas para o uso em processos fotoquímicos. A utilização destas formas imobilizadas não permite apenas solucionar problemas relacionados ao cumprimento das legislações quanto à concentração máxima de ferro no efluente final, mas também permite a ampliação da faixa operacional de pH no tratamento, a inexistência de geração de lodo e a possibilidade de reutilização do sistema imobilizado. Tais fatores representam grande importância no desenvolvimento de um sistema de tratamento em escala industrial. Dentre estes materiais, encontram-se os biopolímeros, como o alginato e a quitosana (REZGUI et al., 2018; ÇINAR et al., 2017; SOUZA et al., 2017; DALPONTE et al., 2016; WRÓBEL-IWANIEC, DÍEZ e GRYGLEWICZ, 2015; IGLESIAS et al., 2014; FARZANA e MEENAKSHI, 2014; ROSALES, 2012, SOON e HAMEED, 2011).

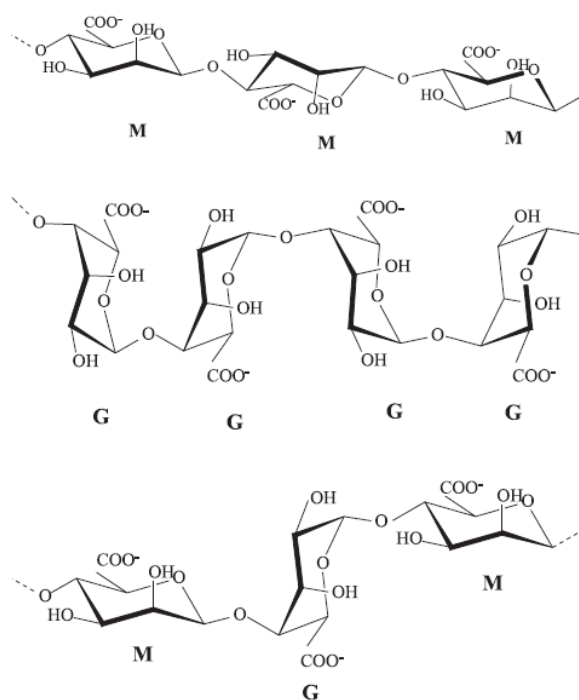
2.3.2 Biopolímeros para imobilização de íons ferrosos

2.3.2.1 Alginato

O alginato é um biopolímero de ocorrência natural encontrado em algumas bactérias e nas paredes celulares e intracelulares de algas marrons (algas marinhas), ele possui várias propriedades específicas que permitem a sua utilização como matriz de imobilização (GOMBOTZ e WEE, 1998).

Este biopolímero é da família de copolímeros binários, composto por unidades 1-4 de ácido β -D-manurônico (M) e ácido α -L-gulurônico (G), unidas por ligações glicosídicas, podendo apresentar variadas composições e estruturas sequenciais, conforme ilustra a Figura 12. Porém, cabe ressaltar que eles podem apresentar variação na composição e na estrutura sequencial. A diferença na sequência e no conteúdo de blocos determinará a flexibilidade da cadeia, logo influenciará na solubilidade e estabilidade do gel a ser formado (GOMBOTZ e WEE, 1998).

FIGURA 12 - ESTRUTURA QUÍMICA DO ALGINATO



FONTE: Adaptado de GARCIA-CRUZ, FOGGETTI e SILVA (2008).

A reticulação iônica do alginato é estabelecida pelas unidades gulurônicas devido à adição de cátions divalentes em solução aquosa, ou seja, o alginato assume a propriedade de formar gel devido ao efeito cooperativo entre os blocos G, formando uma estrutura tridimensional de acordo com o modelo “caixa de ovo”. A força e a porosidade com que as partículas serão formadas dependem de alguns fatores, como a origem e a massa molar do polímero, a concentração da solução de cátions divalentes e da dispersão do alginato (ROSALES et al., 2012, PENICHE et al., 2004).

Devido as suas propriedades de gelificação, enrijecimento e capacidade estabilizadora, o alginato é utilizado em diversas áreas como na medicina, farmacologia, ciências básicas e indústrias alimentícias. Dentre as características, a estabilidade em solução aquosa e a possibilidade de imobilização do Fe²⁺, em temperaturas moderadas, sem a participação de solventes orgânicos, torna-o uma matriz de interesse para a aplicação em processos fotoquímicos (IGLESIAS et al., 2014; ROSALES et al., 2012; SOUZA, 2009; GOMBOTZ e WEE, 1998). O Quadro 2 traz alguns exemplos de aplicação de alginato como suporte de catalisador aplicado em processo fotoxidativo.

QUADRO 2 – PROCESSOS FOTOXIDATIVOS UTILIZANDO ALGINATO COMO SUPORTE PARA CATALISADOR

| Catalisador | Tratamento | Poluente | Faixa de pH | Tempo de reação (h) | Eficiência de remoção (%) | Referências |
|------------------|--------------------------|-----------|-------------|---------------------|---------------------------|-----------------------|
| Fe | eletro-Fenton | corante | 2 - 8 | 1 | 98 - 100 | Rosales et al., 2012 |
| Fe | eletro-Fenton | pesticida | 2 - 7 | 2 - 4 | 80 - 90 | Iglesias et al., 2014 |
| TiO ₂ | fotocatálise heterogênea | corante | 5 | 1,7 | 27 | Dalponete, 2015 |
| Fe | foto-Fenton | corante | 3 | 2 | 100 | Souza, 2009 |

FONTE: Adaptado de Souza (2009), Rosales et al. (2012), Iglesias et al. (2014) e Dalponete (2015).

Rosales et al. (2012) estudaram a atividade catalítica de esferas de alginato com ferro imobilizado com o tratamento eletro-Fenton visando a remediação de águas residuais contaminadas com corantes sintéticos. Comparou-se o processo eletro-Fenton com ferro imobilizado e ferro livre. Os resultados mostraram que o uso de esferas de alginato com ferro propiciaram uma elevação na eficiência do processo, atingindo cerca de 98-100% de decoloração; além da ampliação da faixa operacional de pH (2-8).

Iglesias et al. (2014) também estudou a utilização de esferas de alginato com ferro imobilizado via processo eletro-Fenton, porém para a remoção de pesticida. Os efeitos do pH inicial e da concentração inicial de esferas de alginato foram estudados na taxa de remoção do poluente. Após a etapa de comissionamento, o processo foi implementado em modo contínuo em um reator com agitação, obtendo as remoções de 80% e 90% para tempos de residência de 2 e 4 h, respectivamente. O processo funcionou continuamente com problemas operacionais e, as formas de partículas foram mantidas ao longo do processo de oxidação, o que mostrou a estabilidade e resistência das esferas.

Já Dalponete (2015) avaliou a potencialidade da fotocatalise heterogênea usando o TiO₂ imobilizado em esferas de alginato para a degradação do corante amarelo tartrazina. Os ensaios de degradação apresentaram eficiência de 27%, porém, mesmo assim se indicou a técnica, visto que a separação do catalisador imobilizado na forma de esferas é mais simples operacionalmente do que quando utilizado em suspensão.

Souza (2009) teve como principal objetivo o preparo e caracterização de formas imobilizadas de ferro em matrizes poliméricas naturais, como por exemplo o alginato, visando a sua utilização em estudos de degradação de corantes têxteis por processos Fenton e foto-

Fenton. Nos estudos com processo foto-Fenton, envolvendo luz artificial, houve descoloração completa do corante Azul Qr-19 e a redução de 90% do carbono orgânico total (COT) em 120 min de tratamento. Já o processo por luz solar apresentou melhor eficiência em 45 min para total descoloração do corante com redução de 75% do COT. Para o efluente real da indústria têxtil não foi eficiente devido à decomposição do material em tempo superior a 150 min.

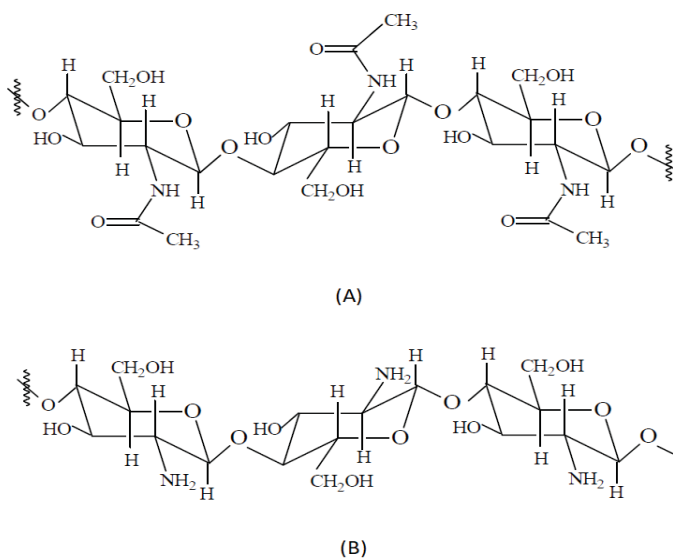
2.3.2.2 Quitosana

A quitosana é o segundo biopolímero mais abundante na natureza perdendo somente para a celulose em disponibilidade. Está presente como principal constituinte do exoesqueleto de crustáceos aquáticos, além de compor o exoesqueleto de insetos e a parede celular de leveduras e fungos (ÇINAR et al., 2017; GAO et al., 2016; WRÓBEL-IWANIEC, DÍEZ e GRYGLEWICZ, 2015).

A quitosana é a forma parcialmente desacetilada da quitina por processo de hidrólise básica em altas temperaturas (Figura 13), o que ocorre é a remoção dos grupos acetil da sua cadeia molecular, gerando grupos amino livres (-NH₂). Esta é uma das possíveis alterações da quitina, sendo que modificações químicas nesta molécula de modo geral são dificultadas em função de possuir uma estrutura altamente cristalina, com fortes interações entre hidrogênios intra e intermoleculares (ÇINAR et al., 2017; GAO et al., 2016; WRÓBEL-IWANIEC, DÍEZ e GRYGLEWICZ, 2015).

Considerando que a reação de desacetilação da quitina que resulta na quitosana não é conduzida de modo a se obter um homopolímero 100% desacetilado, o que a diferencia é justamente o grau de desacetilação. Sendo assim, se o grau de desacetilação for superior a 40%, o biopolímero é considerado quitosana. O grau de desacetilação típico da quitosana comercial normalmente está entre 70% e 95% (SOUZA, 2009).

FIGURA 13 - ESTRUTURA QUÍMICA DA QUITINA (A) E QUITOSANA (B)



FONTE: Adaptado de SOUZA (2009).

Nos últimos anos houve interesse pela quitosana pelos pesquisadores como agente quelante natural para uso em catalisadores químicos por apresentar importantes propriedades, como baixa toxicidade, hidrofília, alto potencial para sorção de íons metálicos, biodegradável, renovável, além de representar grande importância econômica e ambiental, uma vez que é oriunda de resíduos abundantes e rejeitados pela indústria pesqueira como a casca do camarão (ÇINAR et al., 2017; GAO et al., 2016; WRÓBEL-IWANIEC, DÍEZ e GRYGLEWICZ, 2015).

A quitosana pode ser facilmente modificada por processos químicos ou físicos para sua aplicação em diversas formas, como esferas, membranas, gel e fibras. Isso porque, embora a quitosana seja insolúvel em água, o que é importante para uma matriz de imobilização de catalisadores, ela se dissolve em soluções diluídas de ácidos orgânicos e inorgânicos, como por exemplo o ácido acético, fórmico, cítrico e clorídrico, resultando assim em uma solução viscosa que pode ser moldada. Essa solubilidade está relacionada com a quantidade de grupos amino protonados ($-\text{NH}_3^+$) na cadeia polimérica, ou seja, quanto maior a quantidade destes grupos, maior a repulsão eletrostática entre as cadeias e também maior a solvatação em água. Das várias aplicações da quitosana relatadas na literatura, pode-se citar o uso na degradação de pesticidas, fenóis totais, corantes, fármacos, metais pesados, entre outros poluentes (REZGUI et al., 2018; ÇINAR et al., 2017; SOUZA et al., 2017; WRÓBEL-IWANIEC, DÍEZ e GRYGLEWICZ, 2015; FARZANA e MEENAKSHI, 2014). O Quadro 3 traz alguns exemplos de aplicação da quitosana como suporte de catalisador aplicado em processo fotooxidativo.

QUADRO 3 - PROCESSOS FOTOXIDATIVOS UTILIZANDO QUITOSANA COMO SUPORTE PARA CATALISADOR

| Catalisador | Tratamento | Poluente | pH | Tempo de reação (h) | Eficiência de remoção (%) | Referências |
|------------------|--------------------------|-------------------|----|---------------------|---------------------------|---------------------------|
| TiO ₂ | fotocatálise heterogênea | corante | 3 | 1 | 60,9 – 70,2 | Farzana e Meenakshi, 2014 |
| Fe | foto-Fenton | efluente papelero | 7 | 1,5 | 99,6 (cor) | Souza et al., 2017 |
| Magnetita | Eletro-Fenton | pesticida | 3 | 6 | 80 | Rezgui et al., 2018 |

FONTE: Adaptado de Farzana e Meenakshi (2014), Souza et al. (2017) e Rezgui et al. (2018).

Farzana e Meenakshi (2014) avaliaram a foto-descoloração de três corantes - *Reactive Red 2* (RR), *Methylene Blue* (MB) e *Rhodamine B* (RB) - usando esferas de quitosana impregnadas com dióxido de titânio. A atividade fotocatalítica das esferas com TiO₂ para a degradação dos três corantes apresentou-se superior à do TiO₂ em solução, fato que pode ser atribuído ao efeito sinérgico entre TiO₂ e a quitosana. A eficiência de descoloração para RR, MB e RB usando TiO₂ imobilizado foi de 70,2%, 60,9% e 58,2%, respectivamente.

Souza et al. (2017) avaliaram a eficiência do processo foto-Fenton utilizando Fe²⁺ imobilizado em esferas de quitosana como catalisador, bem como a capacidade de reutilização do material, objetivando dar polimento ao efluente de uma indústria de papel e celulose. Após a otimização das variáveis de interesse, obteve-se como resultado, em 90 min de tratamento, a redução de 59 % da turbidez, 99,6 % da cor verdadeira, 74,9 % de DQO e 87,2 % de fenóis totais. Nos ensaios realizados, observou-se que o ferro permaneceu sorvido na matriz, o que possibilitou a reutilização das esferas em seis ciclos, mantendo a eficiência na degradação.

Rezgui et al. (2018) estudaram a degradação do pesticida clordimeforme via processo eletro-Fenton heterogêneo com esferas de quitosana suportados com magnetita (Fe₃O₄-Cs) como catalisador. A taxa de remoção do poluente foi investigada, obtendo-se as condições ideais de degradação, sendo efetivamente removido em 30 min com 80% de remoção de COT após 6 h de tratamento. A reação seguiu cinética de pseudo primeira ordem. Além disso, a reutilização deste catalisador foi efetivamente demonstrada.

2.3.3 Banho de ultrassom

O banho de ultrassom é resumidamente composto por três partes, sendo o gerador, transdutor e um tanque. O gerador é responsável por produzir o sinal elétrico que chegará ao transdutor que, conseqüentemente, o converte em movimento por meio de vibrações acima de 20 kHz, os quais são ditos ultrassons. Como o transdutor fica no fundo do tanque, a vibração é passada para o fundo, o qual transferirá ao líquido dentro do tanque. Esse processo causa um fenômeno chamado de cavitação (TODESCHINI, 2017).

A cavitação é a formação de microbolhas em um líquido, quando a pressão negativa exercida no sistema é alta o suficiente; sendo que, durante períodos de pressão positiva, as microbolhas são comprimidas. Quando ocorre um colapso perto da superfície de um sólido, causado pela compressão e expansão das bolhas, há liberação de uma grande quantidade de energia em um pequeno volume de solução, como resultado tem-se que a alta densidade de energia influencia a transferência de massa entre diferentes fases (SILVA, ZINI e CARAMÃO, 2011).

O equipamento de banho de ultrassom é conhecidamente utilizado em diversas áreas, como para limpeza de objetos em laboratórios e na área médica e odontológica para próteses e instrumentos. Todavia, também vem sendo utilizado para o preparo de amostras envolvendo mistura, dispersão, emulsificação ou dissolução, acelerando reações químicas (ANALÍTICA, 2018).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 EFLUENTE PAPELEIRO

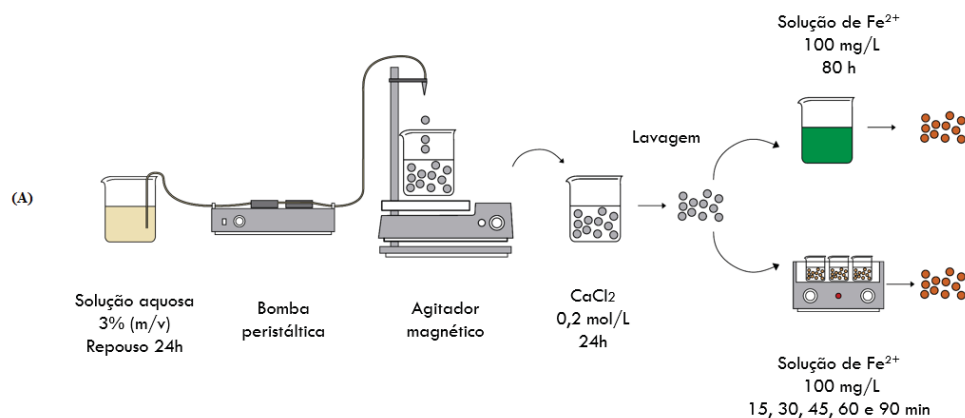
A amostra de efluente foi gentilmente cedida por uma indústria de celulose e papel kraft, cuja Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) da empresa recebe todos os efluentes líquidos oriundos do processo produtivo. O tratamento compreende um decantador primário, lodo ativado e decantador secundário.

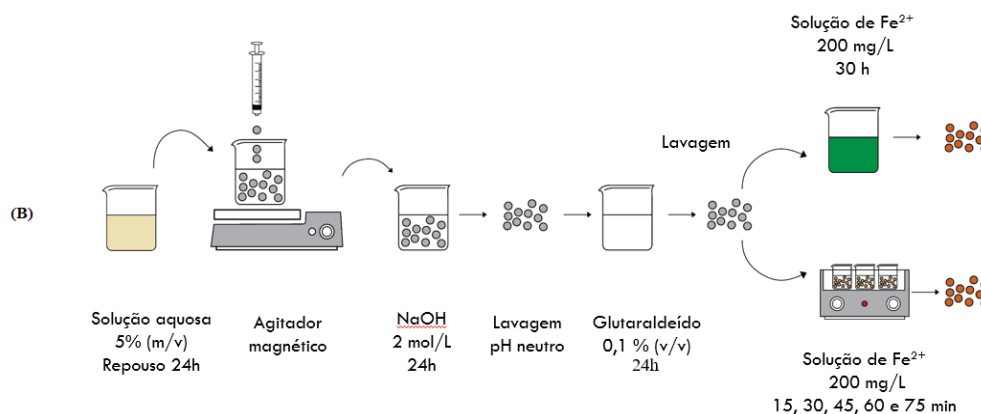
O ponto de coleta das amostras para esta pesquisa foi localizado após o decantador secundário, caracterizando o efluente final da indústria.

3.2 PREPARO DAS MATRIZES DE QUITOSANA E ALGINATO NA FORMA DE ESFERAS

A Figura 14 ilustra os processos de formação das esferas de alginato (a) e quitosana (b) e posterior sorção dos íons de ferro desenvolvidos neste trabalho e que serão explicados nos itens abaixo.

