

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
AMBIENTAL**

BEATRIZ LIMA SANTOS KLIENCHEN DALARI

**UTILIZAÇÃO DE ESFERAS DE QUITOSANA NO PROCESSO
FOTO-FENTON HETEROGÊNEO NO TRATAMENTO DE
EFLUENTE TÊXTIL**

Florianópolis
2018

Beatriz Lima Santos Klienchen Dalari

**UTILIZAÇÃO DE ESFERAS DE QUITOSANA NO PROCESSO
FOTO-FENTON HETEROGÊNEO NO TRATAMENTO DE
EFLUENTE TÊXTIL**

Dissertação submetida ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito para a obtenção do grau de mestre em Engenharia Ambiental.

Orientadora: Prof.^a Dra. Maria Eliza Nagel Hassemer.

Florianópolis
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Pós-Graduação Automática da Biblioteca Universitária da UFSC

Dalari, Beatriz Lima Santos Klienchen Dalari

Utilização de esferas de quitosana no processo foto-fenton heterogêneo no tratamento de efluente têxtil/ Beatriz Lima Santos Klienchen Dalari; orientadora, Maria Eliza Nagel Hassemer.

Florianópolis