FIGURA 14 – PROCESSOS DE FORMAÇÃO E SORÇÃO DOS ÍONS DE FERRO NAS ESFERAS DE ALGINATO (A) E QUITOSANA (B)





FONTE: A autora (2018).

3.2.1 Esferas de alginato

As esferas foram produzidas a partir da adaptação de um procedimento descrito na literatura por Souza (2009). Primeiramente, preparou-se uma solução aquosa de alginato de sódio (CAS 9005-38-3, Gastronomylab) 3% (m/v) com a formação de um gel, o qual permaneceu em repouso por 24h à temperatura ambiente a fim de uma melhor solubilização. Em seguida, ele foi gotejado com o auxílio de uma bomba peristáltica em uma solução de CaCl₂ (CAS, 10035-04-8, Merck) 0,2 mol.L⁻¹, sob agitação. As esferas permaneceram em contato com a solução durante 24 horas sob refrigeração e, na sequência, foram lavadas com água destilada e armazenadas em água destilada até o momento da sorção do ferro.

Optou-se por obter primeiro esferas de alginato de cálcio e depois sorver o ferro, de acordo com os relatos da literatura (SOUZA, 2009; GOMBOLTZ E WEE, 1998). Isto porque já havia sido testado gotejar a solução aquosa de alginato de sódio (3% m/v) diretamente sobre uma solução aquosa de cloreto ferroso em diferentes concentrações, entretanto os resultados não se mostraram adequados para os fins pretendidos, principalmente em razão da fragilidade das esferas produzidas.

3.2.2 Esferas de quitosana

As esferas foram produzidas a partir da adaptação de um procedimento descrito na literatura (SOUZA, 2009) sob três etapas. Para a preparação da solução de quitosana (Polymar) foram utilizados 5 g do polímero dissolvidos em 100 mL de solução de ácido acético (CAS 64-9-7, Alphatec) 5% (m/v), formando uma solução viscosa. Ela foi deixada em repouso por 24 horas, em temperatura ambiente, buscando total solubilização.

Posteriormente, a solução foi gotejada, com auxílio de uma seringa, em uma solução de NaOH (CAS 1310-73-2, Merck) 2 mol.L⁻¹, sob agitação, permanecendo em solução por 24 horas para melhorar a estrutura esférica do material. Em seguida, foram lavadas com água destilada até atingir a neutralidade da água de lavagem.

A última etapa consistiu na reticulação das esferas, para tal, colocou-se 20 g de esferas em um béquer com 500 mL de uma solução aquosa de glutaraldeído (CAS 111-30-8, Reagen) 0,1% (v/v), deixando-as em repouso por 24 horas à temperatura ambiente. Elas foram lavadas a fim de retirar o excesso do reticulante e guardadas em água destilada sob refrigeração.

3.3 SORÇÃO DOS ÍONS DE FERRO NAS ESFERAS

3.3.1 Sorção do ferro convencional

Em um béquer foram colocados 4 g de esferas de alginato de cálcio em contato com 200 mL de solução aquosa de FeSO₄.7H₂O (CAS 10028-21-4, Reatec) a 100 mg.L⁻¹ e o pH ajustado em 3. Com vistas à otimização da metodologia descrita na literatura (Souza, 2009), as esferas permaneceram em solução por 80 h, sendo medida a concentração de ferro no sobrenadante após 40 h e ao final das 80 h. Durante todo o experimento as amostras foram mantidas sob refrigeração. Os ensaios foram realizados em triplicata.

Já para as esferas de quitosana reticulada, em um béquer foram colocados 4 g de esferas em contato com 200 mL de solução aquosa de FeSO₄.7H₂O a 200 mg.L⁻¹ com pH=3, durante 30h. Durante todo o experimento as amostras foram mantidas sob refrigeração e foi realizado em duplicata.

3.3.2 Sorção do ferro assistido por ultrassom

A utilização do banho de ultrassom foi testada a fim de reduzir o tempo de sorção do ferro nas esferas, entretanto não foi encontrado na literatura procedimento similar, assim foram necessários alguns experimentos para otimizar os estudos.

Inicialmente foram colocados 0,5 g de esferas alginato em 50 mL de FeSO₄.7H₂O a 100 mg.L⁻¹, pH 3 e submetidas ao ultrassom (Odontobrás, modelo 1440 DA, nº 3408022410, 50/60 Hz) durante 15, 30, 45, 60 e 90 min. Após ter analisado os resultados, estabeleceu-se para o

experimento 4 g de esferas de alginato de cálcio em contato com 200 mL de solução aquosa de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 3$, durante o tempo de 60 min, em triplicata.

Já para as esferas de quitosana foi seguido o mesmo procedimento, entretanto com a solução de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}=3$, nos tempos de 15, 30, 45, 60 e 75 min. Após analisados os resultados, estabeleceu-se um padrão para os experimentos: 4 g de esferas em contato com 200 mL de solução aquosa de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}=3$, durante os tempos de 15 e 75 min, em duplicata.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS MATRIZES POLIMÉRICAS

3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS)

As análises foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR, utilizando microscópio JEOL JSM – 6360 LV.

Ao MEV pode ser acoplado o sistema EDS (*Energy Dispersive System*), o qual possibilita a determinação da composição qualitativa e semi quantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos, quando na interação com um feixe eletrônico. As frequências predominantes são chamadas de frequências características porque identificam o que é o material analisado.

Com a análise de EDS é possível obter um mapa de composição química da região de interesse, no qual os raios X são distribuídos no espectro por ordem de intensidade de energia, sendo esta distribuição distinta e específica para cada elemento que compõe a amostra conforme suas frequências. Trata-se de uma técnica não destrutiva, que permite determinar quantidades relativas de até 0,3% dos elementos presentes na amostra.

As análises das amostras foram suportadas em fita de cobre, submetidas a uma tensão 15 kV e aumentos de 200 e 5000 vezes. Para todas as amostras foram realizadas análises de mapeamento químico por EDS, visando analisar a proporção da composição elementar da amostra.

3.4.2 Análise Termogravimétrica (TG)

As análises térmicas compreendem em um conjunto de técnicas que medem uma propriedade física de uma substância e ou de seus produtos de reação em função da temperatura, como por exemplo, análise termogravimétrica, térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial.

Segundo a *International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry* (ICTAC) a análise termogravimétrica é a técnica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura. Ou seja, é uma técnica termoanalítica que acompanha a variação da massa da amostra (degradação) em função da programação de temperatura. O resultado dessa análise é uma curva termogravimétrica (termograma), na qual se avalia a perda de massa (%) em função da variação da temperatura (°C).

Já a termogravimetria derivada (DTG) é uma análise matemática que calcula a derivada primeira da curva termogravimétrica em função do tempo ou da temperatura. A curva termogravimétrica derivada ou curva DTG permite visualizar com clareza as temperaturas correspondentes ao início e final do evento térmico, além da temperatura em que a velocidade de reação é máxima, representada pelo pico. Do mesmo modo, os picos agudos permitem observar claramente as reações sucessivas que, em alguns experimentos, podem não ser claramente distinguidas nas curvas TG.

As análises foram realizadas na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da UFPR, com equipamento Mettler Toledo TGA/SDTA851. A estabilidade térmica das amostras foi avaliada por termogravimetria, sob atmosfera sintética (N₂) com vazão de 50 mL.min⁻¹, empregando uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ (30°C até 900°C).

3.4.3 Difração de Raio X (DRX)

Dentre as técnicas de caracterização de materiais, a difração de raios X (DRX) é indicada na determinação das fases cristalinas presentes neles. A técnica consiste na incidência da radiação no material e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais) os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si, por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. A DRX ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação 3), a qual estabelece a

relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina) (GOBBO, 2009):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \text{ (A)} \quad \text{(Equação 3)}$$

Sendo:

n: número inteiro

λ : comprimento de onda dos raios X incidentes

d: distância interplanar

θ : ângulo de difração

As intensidades obtidas em ângulos 2θ , ilustradas por picos nos difratogramas, representam a difração do feixe incidente por um determinado conjunto de planos do cristal que possuem a mesma distância interplanar. As informações obtidas de cada pico são a intensidade, a posição angular (2θ) ou distância interplanar e o perfil. Cada composto cristalino apresenta um padrão difratométrico característico, permitindo a sua identificação (GOBBO, 2009).

As análises foram realizadas no Departamento de Física da UFPR, Laboratório de Difractometria e Espalhamento de Raio X, com equipamento Shimadzu XRD-6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). As amostras foram preparadas a partir da amostra sólida e acondicionadas em porta amostra de vidro. Os difratogramas de raios-X foram obtidos nas seguintes condições de trabalho: voltagem 40 kV, corrente 20 mA, velocidade de varredura de $0,20 \text{ min}^{-1}$ e estepe de 3 segundos.

3.5 PROCESSO FOTO-FENTON COM FOTOCALISADOR IMOBILIZADO

Os experimentos foram realizados em um reator de bancada de 300 mL de capacidade, com refrigeração por meio de água de rede e sistema de agitação magnética, envolto por um compartimento fechado de madeira com o interior pintado de preto fosco (Figura 15).

FIGURA 15 – REATOR FOTOQUÍMICO DE BANCADA



FONTE: A autora (2018).

Os processos foto-Fenton foram assistidos por radiação artificial proveniente de uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W, envolta por um bulbo de quartzo inserido na solução. Para todos os ensaios, as condições experimentais foram previamente otimizadas. Foi utilizado 250 mL de solução, seja de corante ou de efluente, conforme descrito nos tópicos abaixo.

3.5.1 Estudo de adsorção do corante azul de metileno nas esferas

Em um béquer foram adicionados 250 mL da solução de corante azul de metileno (50 mg.L^{-1}) e 2g de esferas, permanecendo sob agitação magnética constante durante 1 hora no escuro. Alíquotas da solução foram retiradas a cada 10 min, sendo avaliada a possibilidade de descoloração.

3.5.2 Planejamento experimental e análise estatística

As condições experimentais otimizadas para a porcentagem de descoloração do corante azul de metileno (CAS 122965-43-9, Alphatec) foram obtidas pela metodologia de superfície de resposta combinada com o planejamento experimental Box Behnken de três níveis. As variáveis estudadas foram: pH, concentração de H_2O_2 (CAS 7722-84-1, Alphatec) e massa de esferas com ferro imobilizado, com duração de 5 min cada experimento (Tabela 1).

TABELA 1 - PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL BOX BEHNKEN

| Variáveis | Código | Níveis | | |
|---|--------|--------|-----|-----|
| | | -1 | 0 | +1 |
| pH | A | 3 | 5 | 7 |
| Massa (g) | B | 1 | 1,5 | 2 |
| C H ₂ O ₂ (mg.L ⁻¹) | C | 200 | 300 | 400 |

FONTE: A autora (2018).

A taxa de descoloração foi calculada conforme Equação 4, onde C e C₀ referem-se à coloração inicial e final do corante, respectivamente.

$$\text{Descoloração (\%)} = (1 - C/C_0) * 100 \quad (\text{Equação 4})$$

A metodologia de resposta de superfície é um conjunto de técnicas avançadas de planejamento de experimentos que ajudam a compreender a interação entre os fatores e otimizar a resposta. A diferença entre uma equação de superfície de resposta e a equação para um experimento fatorial é a adição dos termos quadráticos que permite modelar a curvatura na resposta, o que as tornam úteis, por exemplo, para modelar a forma como as mudanças nas variáveis afetam uma resposta de interesse. Existem dois tipos principais de experimentos de superfície de resposta, os experimentos centrais compostos, os quais podem ajustar um modelo quadrático completo; e os experimentos de Box-Behnken geralmente possuem menos pontos do que experimentos centrais compostos e, por isso, sua execução é menos dispendiosa com o mesmo número de fatores. Além disso, os experimentos de Box-Behnken possuem 3 níveis por fator, ao contrário dos centrais compostos que podem ter até 5 e nunca contêm corridas onde todos os fatores possuem valores extremos bem como todos os valores inferiores (MASOMBOON et al., 2010; TORRADES e GARCÍA-MONTAÑO, 2014; RAD et al., 2015; RODRÍGUEZ-CHUECA et al., 2016; DÍEZ et al., 2016; GILPAVAS, DOBROSZ-GÓMEZ e GÓMEZ-GARCÍA, 2017; NEVES, 2017).

Na literatura é possível encontrar trabalhos que usam a metodologia de superfície de resposta combinada com o planejamento experimental Box Behnken para desenvolver condições ótimas de tratamento foto-Fenton em substâncias sintéticas e águas residuárias industriais (MASOMBOON et al., 2010; TORRADES e GARCÍA-MONTAÑO, 2014; RAD et al., 2015; RODRÍGUEZ-CHUECA et al., 2016; DÍEZ et al., 2016; GILPAVAS, DOBROSZ-

GÓMEZ e GÓMEZ-GARCÍA, 2017). A justificativa é unânime, a vantagem se baseia na redução do número de ensaios em comparação aos modelos fatorial completos, além de permitir o desenvolvimento de modelos matemáticos para a avaliação de significância estatística de cada variável e suas interações. A cinética foi avaliada após a determinação das condições ideais de reação para a maior eficiência de descoloração.

3.5.3 Estudo cinético de descoloração com corante azul de metileno

Geralmente os processos de degradação fotocatalíticos seguem uma cinética de pseudo primeira ordem, ou seja, a relação entre $\ln (C/C_0)$ e tempo é aproximadamente linear (DALPONTE, 2015; FARZANA e MEENAKSHI, 2014; IGLESIAS et al., 2014; SOUZA, 2009; TAMBOSI, 2005). Portanto, a taxa de reação (constante k) pode ser calculada de acordo com a equação descrita abaixo:

$$C = C_0 e^{-k t} \quad (\text{Equação 5})$$

Com a concentração inicial $C = C_0$ para $t = 0$, tem-se a equação que representa a evolução temporal da concentração de corante:

$$\ln (C/C_0) = - k t \quad (\text{Equação 6})$$

Sendo:

C e C_0 : concentração inicial e final do corante, respectivamente

k : constante de velocidade de pseudo primeira ordem

t : tempo de tratamento

A cinética foi avaliada após a determinação das condições ideais de reação para maior eficiência de descoloração. Alíquotas foram retiradas a cada 1 min durante o total de 6 min de tratamento e submetidas à análise de cor por espectroscopia UV-Vis; além da verificação de H_2O_2 residual.

A investigação cinética foi realizada visando avaliar as constantes de velocidade pela ordem da reação, sendo que sua importância está em determinar a velocidade de degradação da cor – fator fundamental para o dimensionamento de um reator para um sistema piloto de tratamento.

Além da constante cinética foi possível calcular o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) para cada experimento, o qual expressa o tempo necessário para que a coloração reduza para a metade do seu valor inicial. Tendo em vista que o processo estudado é de pseudo primeira ordem, pode-se considerar a Equação 7 para este cálculo.

$$t_{1/2} = \ln 2 / k \quad (\text{Equação 7})$$

3.5.4 Estudo da degradação com efluente papelero

O estudo da degradação com efluente papelero industrial foi realizado após a determinação das condições ideais de reação, bem como após a avaliação da cinética de descoloração. O tratamento durou 100 min, tendo alíquotas retiradas nos tempos 5, 10, 20, 40, 60, 80 e 100 min, e, posteriormente submetidas ao controle analítico para verificação das eficiências dos seguintes parâmetros: cor aparente, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), ferro total, peróxido de hidrogênio (H_2O_2) residual, pH, sólidos totais em suspensão (STS), toxicidade crônica e turbidez. Todas as análises seguiram padrões reconhecidos e padronizados, conforme descrito no Quadro 4.

QUADRO 4 - CONTROLE ANALÍTICO

| Parâmetro | Método |
|--------------------|----------------------------------|
| Cor aparente | Standard Methods 2120C |
| DBO | Standard Methods 5210B |
| DQO | Standard Methods 5220D |
| Fe total | Standard Methods 3500 |
| H_2O_2 Residual | Oliveira, Nogueira & Neto (2001) |
| pH | Standard Methods 4500 - H^+ B |
| STS | Standard Methods 2540D |
| Toxicidade crônica | 8504200, USEPA 1996 |
| Turbidez | Standard Methods 2130B |

FONTE: Adaptado de Apha (2012).

Além dos parâmetros citados na tabela, o acompanhamento do perfil espectrofotométrico das amostras foi realizado em espectrofotômetro UV-Vis (HACH modelo 6000), na região compreendida entre 200 e 700 nm. Todas as medidas foram realizadas em

cubetas de quartzo com 1 cm de caminho ótico. Com o resultado foi possível verificar a redução de área espectral ao longo do tratamento, auxiliando na definição do seu tempo ótimo. Essa análise foi realizada no laboratório de Qualidade da Água da Universidade Estadual do Centro-Oeste.

Já a toxicidade crônica do efluente foi avaliada em triplicata, antes e após o tratamento utilizando sementes de *Raphanus sativus* (rabanete). A metodologia é baseada na germinação e no crescimento da raiz que podem apresentar sensibilidade aos diferentes compostos e em diferentes níveis. Sob placas de Petri foram colocados papéis-filtro, 10 mL de amostra ou água destilada (controle), e em cada uma das placas foram distribuídas 10 sementes. Posteriormente, as placas foram cobertas com papel filme e colocadas em uma incubadora à temperatura constante de 20°C por 5 dias.

3.5.5 Estudo de potencial de reutilização das esferas

A partir dos melhores resultados obtidos na otimização do processo foto-Fenton foram realizados testes cíclicos para avaliar a estabilidade e o potencial de reutilização do catalisador imobilizado no tratamento do efluente papeleiro.

As esferas foram colocadas no reator fotoquímico para tratar 250 mL de efluente e, ao final do processo, foram recuperadas por filtração simples, lavadas e recolocadas no reator para um novo ciclo de tratamento.

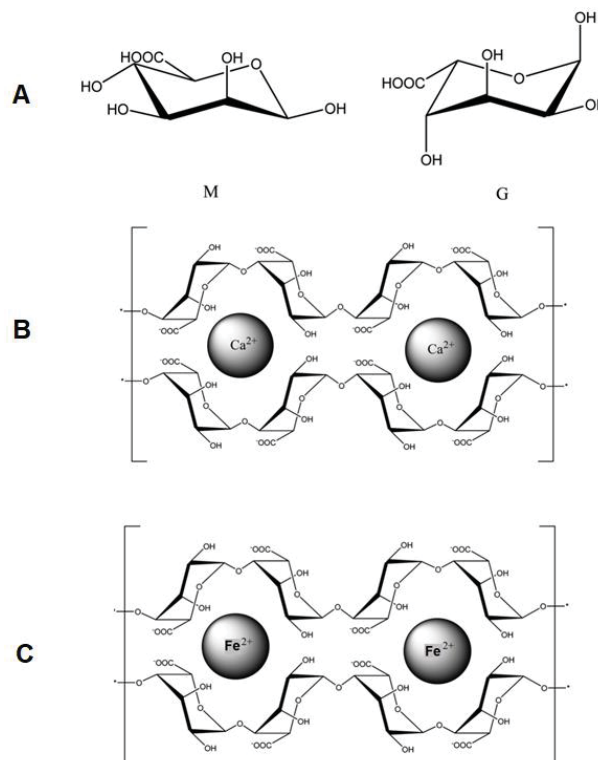
4 RESULTADOS

4.1 ESTUDOS COM O CATALISADOR DE ALGINATO DE CÁLCIO/FERRO (ALG/Fe)

4.1.1 Preparação das esferas Alg/Fe

A técnica escolhida para formação das esferas foi a gelificação iônica, devido à simplicidade operacional e praticidade do método. Quando gotejada a solução aquosa de alginato de sódio em uma solução de cloreto de cálcio ocorre a formação de esferas de alginato de cálcio. Isso porque o alginato é um biopolímero de cadeia linear que contém sódio, que é monovalente. Quando o alginato entra em contato com a solução de Ca^{2+} que é bivalente, há a troca de sódio por cálcio, propiciando um “fechamento” dessa cadeia que até então era linear, formando as esferas. Posteriormente, as esferas foram colocadas em uma solução aquosa contendo Fe^{2+} a fim de que houvesse a sorção do ferro, imobilizando-o na troca com o cálcio por meio de um processo de troca iônica (BONINE et al., 2014). Estes processos estão ilustrados na Figura 16.

FIGURA 16 - (A) CADEIA DE ALGINATO; (B) ESFERAS DE ALGINATO DE CÁLCIO E (C) ESFERAS DE ALGINATO DE Fe^{2+}



FONTE: Adaptado de AGÜERO et al. (2017).

4.1.1.1 Sorção do ferro convencional Alg/Fe

As esferas foram mantidas em contato com a solução durante 80h, sob refrigeração, sendo monitorada a concentração de ferro em 40h e ao final do tempo. Os resultados estão apresentados na Tabela 2.

TABELA 2 - CONCENTRAÇÃO DE FERRO NO SOBRENADANTE ALG/Fe

| Tempo (h) | 0 | 40 | 80 |
|------------------------------------|-----|------|------|
| Concentração (mg.L ⁻¹) | 100 | 65,6 | 65,9 |

FONTE: A autora (2018).

A partir dos valores de concentração de ferro em solução foi possível determinar a capacidade de adsorção das esferas de alginato, de acordo com a Equação 8.

$$q_e = [(C_0 - C_{eq}) \times V]/m \quad (\text{Equação 8})$$

Sendo:

q_e : quantidade de íons ferro sorvido (mg.g⁻¹)

C_0 : concentração inicial de ferro (mg.L⁻¹)

C_{eq} : concentração de ferro em equilíbrio (mg.L⁻¹)

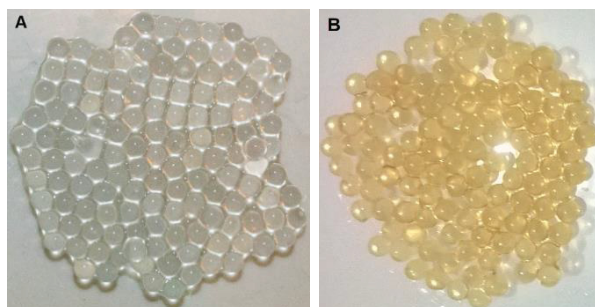
V : volume da solução de íons Fe²⁺ utilizada (L)

m : massa de esferas de polímero utilizada no processo de sorção (g)

Foi possível verificar que a partir de 40h não houve mais sorção do ferro ($q_e = 0,85$ mg.g⁻¹), ou seja, observou-se uma possibilidade de otimizar a metodologia indicada na literatura, reduzindo o tempo de contato das esferas com a solução. Após este tempo as esferas permaneceram rígidas, sem nenhuma alteração visual considerável.

Assim, a sorção do ferro foi realizada novamente em triplicata, porém padronizando a adição de 4 g de esferas em contato com 200 mL de solução aquosa de FeSO₄.7H₂O a 100 mg.L⁻¹, durante os tempo de 40h e 80h. A Figura 17 mostra o aspecto das esferas formadas.

FIGURA 17 – (A) ESFERAS DE ALGINATO DE CÁLCIO; (B) ESFERAS DE ALGINATO DE FERRO

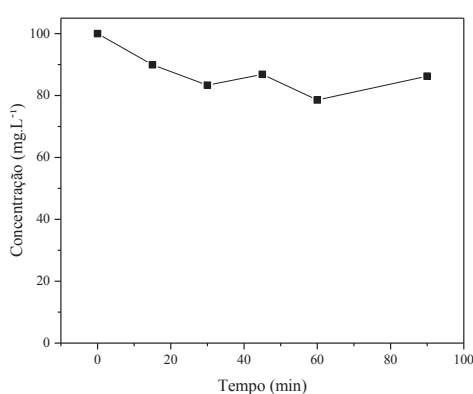


FONTE: A autora (2018).

4.1.1.2 Sorção do ferro assistido por ultrassom nas esferas de alginato/ferro/ ultrassom (Alg/Fe/US)

A fim de reduzir o tempo de sorção do ferro nas esferas de alginato foi testada a utilização do banho ultrassom. Como não foram encontrados na literatura estudos similares ao que está sendo proposto, alguns experimentos foram necessários a fim de otimizar a utilização do ultrassom no processo de sorção do ferro. Inicialmente foram colocados 0,5 g de esferas em 50 mL de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 3$ e submetidas ao ultrassom durante 15, 30, 45, 60 e 90 min. No Gráfico 1 estão os resultados da concentração de ferro ao final dos tempos.

GRÁFICO 1 - CONCENTRAÇÃO DE FERRO NO SOBRENADANTE ALG/Fe/US



FONTE: A autora (2018).

A ideia inicial era que o tempo fosse até 75 min, todavia, visualmente as esferas não pareciam estar sorvendo ferro, então como o objetivo era testar o tempo, optou-se por manter o ensaio de sorção até 90 min. Não foi identificado uma explicação no momento para tal

comportamento, visto que a integridade das esferas não estava alterada visualmente. Com a análise da concentração de ferro foi possível verificar que até 60 min ($q_e = 2,15 \text{ mg.g}^{-1}$) a sorção foi gradual, no entanto o mesmo comportamento não se manteve até os 90 min ($q_e = 1,38 \text{ mg.g}^{-1}$). Portanto, foi padronizado para todos os experimentos a massa de 4 g de esferas de alginato de cálcio em um volume de 200 mL de solução aquosa de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a 100 mg.L^{-1} , $\text{pH} = 3$, durante o tempo de 60 min. O experimento foi realizado em triplicata.

4.1.1.3 Comparação entre os métodos de sorção de ferro para alginato

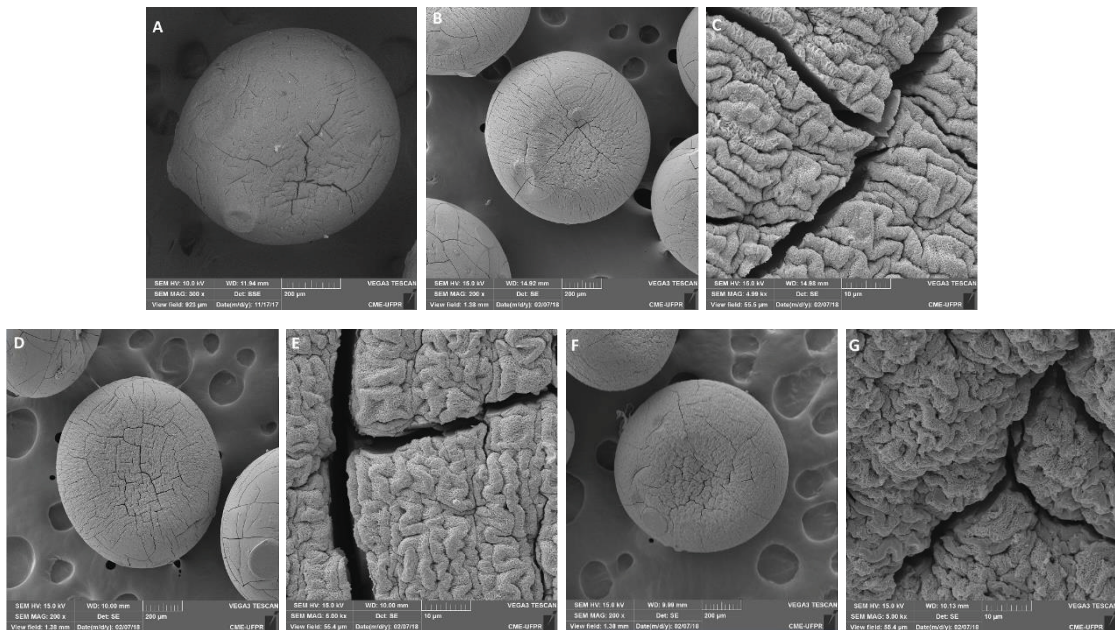
Com os experimentos preliminares foi possível observar que o método convencional sorveu mais ferro do que o assistido por ultrassom, sendo 34,4% e 21,45% para os melhores resultados, respectivamente. Entretanto, para que se pudesse ter uma comparação real entre os métodos, as melhores condições (Alg/Fe 40h e 80h, Alg/Fe/US 60 min) foram realizadas em triplicata, sob condições padronizadas (4 g de esferas em 200 mL de solução de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a 100 mg.L^{-1} , $\text{pH} = 3$) e os resultados foram avaliados de acordo com as análises de caracterização descritas a seguir.

4.1.2 Caracterização do catalisador

4.1.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura é utilizado para análise de superfície, ou seja, revela especialmente a análise morfológica da amostra, determinando tamanho, forma e distribuição das partículas. Assim, a morfologia das esferas de alginato de cálcio e com ferro imobilizado foram avaliadas e as micrografias estão apresentadas pela Figura 18.

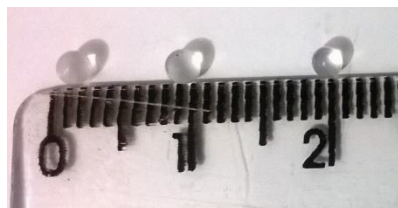
FIGURA 18 – MICROGRAFIAS DAS ESFERAS DE ALGINATO DE CÁLCIO COM AUMENTO DE 300X (A), ALG/FE 40H COM AUMENTO DE 200X (B) E 5000X (C), ALG/FE 80H COM AUMENTO DE 200X (D) E 5000X (E), ALG/FE/US 60 MIN COM AUMENTO DE 200 (F) E 5000X (G)



FONTE: A autora (2018).

As esferas de alginato de cálcio puro e de alginato de cálcio com ferro imobilizado apresentaram semelhança quanto à forma e tamanho, diâmetro médio de 2 mm (Figura 19), com rachaduras possivelmente ocorridas durante o procedimento de secagem, não apresentou significativas diferenças após a sorção do ferro. Já no aumento de 5000 vezes foi possível observar um enrugamento superficial sugestionado pela sorção do ferro, conforme também apresentado por Souza (2009), o que sugere a princípio, a ocorrência de mudanças estruturais associadas a esta etapa. Cabe ressaltar que não foi observado diferença morfológica independente da técnica de sorção do ferro, seja convencional ou assistido por banho de ultrassom.

FIGURA 19 - TAMANHO DAS ESFERAS DE ALGINATO



FONTE: A autora (2018).

Rosales et al. (2012) encontraram resultados similares aos expostos, sendo que as partículas de alginato com ferro exibiram forma esférica e com diâmetro médio de 2 μ m. Nas micrografias do MEV com aumento de 1600 x, as esferas são demonstradas, originadas da estrutura de “caixa de ovo” formada pelas ligações cruzadas iônicas entre o alginato e o cloreto de cálcio.

4.1.2.2 Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS)

Como o alginato foi adquirido comercialmente e ele é utilizado para uma série de aplicações, foi prudente avaliar qual a sua composição antes e após a sorção do ferro. Portanto, as análises de EDS foram realizadas em triplicata e abrangendo a área total das amostras, visando identificar todos os elementos químicos presentes.

TABELA 3 – MÉDIAS DAS DISTRIBUIÇÕES ELEMENTARES REALIZADAS NAS AMOSTRAS DE ALGINATO (% DE MASSA)

| Elementos | Alg/Fe 40h | Alg/Fe 80h | Alg/Fe/US 60 min |
|-----------|------------------|------------------|------------------|
| C | 39,28 \pm 0,35 | 38,99 \pm 0,33 | 38,04 \pm 0,41 |
| O | 50,41 \pm 1,52 | 52,07 \pm 0,67 | 51,53 \pm 0,90 |
| Al | 0,47 \pm 0,17 | 0,22 \pm 0,09 | 0,22 \pm 0,04 |
| Si | 0,16 \pm 0,03 | 0,00 \pm 0 | 0,03 \pm 0,05 |
| Ca | 5,58 \pm 0,91 | 5,07 \pm 0,65 | 5,79 \pm 0,64 |
| Fe | 4,00 \pm 0,49 | 3,59 \pm 0,49 | 4,38 \pm 0,85 |

FONTE: A autora (2018).

Os resultados demonstraram a predominância da matriz orgânica mesmo após a sorção do ferro, cerca de 89% representada pelos elementos carbono (C) e oxigênio (O). Já o alumínio (Al) e o silício (Si) são encontrados em menores concentrações, provavelmente provenientes da própria origem do alginato. Já o cálcio (Ca) e o cloro (Cl) são originários do processo de esferificação, o qual ocorre pela precipitação da solução de alginato na solução de cloreto de cálcio.

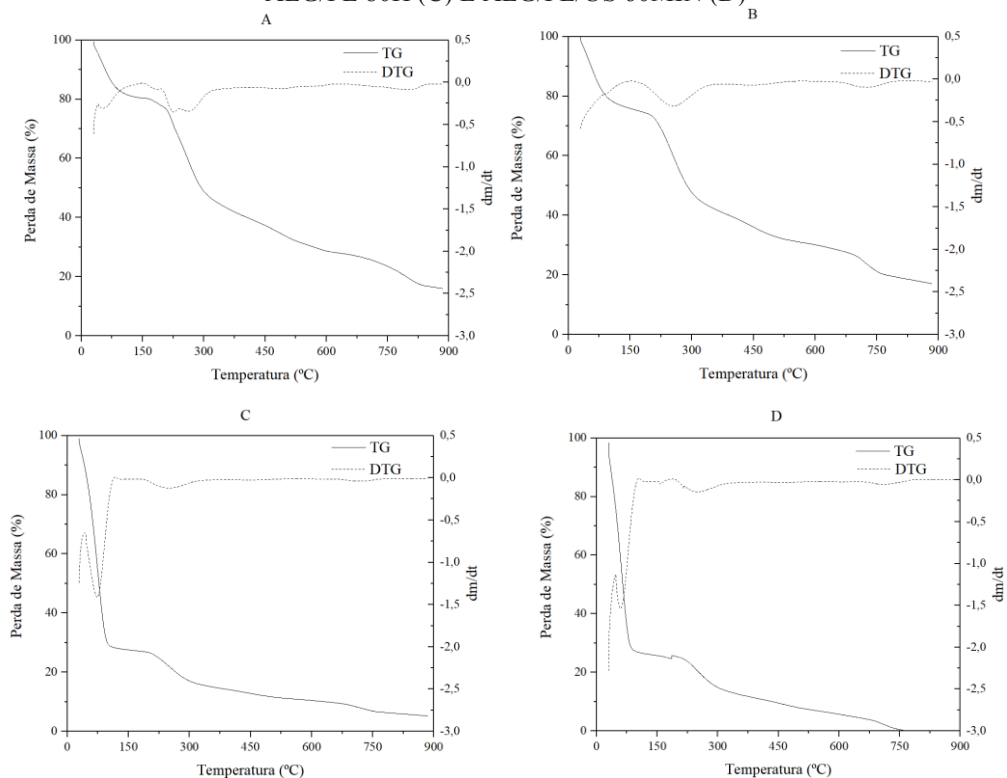
Como o experimento foi realizado em triplicata, faz-se necessário uma avaliação das médias para verificação de qual catalisador sorveu ferro de forma mais eficiente. Deste modo, na Tabela 3 se pode observar que não houve diferença estatística entre as amostras de Alg/Fe 40h, 80h e 60 min (ultrassom) quanto a concentração de ferro. Entretanto, cabe ressaltar que com a utilização do banho de ultrassom houve uma redução de 98,8% do tempo para a sorção

da mesma quantidade de ferro e, ainda, sem que houvesse alterações na estrutura morfológica das esferas.

4.1.2.3 Análise Termogravimétrica (TG)

Os termogramas obtidos para as amostras de alginato de cálcio, Alg/Fe 40h, Alg/Fe 80h e Alg/Fe/US 60 min apresentaram três estágios definidos de perda de massa (Figura 20). O primeiro estágio está relacionado com a perda de água (desidratação) ocorrendo até 100°C; enquanto o segundo é referente à decomposição inicial do material biopolimérico (perda de massa) por volta de 200°C; e o terceiro inicia-se em torno de 250°C com a degradação de estruturas mais complexas. Esses dados corroboram com os apresentados na literatura (DALPONTE et al., 2016; SOUZA, 2009; SOARES et al., 2004), uma vez que quando o alginato é aquecido, diversas estruturas complexas de fragmentos intermediários podem se formar e, acima de 600°C, óxidos metálicos podem ser formados, os quais se decompõem em temperaturas mais elevadas.

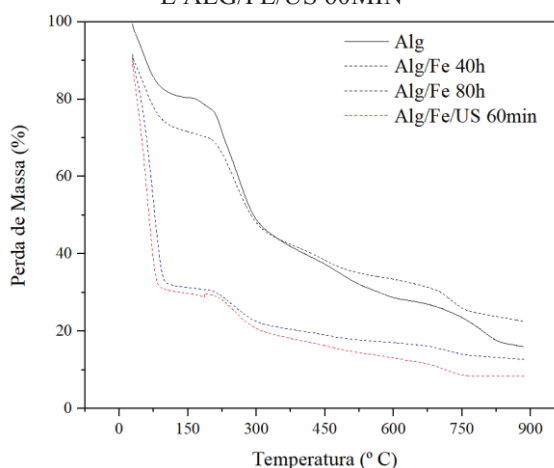
FIGURA 20 - TERMOGRAMAS DAS ESFERAS DE ALGINATO DE CÁLCIO (A), ALG/FE 40H (B), ALG/FE 80H (C) E ALG/FE/US 60MIN (D)



FONTE: A autora (2018).

Com objetivo de melhorar a visualização e comparação da estabilidade térmica entre as amostras, os termogramas foram colocados sobrepostos (Figura 21). Pode-se observar que todas as esferas apresentam o mesmo comportamento dos três estágios térmicos, embora a Alg/Fe 80h e Alg/Fe/US 60 min tenham apresentado maior instabilidade até os 100°C, perdendo cerca de 70% de sua massa total.

FIGURA 21 – TERMOGRAMAS DAS ESFERAS DE ALGINATO DE CÁLCIO, ALG/FE 40H, ALG/FE 80H E ALG/FE/US 60MIN



FONTE: A autora (2018).

Souza (2009) observou em seus estudos que o alginato de ferro reteve menos água, por isso ela volatilizou com mais facilidade. Além disso, o polímero com o ferro mostrou-se mais estável termicamente, com uma menor porcentagem de perda de massa em 250°C e uma perda de massa mais significativa na temperatura superior (350°C). Segundo Souza (2009), esse comportamento pode significar que um material diferenciado foi obtido, considerando a alteração no comportamento térmico do material.

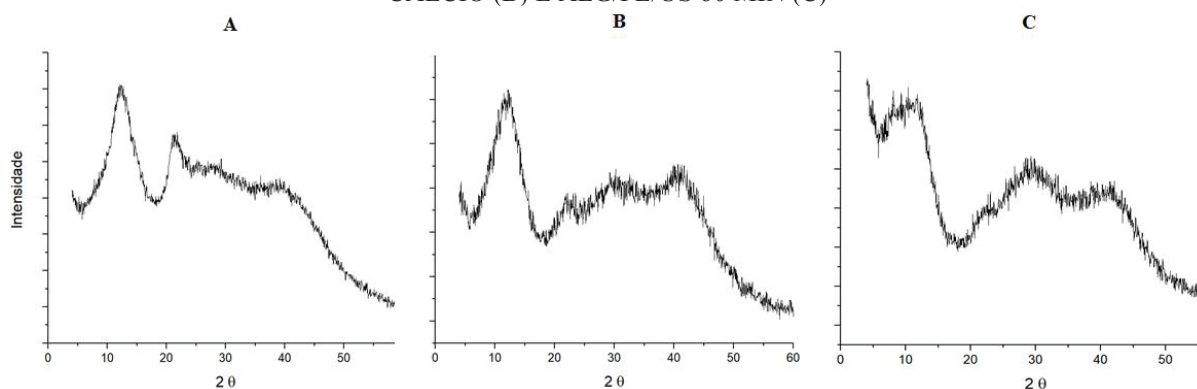
4.1.2.4 Difração de Raio X (DRX)

O objetivo da análise de DRX nos materiais com base na matriz de alginato foi avaliar qualitativamente a cristalinidade das esferas antes e após a inclusão do cálcio e, posteriormente, a inclusão do ferro. Optou-se assim por avaliar a esfera Alg/Fe/US 60 min que, embora não tenha diferença na concentração de ferro com as demais, apresentou redução significativa de tempo e pôde ser comparada com o resultado de estudos que utilizam a sorção do ferro apenas em solução.

Os difratogramas revelaram que o derivado de sódio possui uma organização próxima ao do cálcio, contudo diferenciada das cadeias de ferro (Figura 22), ou seja, o processo de formação das esferas e a troca entre os íons promoveram a alteração na organização da cadeia do polímero.

Souza (2009) apresentou uma organização diferenciada das cadeias do alginato de sódio quando comparado ao de cálcio e ao de ferro, porém a conclusão foi similar a este trabalho. É possível que os processos de formação e sorção do ferro ocasionaram alteração na organização polimérica.

FIGURA 22 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS – X DO ALGINATO DE SÓDIO (A), ALGINATO DE CÁLCIO (B) E ALG/FE/US 60 MIN (C)

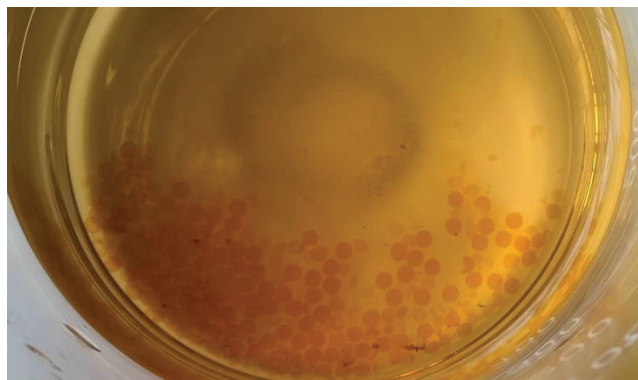


FONTE: A autora (2018).

4.1.3 Estudo cinético de descoloração e de degradação com efluente papelero

De acordo com os resultados dos estudos de caracterização das esferas, optou-se por avaliar as esferas Alg/Fe/US 60min no processo oxidativo avançado tipo foto-Fenton. Isso porque, embora não tenha apresentado diferença na concentração de ferro com as demais, houve redução significativa de tempo e pôde ser comparada com o resultado de estudos que utilizam a sorção apenas em solução de ferro. No entanto, durante os estudos preliminares com o efluente papelero, foi possível verificar que as esferas de alginato não resistiram as condições do tratamento, degradando-se e liberando partículas de esfera para a solução, conforme Figura 23.

FIGURA 23 – ESFERAS DE ALGINATO APÓS 30 MIN DE TRATAMENTO PELO PROCESSO FOTO-FENTON



FONTE: A autora (2018).

Souza (2009) reportou um comportamento similar e que pode estar associado à decomposição do polímero a partir de 180 min de reação, utilizando-se uma mistura de quatro corantes reativos (azul 19, preto 5, laranja 16 e amarelo brilhante 3G-P), com processo foto-Fenton aplicado sob as condições de 250 mL de volume, 1g de massa de, pH=3 e concentração de 100 mg.L^{-1} de H_2O_2 . A decomposição da matriz de alginato pode ser evidenciada no monitoramento do teor de carbono orgânico total e no perfil espectrofotométrico em 300 nm. Isso porque o alginato pode ser despolimerizado por ação da radiação ultravioleta, diminuindo em até 60% a massa molar média e provocando, conseqüentemente, a liberação de oligossacarídeos.

4.2 ESTUDOS COM O CATALISADOR DE QUITOSANA/FERRO (Q/Fe)

4.2.1 Preparação do catalisador Q/Fe

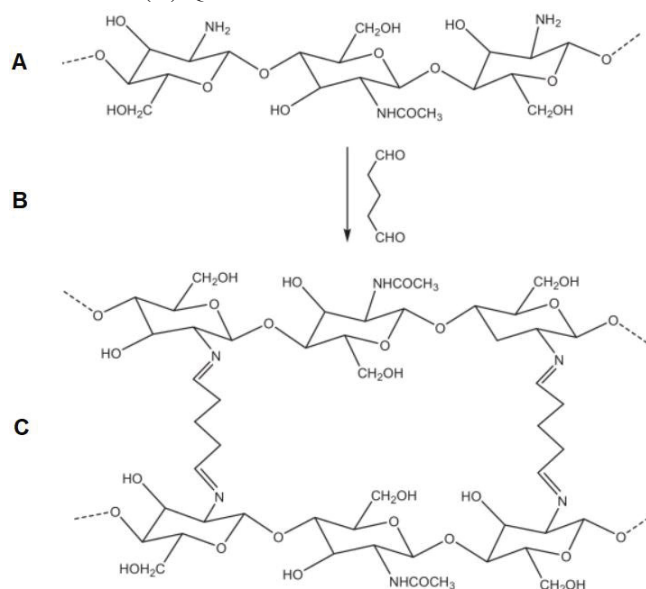
A quitosana é insolúvel em água, porém é solúvel na presença de ácidos orgânicos como ácido acético e fórmico, produzindo uma solução viscosa. A técnica escolhida para formação das esferas foi a gelificação iônica, devido a simplicidade operacional e praticidade do método.

A solução viscosa de quitosana foi gotejada em uma solução de NaOH, todavia ainda permaneceram bastante gelatinosas, o que impossibilitaria o uso delas no processo de tratamento. Por isso, as esferas foram submetidas a uma reação chamada de reticulação, utilizando o glutaraldeído como agente reticulante. Este processo visa modificar determinadas

propriedades como, estabilidade química e térmica, rigidez estrutural, permeabilidade e resistência à degradação química e biológica.

Tais modificações ocorrem porque a quitosana ao ser submetida a um reagente que possui dois ou mais grupos funcionais reativos carbonílicos (grupos aldeído) pode formar ligações entre os grupos amino do polímero e aldeído do reagente, formando o polímero reticulado de estrutura tridimensional (Figura 24). Assim, as esferas resultantes tornam-se insolúveis, as ligações covalentes entre os grupos amino e OH, e os grupos aldeído terminais do agente reticulante são irreversíveis e resistentes a valores de pH extremos, fatores de grande importância para a aplicabilidade proposta (FÁVERE, 1994).

FIGURA 24 – LIGAÇÕES ENTRE (A) QUITOSANA E (B) GLUTARALDEÍDO PARA FORMAÇÃO DA (C) QUITOSANA RETICULADA



FONTE: Adaptado de ALMEIDA (2011).

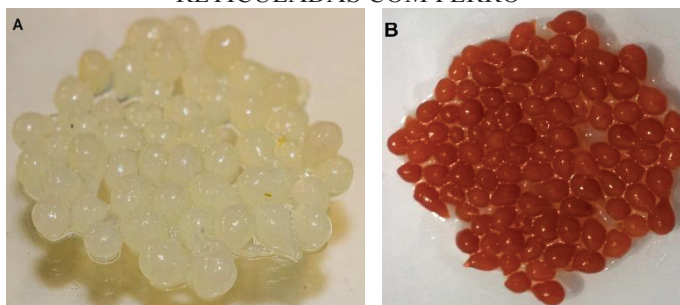
4.2.1.1 Sorção do ferro convencional Q/Fe

Durante todo o experimento, as amostras foram mantidas sob refrigeração e a concentração de ferro do sobrenadante foi quantificado ao final do experimento, apresentando concentração de $104,7 \text{ mg.L}^{-1}$ e capacidade de adsorção de ferro (Equação 8) de $2,38 \text{ mg.g}^{-1}$.

A fim de que houvesse uma padronização dos testes para comparação dos resultados obtidos, os experimentos foram repetidos nas condições de 4 g de esferas de quitosana reticulada em contato com 200 mL de solução aquosa de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a 200 mg.L^{-1} , $\text{pH}=3$, durante 30h. Ao longo do processo as amostras foram mantidas sob refrigeração e o

experimento foi realizado em duplicata. Na Figura 25 é possível visualizar o aspecto das esferas de quitosana reticuladas e com sorção do ferro.

FIGURA 25 - (A) ESFERAS DE QUITOSANA RETICULADA; (B) ESFERAS DE QUITOSANA RETICULADAS COM FERRO

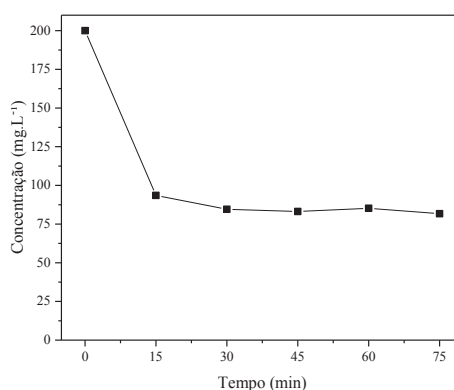


FONTE: A autora (2018).

4.2.1.2 Sorção do ferro assistido por ultrassom nas esferas de quitosana/ferro/ ultrassom (Q/Fe/US)

Com o intuito de reduzir o tempo de sorção do ferro nas esferas de quitosana foi testada a utilização do banho ultrassom, entretanto como não foi encontrado na literatura algo similar ao que foi proposto, alguns experimentos foram necessários para otimizar os estudos. Inicialmente foram colocados 0,5 g de esferas em um em 50 mL de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 3$ e submetidas ao ultrassom durante 15, 30, 45, 60 e 75 min. No Gráfico 2 estão apresentados os resultados da concentração de ferro no decorrer do tempo.

GRÁFICO 2 - CONCENTRAÇÃO DE FERRO NO SOBRENADANTE Q/Fe/US



FONTE: A autora (2018).

É possível observar que nos primeiros 15 min há sorção de 53% do ferro disponível ($q_e = 10,65 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), e que até os 75 min finais ($q_e = 11,83 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) é sorvido apenas mais 6% ($11,85 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Deste modo, cabe o questionamento compensaria manter as esferas por mais 60 min no banho para um acréscimo que pode não ser significativo.

Portanto, estabeleceu-se que a sorção do ferro seria refeita em duplicata, com as condições padronizadas, conforme os experimentos descritos com os catalisadores de alginato: 4 g de esferas em contato com 200 mL de solução aquosa de $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=3$, durante os tempos de 15 e 75 min.

4.2.1.3 Comparação entre os métodos de sorção de ferro para quitosana

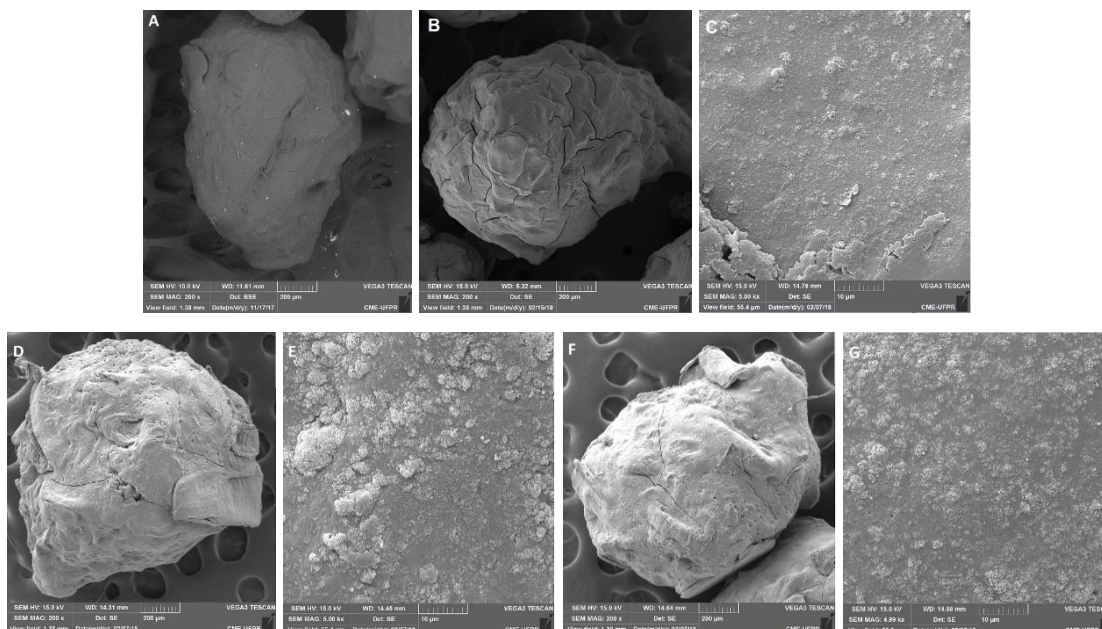
Com os experimentos preliminares foi possível observar que o método assistido por ultrassom sorveu mais ferro do que o convencional, sendo 59,15% e 47,65% para os melhores resultados, respectivamente. Entretanto, para que se pudesse ter uma comparação real entre os métodos e com o próprio catalisador de alginato, as melhores condições (Q/Fe 30h, Q/Fe/US 15 e 75 min) foram repetidas em duplicata, sob condições padronizadas (4 g de esferas em 200 mL de solução de $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 3$) e os resultados foram avaliados de acordo com as análises de caracterização descritas a seguir.

4.2.2 Caracterização do catalisador

4.2.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Assim como relatado no MEV para as esferas de alginato, o objetivo da análise foi avaliar a morfologia das esferas de quitosana reticulada e com ferro imobilizado, observado tamanho, forma e distribuição das partículas. Portanto, na Figura 26 estão apresentadas as micrografias.

FIGURA 26 – MICROGRAFIAS DAS ESFERAS DE QUITOSANA RETICULADA COM AUMENTO DE 200X (A), ESFERAS Q/FE 30H COM AUMENTO DE 200X (B) E 5000X (C), ESFERAS Q/FE/US 15 MIN COM AUMENTO DE 200X (D) E 5000X (E), ESFERAS Q/FE/US 75 MIN COM AUMENTO DE 200X (F) E 5000X (G)



FONTE: A autora (2018).

A avaliação microscópica revelou que as esferas de quitosana apresentaram tamanho médio de 3 mm (Figura 27) e um formato bastante irregular, principalmente se comparado às esferas de alginato. Esse resultado é o oposto ao encontrado por Souza (2009), que obteve as esferas de quitosana em formato esférico e de melhor regularidade, em termos de tamanho, quando comparadas com as esferas de alginato. Essa divergência pode ter ocorrido de acordo com o processo de gotejamento e/ou concentração de ferro sorvido, visto que neste trabalho foi manual, com auxílio de uma seringa, enquanto Souza (2009) foi com uma bomba peristáltica.

Almeida (2011) avaliou o tratamento por absorção-fotodegradação do efluente têxtil utilizando esferas de TiO_2 -quitosana. Para a caracterização, fez-se uso do MEV obtendo aspecto levemente enrugado na superfície, assim como neste trabalho. Em contrapartida, o formato apresentou-se mais esférico e uniforme possivelmente devido ao uso de uma bomba peristáltica para gotejamento e formação das esferas.

Çınar et al. (2017) também encontraram resultados quanto a alterações morfológicas na superfície devido à sorção do corante reativo preto 5 (*Reactive Black - RB5*) em uma nanoesferas de quitosana, sendo que a formação dela foi manual com uma seringa.

Já Rezgui et al. (2018), que avaliaram a remoção de inseticida com esferas de quitosana e magnetita, concluíram que a morfologia da superfície das esferas é alterada de acordo com a

concentração de ferro. Quando em altas concentrações (≥ 10 mmol de ferro / 1 g de esferas), as esferas têm uma forma esférica com uma superfície lisa, enquanto para baixa concentração de ferro (= 5 mmol de ferro / 1 g de esfera), ela perde a forma esférica obtendo uma superfície irregular.

Não se observaram rachaduras significativas e nem enrugamento superficial como haviam sido identificadas para o alginato no aumento de 5000 x. Entretanto, da mesma forma, a morfologia superficial irregular indica a presença de um material diferenciado que sugerem ser aglomerados de ferro, os quais foram analisados e quantificados na sequência pela análise de espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS). Cabe ressaltar que, da mesma forma que para as esferas de alginato, não foi observado diferença morfológica independente da técnica de sorção do ferro, seja convencional ou assistido pelo ultrassom.

FIGURA 27 - TAMANHO DAS ESFERAS DE QUITOSANA



FONTE: A autora (2018).

4.2.2.2 Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS)

Como a quitosana não foi extraída *in loco*, mas sim adquirida comercialmente, foi prudente avaliar qual a composição dela antes e após a sorção do ferro. Portanto, as análises foram realizadas em triplicata e abrangendo a área total das amostras, visando identificar todos os elementos químicos presentes.

Os resultados demonstram a predominância da matriz orgânica mesmo após a sorção do ferro, cerca de 88% representada pelos elementos carbono (C) e oxigênio (O). Já o alumínio (Al) e silício (Si) foram encontrados em menores concentrações, provavelmente provenientes da própria origem de onde os crustáceos foram obtidos. O cloro (Cl) tem origem do processo de obtenção da quitosana pela desacetilação da quitina, que utiliza hidróxido de sódio, ácido clorídrico e hipoclorito de sódio.

Quanto à presença de titânio (Ti) na Q/Fe/US, mesmo que em pequenas concentrações, é possivelmente de uma contaminação acidental dos catalisadores em laboratório durante a formação das esferas ou durante a realização da análise de EDS. E, por fim, a concentração de ferro em níveis mais elevados nas esferas Q/Fe e Q/Fe/US são do próprio processo de sorção.

Como o experimento foi realizado em duplicata, fez-se necessário uma avaliação das médias para verificação de qual catalisador sorveu ferro de forma mais eficiente.

TABELA 4 – MÉDIAS DAS DISTRIBUIÇÕES ELEMENTARES REALIZADAS NAS AMOSTRAS DE QUITOSANA (% DE MASSA)

| Elemento | Q/Fe 30h | Q/Fe/US 15 min | Q/Fe/US 75 min |
|----------|--------------|----------------|----------------|
| C | 35,75 ± 1,25 | 45,80 ± 0,92 | 38,25 ± 0,93 |
| O | 38,78 ± 0,36 | 41,00 ± 0,40 | 40,09 ± 0,40 |
| Al | 0,37 ± 0,08 | 0,25 ± 0,05 | 0,27 ± 0,11 |
| Si | 0,59 ± 0,03 | 0,19 ± 0,01 | 0,20 ± 0 |
| S | 2,23 ± 0,10 | 0,78 ± 0,10 | 1,48 ± 0,25 |
| Cl | 0,00 ± 0 | 0,05 ± 0,06 | 0,00 ± 0 |
| Ti | 0,00 ± 0 | 0,00 ± 0 | 0,10 ± 0,13 |
| Fe | 22,29 ± 1,59 | 11,96 ± 0,54 | 19,64 ± 1,07 |

FONTE: A autora (2018).

Na Tabela 4 é possível observar que não houve diferença estatística entre as amostras de Q/Fe 30h e Q/Fe/US 60 min quanto à concentração de ferro, mas com a utilização do ultrassom, houve uma redução de 95,8% do tempo para a sorção da mesma quantidade de ferro e, ainda sem que houvesse divergências na estrutura morfológica das esferas.

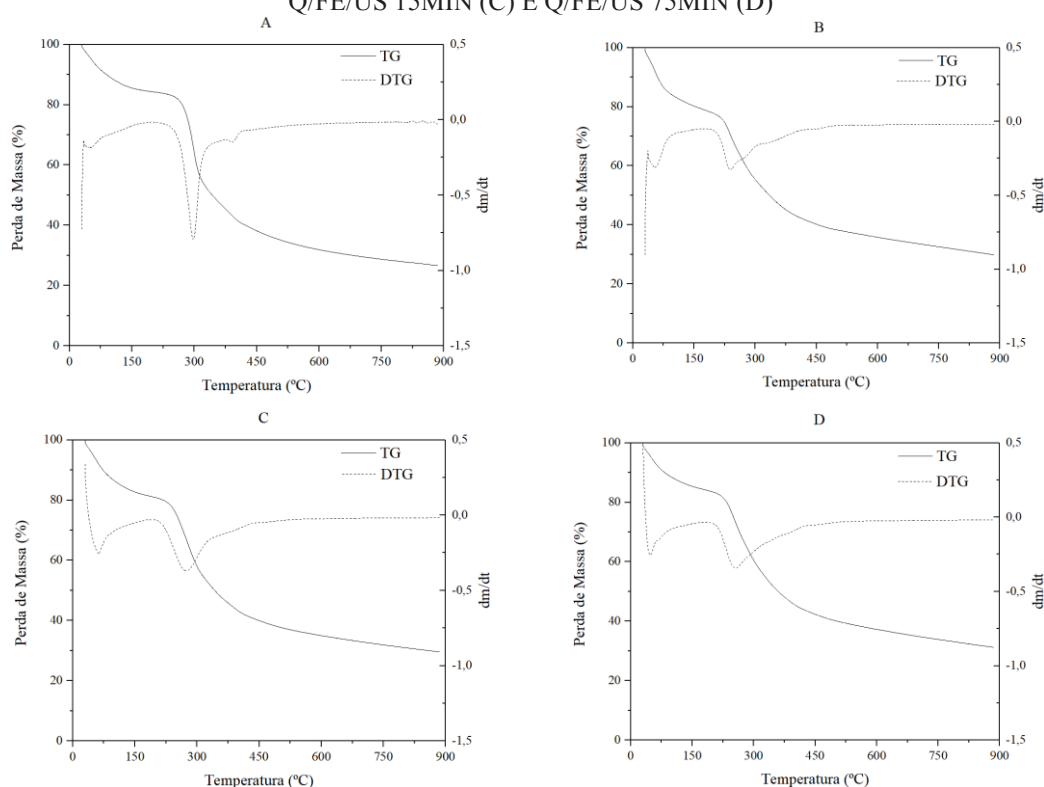
Já a esfera Q/Fe/US 15 min, diferente do que se havia visualizado nos testes preliminares, apresentou metade da concentração de ferro do que as demais. Isso porque os testes preliminares não foram realizados em duplicata e quantificaram o ferro residual do sobrenadante, enquanto esta avaliação foi realizada em duplicata e com uma técnica de análise mais precisa sobre a sorção de ferro na esfera.

4.2.2.3 Análise Termogravimétrica (TG)

Conforme reportado por Souza (2009), o termograma da quitosana pura apresentou decomposição em três estágios de temperatura: o primeiro, compreendido entre 30 e 140°C, que está relacionado à perda de água por desidratação; o segundo, entre 150 e 350°C, correspondente à despolimerização do material ou à desacetilação dos grupos acetamido, ainda provenientes da quitina precursora; e o terceiro, para temperaturas superiores a 350°C, pode ser atribuído à degradação de resíduos finais de matéria orgânica do biopolímero.

Neste trabalho os termogramas das esferas de quitosana reticulada e com ferro (Figura 28) revelaram igualmente as três faixas de perda de massa, diferenciando-se apenas que a quitosana reticulada pela reação com o glutaraldeído promoveu uma estabilidade térmica adicional, fato que não foi observado por Souza (2009).

FIGURA 28 - TERMOGRAMAS DAS ESFERAS DE QUITOSANA RETICULADA (A), Q/FE 30H (B), Q/FE/US 15MIN (C) E Q/FE/US 75MIN (D)



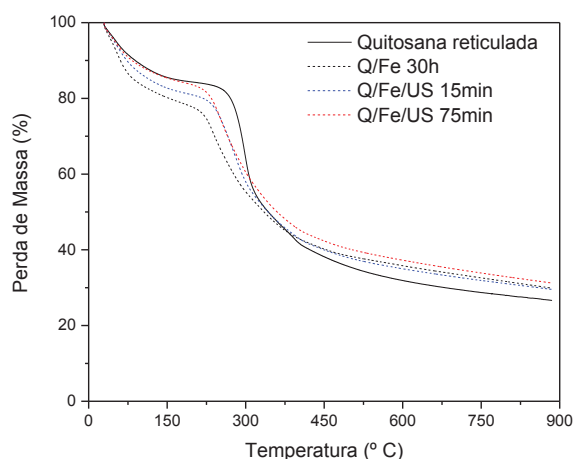
FONTE: A autora (2018).

Cestari et al. (2004) caracterizaram esferas de quitosana com e sem reticulação com glutaraldeído, embora a metodologia de preparação divirja com a apresentada neste trabalho, os termogramas apresentam a primeira perda de massa em cerca de 25 a 220°C que dizem respeito à perda de água, que é adsorvida tanto na superfície como nos poros das esferas. A decomposição das esferas de quitosana foi observada na faixa de 220 a 420°C. Também pôde-se observar que os perfis das curvas TG/DTG, tanto para esferas não reticuladas quanto as reticuladas, são praticamente similares.

Torres et al. (2005) avaliaram os resultados obtidos das análises termogravimétricas para microesferas de quitosana. Observou-se que a degradação das amostras ocorre em dois estágios distintos. O primeiro referente à perda de água residual das amostras, e o segundo, referente à degradação das amostras propriamente dita. No primeiro estágio, verificou-se que a

amostra reticulada com glutaraldeído reteve menos água e com isso volatilizou mais facilmente. Esse comportamento sugere que os grupos amino, de caráter hidrofílico, encontram-se ligados aos grupos aldeídicos. Já as temperaturas de degradação das amostras ficaram muito próximas, em torno de 300°C.

FIGURA 29 - TERMOGRAMAS DAS ESFERAS DE QUITOSANA RETICULADA, Q/FE 30H, Q/FE/US 15MIN E Q/FE/US 75MIN



FONTE: A autora (2018).

Todas as esferas apresentaram termogramas similares, mesmo após a inserção dos íons ferro na estrutura do polímero (Figuras 29), o que evidencia que não houve alteração desfavorável no perfil térmico da quitosana reticulada. Entretanto, de acordo com as porcentagens de perda de massa finais, pode-se verificar que as interações do íon ferro se mostraram levemente favoráveis sob efeito da temperatura para a quitosana reticulada, visto que ela apresentou residual de 26,61% de massa, enquanto as esferas com ferro apresentaram 29,55%, 29,87% e 31,21% para Q/Fe/US 15min, Q/Fe 30h e Q/Fe/US 75min, respectivamente.

De modo geral, as esferas de quitosana apresentaram-se mais estáveis termicamente do que as de alginato, visto que para Alg/Fe/US 60min após 900°C a porcentagem residual foi de 2,70% enquanto de Q/Fe/US 75min foi de 31,21%. Além do que até 100°C as esferas de alginto tiveram perda de 70% de massa, já para as de quitosana a perda foi de 13%.

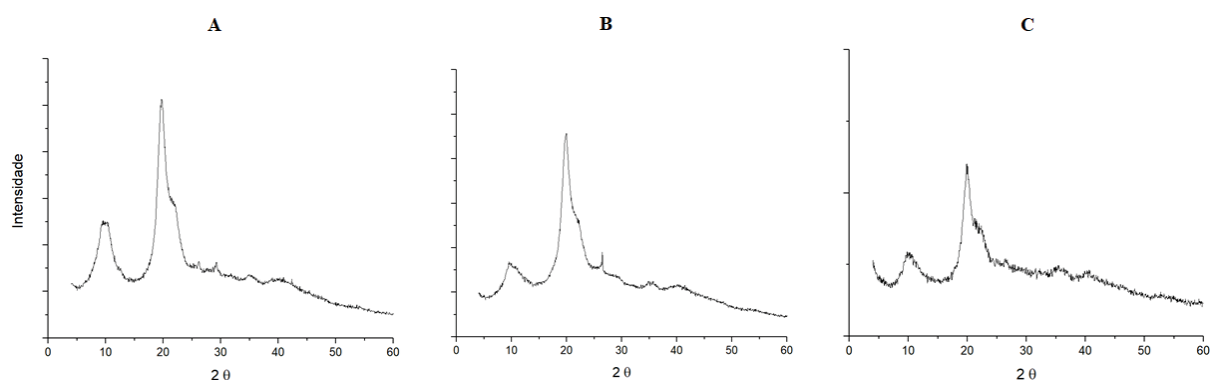
4.2.2.4 Difração de Raio X (DRX)

Da mesma forma que para as esferas de alginato, foram avaliados os difratogramas das esferas de quitosana pura, reticulada e com ferro durante 75 min no ultrassom (Figura 30). A

quitosana possui um perfil semicristalino devido às fortes interações intra e intermolecular, caracterizado pelas ligações de hidrogênio formadas entre os grupamentos amino, hidroxila, amida e outros grupos funcionais presentes na molécula de quitosana, fornecendo certa organização à estrutura cristalina da quitosana.

Todos os difratogramas apresentaram um pico bem definido em 2θ igual a 20° e um outro pico menos definido em 2θ igual a 10° , valores estes que corroboram com os obtidos na literatura (REZGUI et al., 2018; ÇINAR et al., 2017; SOUZA, 2009; CESTARI et al., 2004).

FIGURA 30 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS – X DA QUITOSANA (A), QUITOSANA RETICULADA (B) E Q/FE/US 75 MIN (C)



FONTE: A autora (2018).

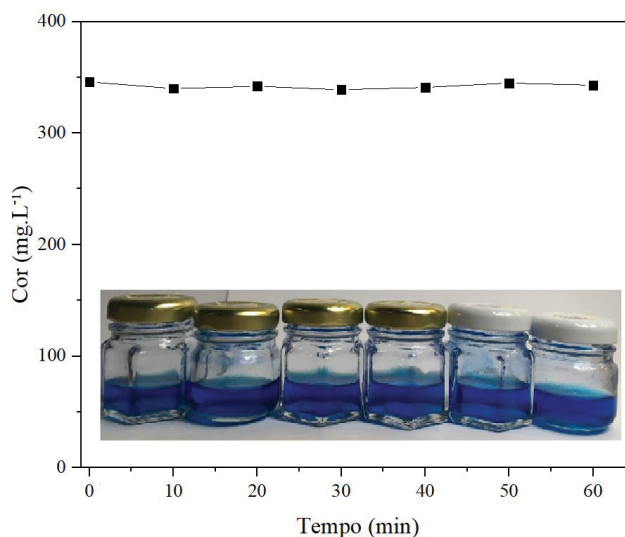
Cabe ressaltar que mesmo após a inserção do ferro não houve influência nos graus de ordenação da quitosana já previamente modificada com o glutaraldeído, mantendo o padrão encontrado. Já a diminuição da intensidade do pico, bem como o alargamento dele, nos difratogramas da quitosana reticulada e com ferro, indica que a estrutura cristalina da quitosana está sendo destruída, pelo menos parcialmente. Este comportamento é similar ao observado por Souza (2009).

4.2.3 Estudo de adsorção do corante azul de metileno nas esferas de quitosana

Inicialmente foi preciso avaliar a possibilidade das esferas estarem adsorvendo o corante ao invés de degradá-lo, portanto foi colocado em contato 250 mL de corante com 2g de esferas Q/Fe/US no escuro durante 60 min, sendo coletadas alíquotas a cada 10 min para verificação da coloração. Conforme os resultados apresentados no Gráfico 3 é possível observar que não

houve redução na coloração durante todo o experimento, indicando que a descoloração tratada adiante se deve apenas ao efeito do tratamento foto-Fenton.

GRÁFICO 3 - ESTUDO DE ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO NAS ESFERAS DE QUITOSANA



FONTE: A autora (2018).

4.2.4 Planejamento experimental e análise estatística

O efeito do pH, massa de esferas com ferro imobilizado e concentração de H_2O_2 (Tabela 5) no processo foto-Fenton sobre o nível de descoloração depois de 5 min de reação revelou uma variação de 45,95 a 98,77%, sendo que a maior eficiência ocorreu no experimento 4 (pH 7, massa 2g e $C H_2O_2$ 300 $mg.L^{-1}$). No entanto, o experimento 3 (pH 3, massa 2g e $C H_2O_2$ 300 $mg.L^{-1}$) apresentou um resultado bastante próximo (97,38%), sugerindo que é independente do pH da solução, mantendo as demais condições, o resultado foi similar. Destaca-se que houve elevada reprodutibilidade (desvio padrão de 1,93) nos experimentos de repetição (13, 14 e 15).

TABELA 5 - (a) SÍMBOLOS E NÍVEIS DE FATOR CODIFICADOS PARA AS VARIÁVEIS CONSIDERADAS. (b) BOX-BEHNKEN: EFEITO DE VARIÁVEIS OPERACIONAIS SOBRE A EFICIÊNCIA DE DESCOLORAÇÃO (PH; MASSA DE ESFERAS; CONCENTRAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO)

| Variáveis | Código | Níveis | | |
|---|--------|--------|-----|-----|
| | | -1 | 0 | +1 |
| pH | A | 3 | 5 | 7 |
| Massa (g) | B | 1 | 1,5 | 2 |
| C H ₂ O ₂ (mg.L ⁻¹) | C | 200 | 300 | 400 |

| Experimento | Código | | | Resposta |
|-------------|--------|-----------|---|------------------|
| | pH | Massa (g) | C H ₂ O ₂ (mg.L ⁻¹) | Descoloração (%) |
| | A | B | C | Experimental |
| 1 | -1 (3) | -1 (1) | 0 (300) | 45,95 |
| 2 | 1 (7) | -1 (1) | 0 (300) | 83,35 |
| 3 | -1 (3) | 1 (2) | 0 (300) | 97,38 |
| 4 | 1 (7) | 1 (2) | 0 (300) | 98,77 |
| 5 | -1 (3) | 0 (1,5) | -1 (200) | 71,68 |
| 6 | 1 (7) | 0 (1,5) | -1 (200) | 89,31 |
| 7 | -1 (3) | 0 (1,5) | 1 (400) | 78,32 |
| 8 | 1 (7) | 0 (1,5) | 1 (400) | 91,73 |
| 9 | 0 (5) | -1 (1) | -1 (200) | 62,43 |
| 10 | 0 (5) | 1 (2) | -1 (200) | 90,88 |
| 11 | 0 (5) | -1 (1) | 1 (400) | 70,52 |
| 12 | 0 (5) | 1 (2) | 1 (400) | 95,97 |
| 13 | 0 (5) | 0 (1,5) | 0 (300) | 82,08 |
| 14 | 0 (5) | 0 (1,5) | 0 (300) | 80,06 |
| 15 | 0 (5) | 0 (1,5) | 0 (300) | 78,21 |

FONTE: A autora (2018).

A análise estatística deste modelo foi realizada para avaliar a análise de variância (ANOVA), a qual determina os principais efeitos de interação de fatores que influenciam a porcentagem de descoloração (resposta). Deste modo, esta análise consiste em classificar e cruzar os resultados estatísticos, decompondo a contribuição de cada variável (ou fatores) e suas correlações na variável resposta. Os valores de p foram usados para identificar parâmetros experimentais que apresentam influência estatística na resposta, ou seja, se p-valor for menor que 0,05, diz-se que a variável específica mostra significância estatística dentro do nível de confiança de 95%.

Na Tabela 6 é apresentado um resumo dos resultados da ANOVA para cada uma das variáveis de resposta e os valores de probabilidade (valores de p). Observa-se que os valores de

p para A (pH), B (massa de esferas), C (concentração de H₂O₂) e AB foram menores que 0,05 e, portanto, eles são considerados estatisticamente relevantes no processo de descoloração. Enquanto as interações das variáveis AC e BC não foram significantes e, portanto, devem ser retiradas do modelo.

TABELA 6 - ANOVA PARA DESCOLORAÇÃO (%) EM FUNÇÃO DO PH (A), MASSA DE ESFERA (B) E H₂O₂ CONCENTRAÇÃO (C), SEGUNDO PROCESSO FOTO-FENTON

| Fonte | Soma dos quadrados | Graus de liberdade | Quadrado médio | F | P - valor | |
|-----------------|--------------------|--------------------|----------------|--------|-----------|-------------------|
| Modelo | 2824,78 | 6 | 470,80 | 65,50 | < 0.0001 | Significante |
| A-A | 609,57 | 1 | 609,57 | 84,80 | < 0.0001 | Significante |
| B-B | 1822,61 | 1 | 1822,61 | 253,56 | < 0.0001 | Significante |
| C-C | 61,87 | 1 | 61,87 | 8,61 | 0,0189 | Significante |
| AB | 324,00 | 1 | 324,00 | 45,07 | 0,0002 | Significante |
| AC | 4,46 | 1 | 4,46 | 0,6210 | 0,4534 | Não significativa |
| BC | 2,26 | 1 | 2,26 | 0,3142 | 0,5905 | Não significativa |
| Residual | 57,51 | 8 | 7,19 | | | |
| Falte de ajuste | 50,02 | 6 | 8,34 | 2,23 | 0,3418 | Não significativa |
| Erro puro | 7,48 | 2 | 3,74 | | | |

FONTE: A autora (2018).

Nota-se uma influência positiva do efeito do pH na reação - mesmo não havendo complexos de ferro em solução - ou seja, o pH que indicou maior eficiência de descoloração foi em nível máximo (pH 7). Este fato evidencia que foi possível uma ampliação na faixa operacional, o que facilita a aplicação deste tratamento em escala industrial, mais especificamente, no efluente papeleiro que tende ao pH neutro.

Quanto à massa de esferas houve efeito significativo e positivo, assim, quanto maior a massa de esferas, maior a descoloração. Isso se deve a influência da disponibilidade de ferro para reação.

A concentração de H₂O₂ também apresentou efeito significativo e positivo. Diversos estudos abordam sobre a concentração das adições de H₂O₂ visto que, se for insuficiente, reduz o potencial de degradação comprometendo a eficiência, enquanto os excessos fazem com que o H₂O₂ sequestre os radicais hidroxila formando o radical hidroperoxila (HO₂•), cujo potencial de redução (E_o = 1,42 V) é inferior ao potencial de redução do radical hidroxila, comprometendo também a eficiência de degradação (SOUZA et al., 2017; RABELO, 2005; TEIXEIRA E JARDIM, 2004).

Resultados similares foram encontrados por Souza (2009), que pH, massa de esferas e concentração de H₂O₂ apresentaram efeitos significativos e positivos na eficiência de

descoloração do corante azul QR-19. Já para Souza et al. (2017) apenas massa de esferas e concentração de H_2O_2 apresentaram efeitos significativos e positivos no processo de descoloração de um efluente papaleiro. Ambas as referências utilizaram os mesmos fatores que este trabalho, porém com diferentes níveis e solução/efluente que se deseja a descoloração.

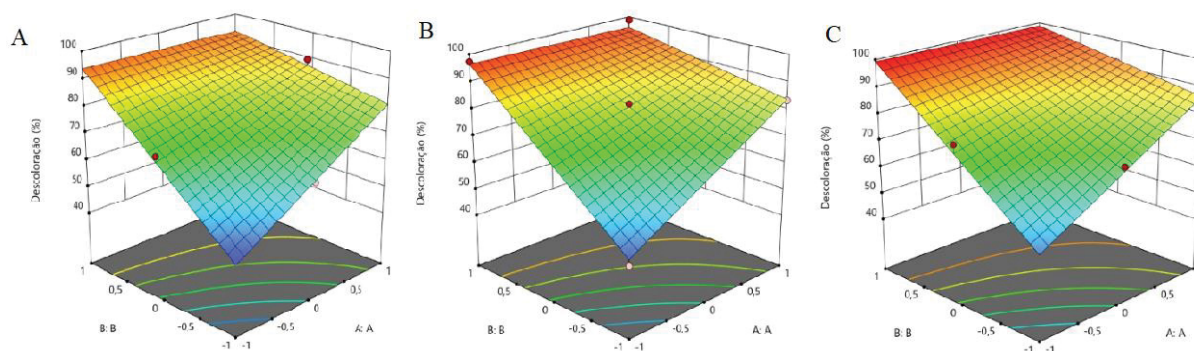
Assim, repetiu-se a análise estatística considerando apenas A (pH), B (massa de esferas), C (concentração de H_2O_2) e AB como variáveis que apresentaram efeito significativo no processo de descoloração.

A superfície de resposta apresentada na Figura 31 é útil para avaliação dos efeitos simultâneos de dois fatores sobre uma variável de resposta, mostrando o processo de descoloração construído a partir do modelo empírico (Equação 9) como função das três variáveis individuais e suas interações duplas do processo com base nos resultados experimentais.

$$\text{Descoloração (\%)} = + 81,11 + (8,73 * A) + (15,09 * B) + (2,78 * C) - (9 * A * B) \quad (\text{Equação 9})$$

É possível observar que a condição otimizada se encontra em pH 3, 2g de esferas e 400 $mg.L^{-1} H_2O_2$, na qual se obtém 99,26% de eficiência de descoloração (Figura 31 C). Enquanto, mantendo-se as condições de massa e H_2O_2 , e alterando o pH para 5, tem-se uma eficiência de 98,98%, e em pH 7 de 98,71%. Portanto, considerando os resultados da análise estatística e o interesse em ampliar a faixa operacional de pH para o processo foto-Fenton, as condições ótimas variando o pH estudado foram selecionadas para verificação da cinética.

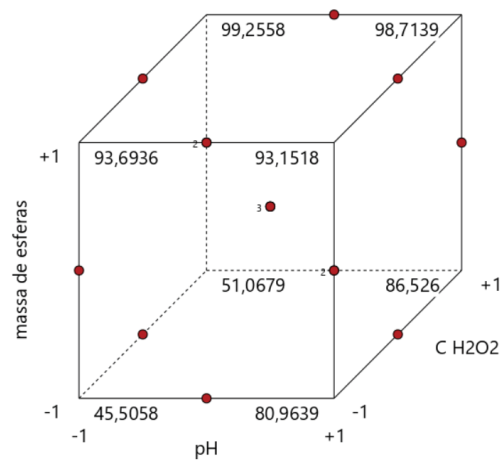
FIGURA 31 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA O EFEITO INTERATIVO DE PH E MASSA DE ESFERAS EM % DE DESCOLORAÇÃO VARIANDO OS VALORES DE DOSAGEM DE H_2O_2 EM 200 (A), 300 (B) E 400 $mg.L^{-1}$ (C) (TEMPO DE REAÇÃO 5 MIN, TEMPERATURA 25°C)



FONTE: A autora (2018).

A representação geométrica do planejamento experimental (Figura 32) é útil para visualizar a relação entre os três fatores analisados dentro da faixa experimental analisada, o qual sugere que o aumento dos fatores intensifica a descoloração, sendo possível visualizar o ponto ótimo (99,2558%) .

FIGURA 32 - REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA OS VALORES DE % DE DESCOLORAÇÃO



FONTE: A autora (2018).

A fim de verificar a qualidade do modelo ajustado aos valores obtidos experimentalmente, os resultados obtidos são descritos na Tabela 8. Pode se observar que o desvio médio foi pequeno (2,53), obtendo um modelo estatístico adequado.

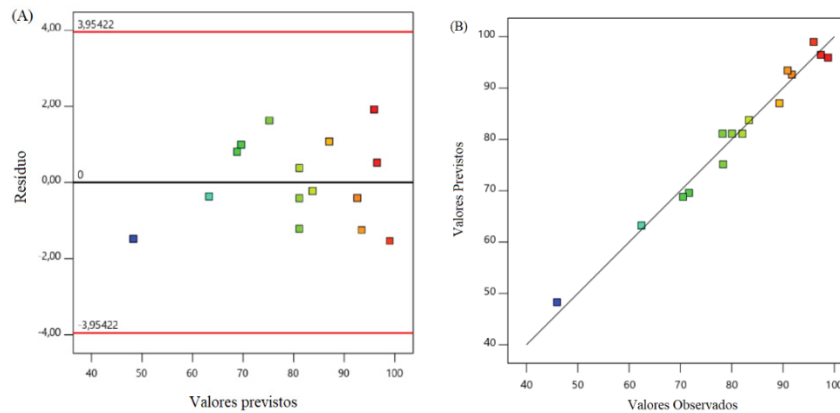
TABELA 7 - RESPOSTAS EXPERIMENTAIS E GERADAS PELO MODELO DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS SOBRE A EFICIÊNCIA DE DESCOLORAÇÃO

| Experimento | pH | Massa (g) | C H ₂ O ₂ (mg.L ⁻¹) | Descoloração (%) | |
|-------------|--------|-----------|---|------------------|--------|
| | A | B | C | Experimental | Modelo |
| 1 | -1 (3) | -1 (1) | 0 (300) | 45,95 | 48,29 |
| 2 | 1 (7) | -1 (1) | 0 (300) | 83,35 | 83,75 |
| 3 | -1 (3) | 1 (2) | 0 (300) | 97,38 | 96,47 |
| 4 | 1 (7) | 1 (2) | 0 (300) | 98,77 | 95,93 |
| 5 | -1 (3) | 0 (1,5) | -1 (200) | 71,68 | 69,60 |
| 6 | 1 (7) | 0 (1,5) | -1 (200) | 89,31 | 87,06 |
| 7 | -1 (3) | 0 (1,5) | 1 (400) | 78,32 | 75,16 |
| 8 | 1 (7) | 0 (1,5) | 1 (400) | 91,73 | 92,62 |
| 9 | 0 (5) | -1 (1) | -1 (200) | 62,43 | 63,24 |
| 10 | 0 (5) | 1 (2) | -1 (200) | 90,88 | 93,42 |
| 11 | 0 (5) | -1 (1) | 1 (400) | 70,52 | 68,80 |
| 12 | 0 (5) | 1 (2) | 1 (400) | 95,97 | 98,98 |
| 13 | 0 (5) | 0 (1,5) | 0 (300) | 82,08 | 81,11 |
| 14 | 0 (5) | 0 (1,5) | 0 (300) | 80,06 | 81,11 |
| 15 | 0 (5) | 0 (1,5) | 0 (300) | 78,21 | 81,11 |

FONTE: A autora (2018).

A adequação do ajuste foi realizada pela verificação das hipóteses de normalidade e variância constante (homoscedasticidade) dos resíduos. Observando a (Figura 33A), pode-se concluir que os erros experimentais mostram uma distribuição aleatória, sem nenhum comportamento ou tendência, tendo indícios de que a variância dos resíduos é homoscedástica. A qualidade do ajuste também pode ser verificada na (Figura 33B), na qual se observa a relação existente entre os valores gerados pelo modelo e os obtidos experimentalmente para a descoloração.

FIGURA 33 - DISTRIBUIÇÃO DOS ERROS EXPERIMENTAIS (A) E VALORES PREVISTOS PELOS OBSERVADOS (B)

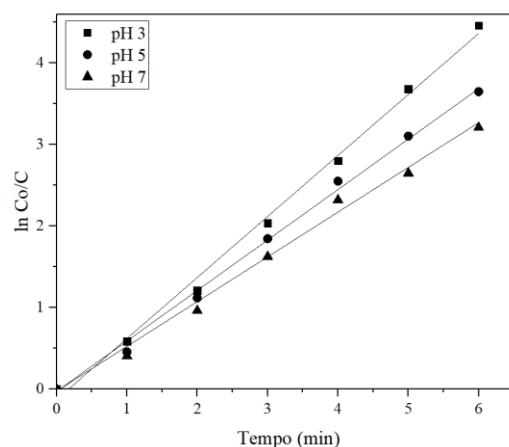


FONTE: A autora (2018).

4.2.5 Estudo cinético de descoloração do corante azul de metileno

A taxa de descoloração dentro da faixa experimental foi encontrada como pseudo-primeira ordem. A cinética foi avaliada nas melhores condições para o processo foto-Fenton (2g de esferas e $400 \text{ mg.L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$) de cada pH (pH 3, 5 e 7), tendo alíquotas retiradas a cada 1 min durante 6 min de tratamento (Gráfico 4), isto porque após esse tempo foi verificado baixos valores de coloração, indicando que o sistema tende a estabilizar e/ou manter a concentração do corante residual constante. Uma relação linear foi observada entre as variações de pH do corante e o tempo de tratamento, evidenciando que os valores da constante de velocidade k (min^{-1}) diminuíram com a elevação do pH.

GRÁFICO 4 - DESCOLORAÇÃO DO CORANTE EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA pH 3, pH 5 E pH 7



FONTE: A autora (2018).

A Tabela 8 apresenta as constantes de velocidade e os tempos de meia vida para cada experimento realizado, definindo o perfil cinético para cada configuração.

TABELA 8 – PARÂMETROS CINÉTICOS DETERMINADOS PARA O PROCESSO FOTO-FENTON ESTUDADO

| Experimento | k (min ⁻¹) | R ² | Equação | t _{1/2} (min) |
|-------------|------------------------|----------------|----------------------|------------------------|
| pH 3 | 0,7434 | 0,9951 | y = 1,4971x - 1,6242 | 0,9324 |
| pH 5 | 0,6082 | 0,9973 | y = 1,2379x - 1,2651 | 1,1397 |
| pH 7 | 0,5346 | 0,9936 | y = 1,098x - 1,1222 | 1,2966 |

FONTE: A autora (2018).

A partir destes resultados, tem-se que o processo utilizando a solução de corante em pH 3 apresenta descoloração mais rápida, com t_{1/2} inferior comparando aos demais. A maior eficiência apresentada corrobora com os valores encontrados na otimização experimental.

Souza (2009) estudou processo similar, utilizando esferas de quitosana para o processo foto-Fenton com luz artificial, porém aplicado ao corante azul QR-19, sendo a constante cinética de 0,00611 min⁻¹ e tempo de meia vida em 113,44 min.

Martins et al. (2011) estudaram a aplicação de POA (Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂) no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC. Dentre os processos de descoloração estudados, o mais eficiente foi o foto-Fenton (ferro em solução) em pH 3, obedecendo a cinética de pseudo-primeira ordem com k = 3,77321 x 10⁻⁵ L.mg⁻¹.min⁻¹.

Farzana e Meenakshi (2014) avaliaram a foto-descoloração de três corantes - *Reactive Red 2* (RR), *Methylene Blue* (MB) e *Rhodamine B* (RB) usando esferas de quitosana impregnadas com dióxido de titânio, apresentando constante de velocidade de 2,7296 mg.L⁻¹ min⁻¹ para o RR, 2,6203 mg.L⁻¹ min⁻¹ para o MB e 0,8355 mg.L⁻¹ min⁻¹ para RB.

Paulino, Araújo e Salgado (2015) avaliaram a oxidação avançada de corantes básicos via reação Fenton. Para o corante azul de metileno foi observado que a constante cinética variou de 0,221 a 1,086 min⁻¹, sendo este último para maior eficiência de descoloração (96,25%) sob condições de pH 3, 0,05 mM Fe⁺² e 0,25 mM H₂O₂.

Os diferentes comportamentos dos corantes demonstrados estão relacionados, além das diferentes configurações de tratamentos, à estrutura molecular de cada e a influência da quantidade e disposição dos anéis aromáticos, o que torna a molécula do corante mais suscetível ou não à degradação.

4.2.6 Estudo da degradação com efluente papelero

Após a determinação das condições ideais de reação, bem como a avaliação da cinética de descoloração, foi realizado o estudo da degradação com efluente papelero industrial. Diante da heterogeneidade dos efluentes industriais resultantes da complexa mistura de compostos advindos de todo processo produtivo, faz-se necessário a caracterização prévia do mesmo (Tabela 9).

TABELA 9 - CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE PAPELEIRO

| Parâmetro | Efluente Bruto |
|---|----------------|
| Cor (mg.L ⁻¹) | 544 ± 0 |
| DBO (mg.L ⁻¹) | 1 ± 0 |
| DQO (mg.L ⁻¹) | 132 ± 1,2 |
| Fe (mg.L ⁻¹) | 0,08 |
| Fenóis totais (mg.L ⁻¹) | 0,03 |
| STS (mg.L ⁻¹) | 44 ± 2 |
| NH ₄ (mg.L ⁻¹) | 1,5 ± 0,05 |
| O-PO ₄ (mg.L ⁻¹) | 0,18 ± 0,03 |
| pH | 7,7 |
| Toxicidade aguda (FT) | 1 |
| Toxicidade crônica | Não apresentou |
| Turbidez (UNT) | 5,48 ± 0,02 |

FONTE: A autora (2018).

Alguns compostos característicos de indústrias papeleras, e que poderiam ser de interesse neste trabalho, apresentaram-se com baixa concentração como, por exemplo, a lignina por meio da análise de fenóis totais; nitrogênio e fósforo que podem levar a eutrofização de rios e lagos; e toxicidade aguda. Como o objetivo deste tratamento é realizar um polimento ao efluente final com foco na remoção de cor e, há limitação quanto ao volume das amostras retiradas durante e após o tratamento final, os parâmetros fenóis totais, NH₄, O-PO₄ e toxicidade aguda não fizeram parte do controle analítico para a avaliação da eficiência do processo foto-Fenton.

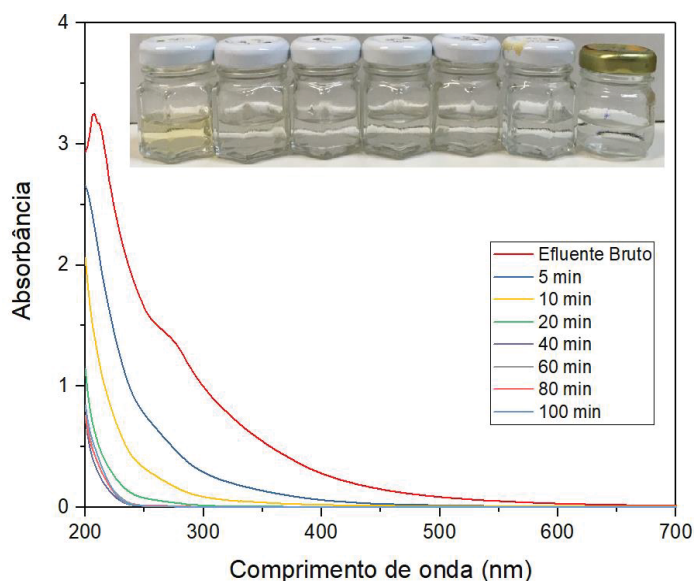
Embora a otimização dos experimentos tenha indicado uma melhor condição em pH 3 (99,26%), quando se pensa em um tratamento de efluente em escala industrial, neste caso papelero, o qual tem seu pH próximo da neutralidade, torna-se inviável a redução para um pH ácido. Isso porque além da elevada dosagem de produto químico, a legislação federal CONAMA 430/11 regulamenta os parâmetros de lançamento de efluentes em corpos receptores, sendo o pH entre 5 e 9, ou seja, após o tratamento seria necessária a adição de uma base para novamente elevar o pH.

Portanto, como a configuração experimental em pH 7, 2g de esferas e 300 mg.L⁻¹ de H₂O₂ obteve 98,77% de eficiência em descoloração, com desvio padrão de 2,53, seguiu-se com essas condições. O tratamento foi feito em duplicata, com duração de 100 min tendo alíquotas retiradas nos tempos 5, 10, 20, 40, 60, 80 e 100 min, sendo posteriormente submetidas ao controle analítico (Tabela 11).

Além dos parâmetros avaliados, foi realizado o acompanhamento do perfil espectrofotométrico das amostras, monitorando a região compreendida entre 200 e 700 nm, conforme Gráfico 5. Com o resultado se pode verificar que o tratamento demonstrou uma redução de área espectral significativa até os 20 min, após esse período houve uma pequena redução até 40 min e depois manteve um comportamento bastante similar. Portanto, definiu-se como 20 min o final do tratamento para avaliação das eficiências (Tabela 11).

Pela presença de radiação há um rápido consumo de H₂O₂ durante o tratamento, o qual deve ser repostado devido à determinante influência que ele desempenha na eficiência. O peróxido não é indicado adicionar em maior concentração inicialmente devido ao fato de que grandes excessos fazem com que o elemento sequestre os radicais hidroxila, formando o radical hidroperoxila (HO₂•), cujo potencial de redução ($E^\circ = 1,42 \text{ V}$) é inferior ao potencial de redução do radical hidroxila, comprometendo a eficiência de degradação (SOUZA et al., 2017; RABELO, 2005; TEIXEIRA E JARDIM, 2004). Por isso, optou-se por um sistema de múltiplas adições, o qual se deve repor a concentração de 300 mg.L⁻¹ quando houver necessidade - adição de H₂O₂ aos 20 e 80 min de reação.

GRÁFICO 5 - PERFIL ESPECTRAL DO EFLUENTE DURANTE O PROCESSO FOTO FENTON



FONTE: A autora (2018).

Após os 20 min de tratamento tem-se uma redução de 96% da coloração representada no espectro pelas bandas de 350 a 700 nm, já de 200 a 350 nm correspondem à redução de matéria orgânica, corroborando com as porcentagens de redução obtidas de DBO (100%), DQO (82%), STS (100%) e turbidez (52%). Para aos parâmetros Fe, H₂O₂, pH e toxicidade crônica não se aplica a porcentagem de eficiência, visto que eles são parâmetros de controle para demonstrar que, após um processo químico de tratamento, não houve impactos negativos ao efluente que deverá ser lançado ao corpo receptor.

TABELA 10 - PORCENTAGEM DE REDUÇÃO DOS PARÂMETROS AVALIADOS PARA O EFLUENTE PAPELEIRO APÓS 20 MIN DE TRATAMENTO POR PROCESSO FOTO FENTON

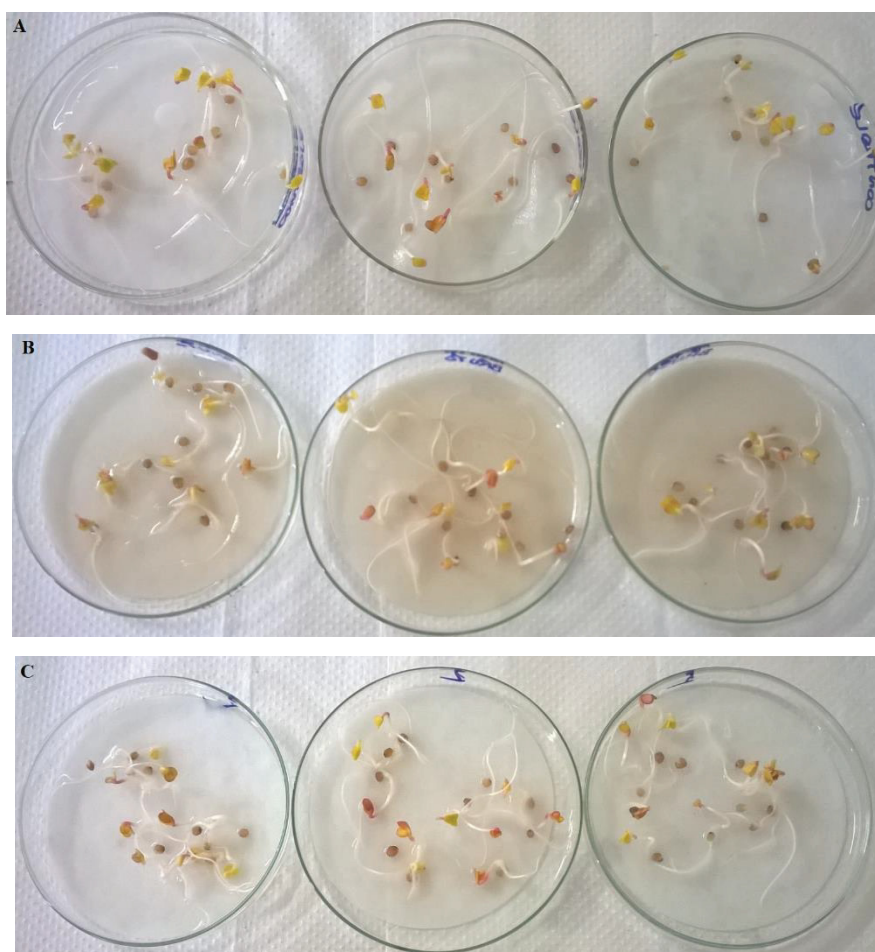
| Parâmetro | Efluente Bruto | Efluente Tratado | Eficiência |
|---|----------------|------------------|------------|
| Cor (mg.L ⁻¹) | 544 ± 0 | 21 ± 0 | 96 % |
| DBO (mg.L ⁻¹) | 1 ± 0 | 0 ± 0 | 100 % |
| DQO (mg.L ⁻¹) | 132 ± 1,2 | 24 ± 1,41 | 82 % |
| Fe (mg.L ⁻¹) | 0,093 | 0,090 | * |
| H ₂ O ₂ (mg.L ⁻¹) | 0 | 0 | * |
| pH | 7,65 | 7,20 | * |
| STS (mg.L ⁻¹) | 44 ± 2 | 0 ± 0 | 100 % |
| Toxicidade crônica | Não apresentou | Não apresentou | * |
| Turbidez (UNT) | 5,48 ± 0,02 | 2,63 ± 0,35 | 52 % |

* Não se aplica a porcentagem de eficiência.

FONTE: A autora (2018).

A toxicidade crônica do efluente foi avaliada em triplicata, antes e após o tratamento utilizando sementes de *Raphanus sativus* (rabanete). Tanto o efluente bruto quanto o tratado não apresentaram toxicidade, uma vez que houve germinação e crescimento da raiz, conforme mostra a (Figura 34). Este é um fato importante de ressaltar, visto que mesmo após um tratamento químico baseado na adição de um composto altamente oxidativo não foi conferido toxicidade crônica ao efluente.

FIGURA 34 - TESTES DE TOXICIDADE FUNDAMENTADO NA GERMINAÇÃO DE SEMENTES DE *RAPHANUS SATIVUS* (RABANETE) NO CONTROLE (A), EFLUENTE BRUTO (B) E NO EFLUENTE TRATADO (C)



FONTE: A autora (2018).

Rabelo (2005) avaliou a aplicação combinada de dois processos de tratamento de efluentes de indústria de celulose kraft branqueada, o processo foto-Fenton e lodos ativados, sendo que variou a aplicação do processo oxidativo antes e depois do tratamento biológico. Para fins de comparação, tomaram-se como base apenas os resultados obtidos do processo oxidativo com irradiação artificial aplicado após o processo biológico. O melhor resultado foi obtido com pH 3 do efluente e, que com 120 min de tratamento houve uma redução de 73,5% de DQO, quando utilizadas as concentrações de H_2O_2 e Fe^{+2} , 2000 e 200 mg.L^{-1} , respectivamente.

Catalkaya e Kargi (2007) compararam o uso de diferentes POA no tratamento de efluente de indústria de celulose. Os POA testados foram: Fenton, Foto-Fenton, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$. A eficiência dos tratamentos foi avaliada conforme a remoção de carbono orgânico total, cor e

organo-halogenados adsorvíveis (AOX). Aproximadamente 88% de TOC, 85% de cor e 89% de remoção de AOX foram obtidos pelo processo Fenton a pH 5 em 30 min. Contudo, os autores relataram que comparado com os outros tratamentos empregados, o processo foto-Fenton foi mais vantajoso, requerendo menor tempo de reação, além disso, devido à oxidação por luz UV o foto-Fenton em 5 min de reação resultou em elevadas remoções de cor (82%), TOC (85%) e AOX (93%).

Neves (2017) avaliou o ótimo operacional dos processos oxidativos avançados UV/H₂O₂ e Foto-fenton, tendo como variáveis respostas a redução de DQO e área espectral integrada de efluente de indústria de papel. Após 15 min de tratamento obteve-se 74 % de redução de DQO e 79 % de área espectral e, assim, definiu-se como condição ideal para o tratamento do efluente papeleiro a dosagem de 5 mg.L⁻¹ de Fe⁺², 200 mg.L⁻¹ de H₂O₂ e pH 3 no processo foto-Fenton.

Souza et al. (2017) avaliaram a eficiência do processo foto-Fenton utilizando Fe²⁺ imobilizado em esferas de quitosana como catalisador, bem como a capacidade de reutilização do material, visando dar polimento ao efluente de uma indústria de papel e celulose. Após otimização das variáveis de interesse (pH 7, 2g esferas, 400 mg.L⁻¹) obteve-se como resultado, em 90 min de tratamento, a redução de 59 % da turbidez, 99,6 % da cor verdadeira, 74,9 % de DQO e 87,2 % de fenóis totais.

Em contrapartida, as referências apresentadas (Tabela 12 – resumo), os resultados do presente trabalho com 20 min de tratamento apresentaram uma redução de 82 % da DQO, 96 % da cor, 100 % DBO, 100% de STS e 52% de turbidez; quando utilizado pH 7, 300 mg.L⁻¹ de H₂O₂ e 2 g de massa de esferas de quitosana com ferro imobilizado. Embora tenham sido estudos preliminares, de acordo com os resultados satisfatórios de degradação do efluente obtidos com a matriz de quitosana, associado ao fato de que não sofreram alterações estruturais e de consistência, mostrou ser promissor para aplicação em processos industriais.

TABELA 11 – COMPARAÇÃO ENTRE PROCESSOS FENTON PARA REMEDIAÇÃO DE EFLUENTE PAPELEIRO

| Processo | Fe imobilizado / livre | pH | H ₂ O ₂ | Fe | Tempo | Eficiência | Referência |
|-------------|-------------------------|----|-------------------------------|------------------------|---------|---|--------------------------|
| foto-Fenton | livre | 3 | 2000 mg.L ⁻¹ | 200 mg.L ⁻¹ | 120 min | 73,5% DQO | Rabelo (2005) |
| Fenton | livre | 5 | 50 mM | 2,5 mM | 30 min | 85% cor 88% TOC 89% AOX | Catalkaya e Kargi (2007) |
| foto-Fenton | livre | 5 | 50 mM | 2,5 mM | 30 min | 82,5% cor 82,8% TOC 94% AOX | Catalkaya e Kargi (2007) |
| foto-Fenton | livre | 5 | 50 mM | 2,5 mM | 5 min | 82% cor 85% TOC 93% AOX | Catalkaya e Kargi (2007) |
| Foto-Fenton | livre | 3 | 200 mg.L ⁻¹ | 5 mg.L ⁻¹ | 15 min | 74% DQO 79% área espectral | Neves (2017) |
| foto-Fenton | imobilizado (quitosana) | 7 | 400 mg.L ⁻¹ | 2 g | 90 min | 59% turbidez 74,9% DQO 87,2% fenóis totais 99,6% cor | Souza et al. (2017) |
| foto-Fenton | imobilizado (quitosana) | 7 | 300 mg.L ⁻¹ | 2 g | 20 min | 52% turbidez 82% DQO 96% cor 100% DBO 100% STS | Este trabalho |

FONTE: A autora (2018).

4.2.7 Estudo do potencial de reutilização das esferas

Foram realizados sete testes cíclicos para avaliar a estabilidade e o potencial de reutilização do catalisador imobilizado no tratamento do efluente papelero. Os resultados de eficiência de descoloração estão apresentados na Tabela 13.

TABELA 12 - RESULTADO DOS PARÂMETROS AVALIADOS APÓS OS CICLOS DE REUTILIZAÇÃO DAS ESFERAS

| Parâmetros | Efluente Bruto | Ciclos | | | | | | |
|---------------------------|----------------|--------|------|------|------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Cor (mg.L ⁻¹) | 544 | 16 | 17 | 20 | 22 | 36 | 37 | 75 |
| Turbidez (UNT) | 5,48 | 1,26 | 1,30 | 1,42 | 1,67 | 1,78 | 2,41 | 6,41 |
| DQO (mg.L ⁻¹) | 132 | 18 | 25 | 34 | 47 | 59 | 64 | 100 |

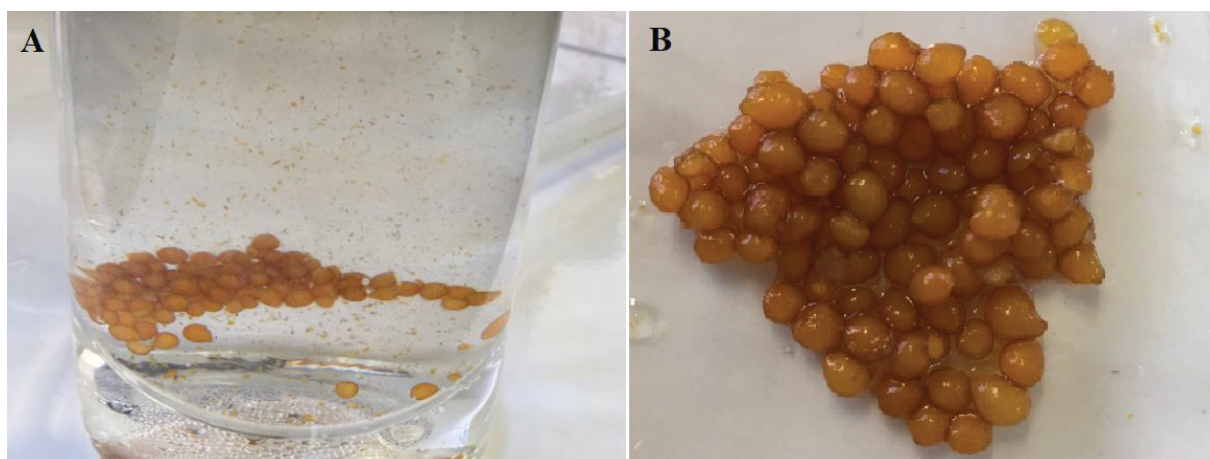
FONTE: A autora (2018).

Os resultados constaram a possibilidade de reutilização das esferas de quitosana, uma vez que, mesmo após seis tratamentos, o processo permaneceu apresentando eficiência de descoloração e degradação mantendo a estrutura das esferas, apesar do decaimento progressivo da eficiência. No sétimo tratamento, as esferas começaram a perder estrutura, o que acarretou em valores mais acentuados de turbidez, cor e, principalmente, da DQO, em decorrência da decomposição do polímero (Figura 35). Durante a reutilização das esferas foi monitorada a concentração de ferro dissolvido no efluente a fim de avaliar uma possível liberação dele para o meio. Todavia, não foi detectada a presença de ferro em solução, comprovando que ele permaneceu sorvido na matriz.

Yang et al. (2014) estudaram a degradação de corante azo utilizando como catalisador o Fe^{2+} em carvão ativado, o qual permaneceu estável em cinco ciclos testados, com eficiência de degradação de aproximadamente 98% em todos os ciclos, mantendo o teor de ferro no material.

Já Souza et al. (2017) atestaram a capacidade de reutilização das esferas de quitosana com ferro imobilizado por seis ciclos, com a manutenção da eficiência de remoção dos parâmetros avaliados similares entre o primeiro e o sexto ciclo.

FIGURA 35 – EFLUENTE TRATADO (A) E ESFERAS DE QUITOSANA COM FERRO (B) APÓS O SÉTIMO TRATAMENTO CONSECUTIVO DO TIPO FOTO-FENTON



FONTE: A autora (2018).

5 CONCLUSÃO

O processo de sorção do ferro foi viável tanto pelo método tradicional (em solução) quanto pelo método assistido por ultrassom. O mapeamento químico (EDS) mostrou que com a utilização do ultrassom houve uma redução significativa do tempo de sorção para uma mesma concentração de ferro, sendo 98,8% para alginato e 95,8% para quitosana.

A análise termogravimétrica mostrou estágios térmicos similares entre as variações de cada tipo de esferas, contudo o Alg/Fe 80h e Alg/Fe/US 60 min apresentaram maior instabilidade até os 100°C, perdendo cerca de 70% de sua massa total, já as de quitosana apenas 13%. Sobre a avaliação dos difratogramas, observou-se que o processo de formação de ambas as esferas, quitosana e alginato, bem como a sorção do ferro, promoveram alteração na organização da cadeia dos polímeros.

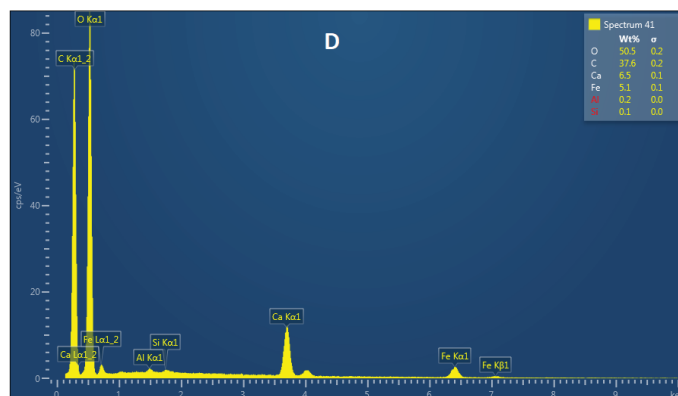
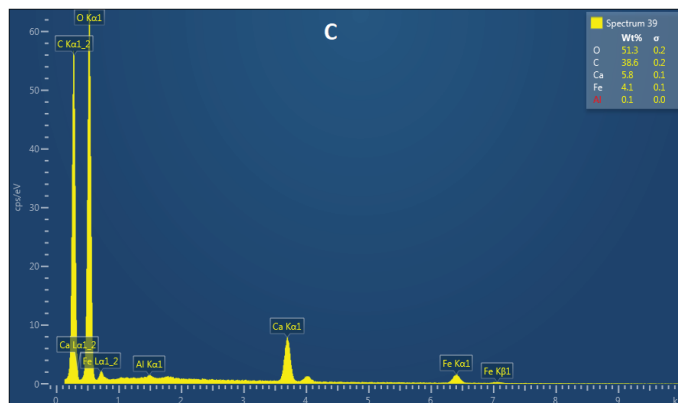
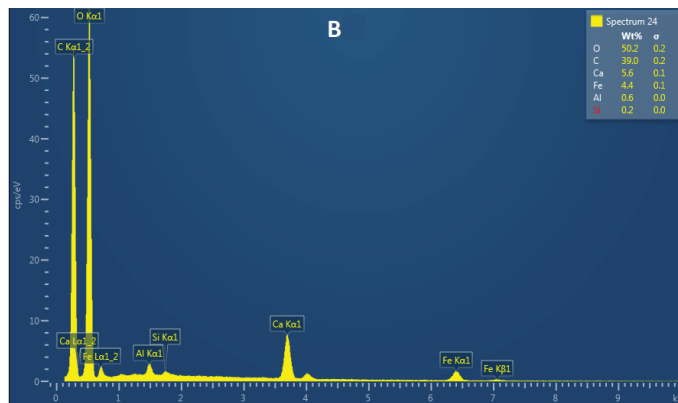
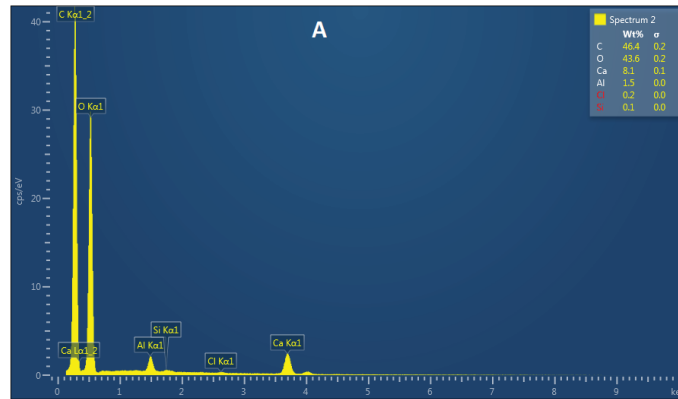
Os estudos preliminares para otimização das variáveis utilizando as esferas de Alg/Fe/US 60 min mostraram que elas não resistiram às condições do tratamento, degradando-se e liberando partículas para a solução. Deste modo, os estudos seguiram apenas com a matriz de quitosana.

Sobre o estudo da adsorção do corante azul de metileno nas esferas Q/Fe/US 75 min, observou-se que não houve redução na coloração durante todo o experimento, portanto foi possível considerar que não houve adsorção. Com o planejamento experimental se obteve respostas de descoloração na faixa de 45,95 a 98,77% durante 5 min de reação, sendo que a maior eficiência foi em pH 7 e a condição otimizada em pH 3, o que evidencia uma ampliação da faixa operacional de pH para o processo foto-Fenton. O estudo cinético revelou que o processo pode ser ajustado a cinética de pseudo-primeira ordem de Langmuir-Hinshelwood.

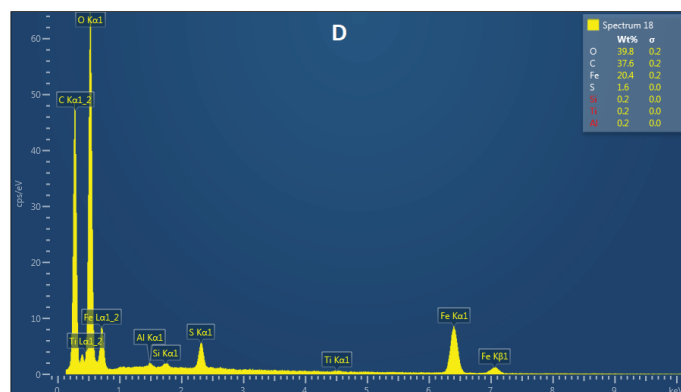
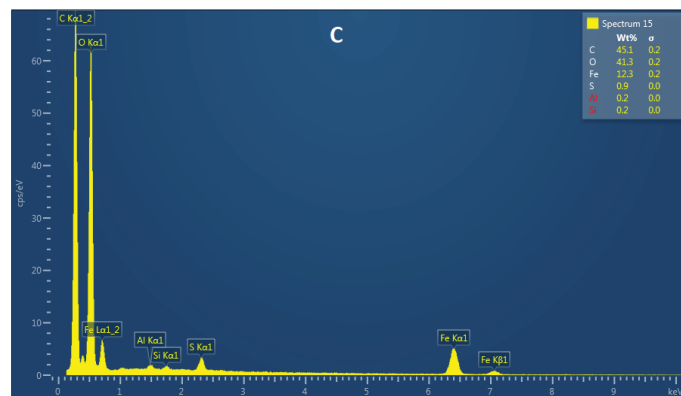
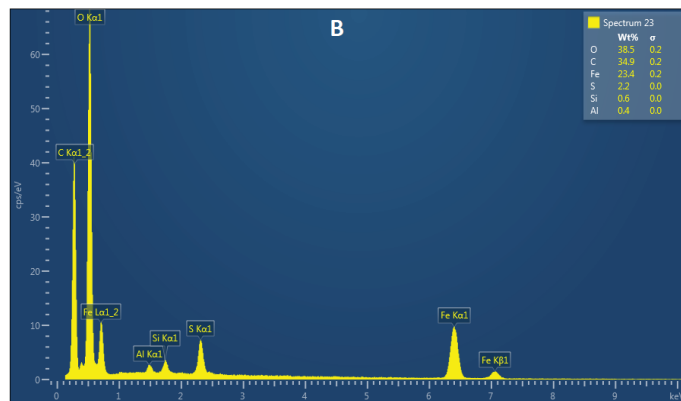
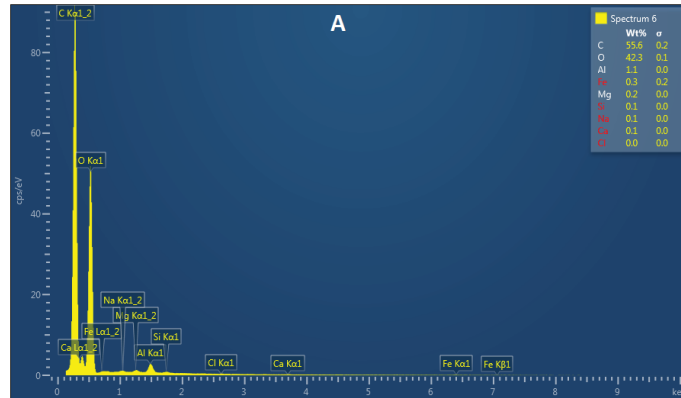
Após a otimização das variáveis foi realizado o tratamento do efluente papelheiro até 100 min, todavia, ao realizar o acompanhamento do perfil espectrofotométrico, definiu-se como 20 min o final do tratamento, obtendo-se significativas eficiências de redução. Além disso, o efluente não apresentou toxicidade crônica nos ensaios realizados com as sementes de rabanete.

Embora tenham sido estudos preliminares da aplicação do processo foto-Fenton ao efluente papelheiro utilizando quitosana com ferro imobilizado, os resultados de eficiência foram satisfatórios, associados ao fato de que as esferas não sofreram alterações estruturais e de consistência mesmo após 6 ciclos de tratamento.

APÊNDICE 1 - DISTRIBUIÇÃO ELEMENTAR DAS ESFERAS DE ALGINATO DE CÁLCIO (A), ALG/FE 40H (B), ALG/FE 80H (C), ALG/FE/US 60 MIN (D)



APÊNDICE 2 - DISTRIBUIÇÃO ELEMENTAR DAS ESFERAS DE QUITOSANA
RETICULADA (A), Q/FE 30H (B), Q/FE/US 15 MIN (C), Q/FE/US 75 MIN (D)



REFERÊNCIAS

- AGÜERO, L., ZALDIVAR-SILVA, D., PEÑA, L., DIAS, M. L. **Alginate microparticles as oral colon drug delivery device: A review**. Carbohydrate Polymers, v. 168, p. 32 - 43, 2017.
- ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A.; DURÁN, N. **Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio**. Química Nova, v. 27, n. 5, p. 818-824, 2004.
- ALMEIDA, M. F. **Avaliação do processo de adsorção-fotodegradação com esferas de TiO₂-quitosana para o tratamento de efluente de indústria têxtil**. 144 f. Dissertação (Pós-Graduação em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa. Minas Gerais, 2011.
- AMARAL, K. J. **Uso de Água em Indústria de Papel e Celulose sob a Ótica da Gestão de Recursos Hídricos**. 187 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2008.
- ANALÍTICA. **Perguntas frequentes sobre banhos ultrassônicos**. Disponível em: <[https://www.analiticaweb.com.br/informe/banhos-elma-03-015/elma_aplicacoes_faq .pdf](https://www.analiticaweb.com.br/informe/banhos-elma-03-015/elma_aplicacoes_faq.pdf)>. Acesso em: 22.01.2018.
- APHA (2012). **American Public Health Association**. Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater. 22ed. Washington: American Public Health Association, 2012.
- BONFIM, L. T.; SILVA, D. F.; SOUZA, J. B.; CAVALLINI, G. S.; LESS, F. R. **Análise da eficiência do conjunto coagulação/precipitação no pós-tratamento de efluente de uma indústria de papel e celulose**. Revista de Engenharia e Tecnologia, n. 5, v. 3, p. 15 - 24, 2013.
- BONINE, B. M.; POLIZELLI, P. P; BONILLA-RODRIGUEZ, G. O. **Immobilization of a Plant Lipase from *Pachira aquatica* in Alginate and Alginate/PVA Beads**. Hindawi Publishing Corporation. Enzyme Research, v. 2014.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA. **Resolução CONAMA nº 430/11**, de 13 de maio de 2011 – In: Resoluções, 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br>>. Acesso em: 16.01.2017.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA. **Resolução CONAMA nº 357/05**, de 17 de março de 2005 – In: Resoluções, 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br>>. Acesso em: 16.01.2017.
- BRITO, N. N; SILVA, V. B. M. **Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental**. Revista Eletrônica de Engenharia Civil, n. 3, v. 1, p. 36 - 47, 2012.
- CATALKAYA, E. C.; KARGI, F. **Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study**. Journal of Hazardous Materials, v. 139, p. 244-253, 2007.

CELULOSE RIOGRANDENSE. **Relatório de Sustentabilidade de 2014**. Disponível em: <<http://www.celuloseriograndense.com.br/responsabilidade#relatorios-de-sustentabilidade>>. Acesso em: 10.10.2017.

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

COSTA FILHO, B. M.; SILVA, V. M.; SILVA, J. O.; HORA M.; ANTONIO E. **Coupling coagulation, flocculation and decantation with photo-Fenton process for treatment of industrial wastewater containing fipronil: Biodegradability and toxicity assessment**. Journal of Environmental Management, v. 174, p. 71-78, 2016.

COVINICH, L. G.; BENGOCHEA, D. I.; FENOGLIO, R. J.; AREA, M. C. **Advanced oxidation processes for wastewater treatment in the pulp and paper industry: A review**. American Journal of Environmental Engineering, Rosemead, v. 4, n. 3, p. 56-70, 2014.

ÇINAR, S.; KAYNARB, Ü. H.; AYDEMIRA, T.; KAYNARC, S. Ç.; AYVACIKLIC, M. **An efficient removal of RB5 from aqueous solution by adsorption onto nano-ZnO/Chitosan composite beads**. International Journal of Biological Macromolecules, v. 96, p. 459 - 465, 2017.

EUROPEAN COMMISSION. **Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Pulp, Paper and Board**. Joint Research Centre. Institute for Prospective Technological Studies. Disponível em: <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/PP_revised_BREF_2015.pdf>. Acesso em: 08.01.2018.

DALPONTE, I. MATHIAS, A. L.; JORGE, R. M. M.; WEINSCHUTZ, R. **Degradação fotocatalítica de tartrazina com TiO₂ imobilizado em esferas de alginato**. Química Nova, v. 39, nº 10, p. 1165-1169, 2016.

DALPONTE, I. **Degradação fotocatalítica de tartrazina com TiO₂ imobilizado em esferas de alginato**. 96 f. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente Urbano e Industrial) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia em parceria com a Universidade de Stuttgart e o Sistema Nacional de Aprendizagem Industrial do Paraná. Curitiba, 2015.

DÍEZ, A. M; IGLESIAS, O.; ROSALES, E.; SANROMÁN, M. A; PAZOS, M. **Optimization of two-chamber photo electro Fentonreactor for the treatment of winery wastewater. Process Safety and Environmental Protection**, v. 101, p. 72–79, 2016.

ELDORADO. Sustentabilidade. **Aproveitando ao máximo os recursos hídricos**. Disponível em:<<http://www.eldoradobrasil.com.br/Sustentabilidade/Meio-Ambiente-Sustentabilidade/Agua>>. Acesso em: 08.10.2017.

FAN, H.J.; HUANG, S.T.; CHUNG, W.H.; JAN, J.L.; LIN, W.Y.; CHEN, C.C. **Degradation pathways of crystal violet by Fenton and Fenton-like systems: Condition optimization and intermediate separation and identification**. Journal of Hazardous Materials, v. 171, p. 1032-1044, 2009.

FÁVERE, V. T. **Adsorção dos íons Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II) pelo biopolímero quitina, quitosana e pelas quitosanas modificadas**. 153 f. Tese (Doutorado no Programa de Pós Graduação em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 1994.

FARZANA, M. H.; MEENAKSHI, S. **Photo-decolorization and detoxification of toxic dyes using titaniumdioxide impregnated chitosan beads**. International Journal of Biological Macromolecules, v. 70, p. 420–426, 2014.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N.; ZAMORA, P.P. **Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas**. Química Nova, v. 23, p. 504-511, 2000.

GAO, M., ZHANG, D., LI, W., CHANG, J., LIN, Q., XU, D., MA, H. **Degradation of methylene blue in a heterogeneous Fenton reaction catalyzed by chitosan crosslinked ferrous complex**. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 67, p. 355–361, 2016.

GARCIA-CRUZ, C. H.; FOGGETTI, U.; SILVA, A. N. **Alginato bacteriano: Aspectos tecnológicos, características e produção**. Química Nova, v. 31, n. 7, p. 1800-1806, 2008.

GILPAVAS, E.; DOBROSZ-GÓMEZ, I.; GÓMEZ-GARCÍA, M. A. **Coagulation-flocculation sequential with Fenton or Photo-Fenton processes as an alternative for the industrial textile wastewater treatment**. Journal of Environmental Management, v. 191, p. 189-197, 2017.

GOBBO, L. A. **Aplicação da difração de raios-x e método de rietveld no estudo de cimento Portland**. 273 f. Tese (Doutorado no Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia) - Universidade de São Paulo, Instituto de Geociência. São Paulo, 2009.

GOMBOTZ, W.R.; WEE, S.F. **Protein release from alginate matrices**. Advanced Drug Delivery Reviews, v. 31, p. 267-285, 1998.

IBÁ - INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **Dados do Setor**. 2017. Disponível em: <http://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA_RelatorioAnual2017.pdf>. Acesso em: 01.08.2017.

ICTAC – **International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry**. Disponível em: <<http://www.ictac.org/>>. Acesso em: 02.02.2018.

IGLESIAS, O.; GÓMEZ, J.; PAZOS, M.; SANROMÁN, M. Á. **Electro-Fenton oxidation of imidacloprid by Fe alginate gel beads**. Applied Catalysis B: Environmental, 144, p. 416 – 424, 2014.

KAMALI, M.; KHODAPARAS, Z. **Review on recent developments on pulp and paper mill wastewater treatment**. Ecotoxicology and Environmental Safety, v.114, p. 326-342, 2014.

KLABIN. **A sustentabilidade na Klabin em 2016**. Disponível em: <<https://s3.amazonaws.com/rs-klabin-2016/klabin+relatorio+impresso.pdf>>. Acesso em: 16.10.2017.

KURITZA, J. C. **Aplicação da coagulação, floculação e sedimentação como pós-tratamento de efluente de uma indústria de papel e celulose**. 2012, 109 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade Estadual do Centro-Oeste, Irati, 2012.

MARTIN, C. **Indústria de celulose e papel registra contínuas reduções de consumo de água**. Revista O Papel, p. 20 – 30, Maio, 2015.

MARTINS, L. M.; SILVA, C. E.; NETO, J. M. M.; LIMA, A. S.; MOREIRA, R. F. P. M. **Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC**. Eng Sanit Ambient, v. 16, p. 261-270, 2011.

MASOMBOON, N.; CHENB, C. W.; ANOTAIC, J.; LU, M. C. **A statistical experimental design to determine o-toluidine degradation by the photo-Fenton process**. Chemical Engineering Journal, v. 159, p. 116–122, 2010.

MAUI. Mestrado Internacional e Profissional em Meio Ambiente Urbano e Industrial. **Relatório do 9º Curso de Extensão Internacional na Alemanha em Meio Ambiente 2017**. Stuttgart, 2017.

MIELI, J. C. A. **Sistemas de avaliação ambiental na indústria de celulose e papel**. 2007, 99 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.

NEVES, L. C. **Pós-tratamento de efluente secundário de indústria de papel por ultrafiltração, UV/H₂O₂ e foto-Fenton**. 2017, 121 f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) - Universidade Estadual do Centro Oeste do Paraná, Irati, 2017.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R.A.; VILLA, R.D. **Fundamentos e Aplicações ambientais dos processos fenton e foto-Fenton**. Química Nova, v. 30, p. 400-408, 2007.

OLIVEIRA, M.C.; NOGUEIRA, R. F. P.; NETO, J. A. G. **Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton**. Química Nova, v. 24, p. 188-190, 2001.

PAULINO, T.R.S.; ARAÚJO, R.S.; SALGADO, B.C.B. **Estudo de oxidação avançada de corantes básicos via reação Fenton (Fe⁺²/H₂O₂)**. Eng Sanit Ambient, v.20, p. 347-352, 2015.

PENICHE, C.; HOWLAND, I.; CARRILLO, O.; ZALDIVAR, C.; ARGUELLES-MONAL, W. **Formation stability of shark liver oil loaded chitosan/calcium/alginate capsules**. Food Hydrocolloids, v.18, p. 865-871, 2004.

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

RABELO, Márcio Dias. **Avaliação da aplicação combinados dos processos foto-Fenton e biológico no tratamento de efluentes de indústria de celulose kraft branqueada**. 2005, 102 f. Tese (Doutorado em Agroquímica). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2005.

RAD, L. R.; IRANI, M.; DIVSAR, F.; POURAHMAD, H.; SAYYAFAN, M. S.; HARIRIAN, I. **Simultaneous degradation of phenol and paracetamol during photo-Fenton process: Design and optimization**. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 47, p. 190–196, 2015.

REZGUI, S.; AMRANEA, A.; FOURCADEA, F.; ASSADIA, A.; MONSERB, L.; ADHOUMC, N. **Electro-Fenton catalyzed with magnetic chitosan beads for the removal of Chlordimeform insecticide**. Applied Catalysis B: Environmental, v. 226, p. 346–359, 2018.

RODRÍGUEZ-CHUECA, J.; AMOR, C.; FERNANDES, J. R.; TAVARES, P. B.; LUCAS, M. S.; PERES, J. A. **A statistical experimental design to determine o-toluidine degradation by the photo-Fenton process**. Chemosphere, v. 145, p. 351-359, 2016.

ROSALES, E.; IGLESIAS, O.; PAZOS, M.; SANROMÁN, M. A. **Decolourisation of dyes under electro-Fenton process using Fe alginate gel beads**. Journal of Hazardous Materials, v. 213–214, p. 369–377, 2012.

SILVA, J. M., ZINI, C. A., CARAMÃO, E. B. **Aplicação da cromatografia gasosa bidimensional abrangente como microdetector de captura de elétrons para determinação de agrotóxicos em sedimentos**. Química Nova, v. 34, nº 6, p. 962 – 967, 2011.

SOARES, J. P.; SANTOS, J. E.; CHIERICE, G. O.; CAVALHEIRO, E. T. G. **Thermal behavior of alginic acid and its sodium salt**. Eclética Química, v. 29, nº 2, p. 53 – 56, 2004.

SOON, A. N., HAMEED, B. H. **Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process**. Desalination, v. 269, p. 1–16, 2011.

SOUZA, K. V. **Desenvolvimento de espécies de ferro imobilizadas em matrizes poliméricas e sua utilização na remediação de resíduos industriais**. 167 f. Tese (Doutorado em Química Orgânica). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

SOUZA, K. V.; LOPES, E. O.; BARTIKO, D.; VIDAL, C. M. S.; SOUZA, J. B. **Utilização de biopolímero no tratamento de efluentes da indústria de papel e celulose por Processo Oxidativo Avançado**. Scientia Forestalis, v. 45, n. 114, p.363-372, 2017.

TAMBOSI, J. L. **Remediação de efluente da indústria de papel e celulose por processos oxidativos avançados e coagulação férrica**. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

TEIXEIRA, B. A. P. C.; JARDIM, F. W. **Processos oxidativos avançados: Conceitos teóricos**. Caderno Temático. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Laboratório de Química Ambiental. p.485, 2004.

TODESCHINI, J. K. P. **Síntese enzimática de biodiesel em reatores contínuos e em batelada: aspectos do uso de diversas fontes de óleos, do conceito de combi-lipases e do ultrassom**. 171 f. Tese (Doutorado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

TORRADES, F.; GARCÍA-MONTAÑO, J. **Using central composite experimental design to optimize the degradation of real dye wastewater by Fenton and photo-Fenton reactions.** *Dyes and Pigments*, v. 100, p. 184-189, 2014.

TORRES, M. A.; VIEIRA, R. S.; BEPPU, M. M.; SANTANA, C. C. **Produção e Caracterização de Microesferas de Quitosana Modificadas Quimicamente.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 15, n° 4, p. 306-312, 2005.

UNESCO. Organização das Nações Unidas para a Educação, Ciência e Cultura. **Água para um mundo sustentável. Relatório Mundial das Nações Unidas sobre Desenvolvimento dos Recursos Hídricos.** Itália, p. 8, 2015.

U. S. – EPA: United States Environmental Protection Agency. **Ecological Effects Test Guidelines. OPPTS 850.4200. Seed Germination-Root Elongation Toxicity Test.** EPA 712-C-96-154, 1996.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgoto.** Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 3 ed. 2005, 452 p.

WEHRLE. **Utilização da filtração por membranas no tratamento e reciclagem de efluentes industriais – Estudos de Caso.** Stuttgart (Alemanha), 03 de nov. de 2017. Palestra proferida na Universität Stuttgart.

WRÓBEL-IWANIEC, I., DÍEZ, N., GRYGLEWICZ, G. **Chitosan-based highly activated carbons for hydrogen storage.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, p. 5788 – 5796, 2015.

YANG, C.; WANG, D.; TANG, Q. **The synthesis of NdFeB magnetic activated carbon and its application in degradation of azo dye methyl orange by Fenton like process.** *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Taipei, v. 45, p. 2584-2589, 2014.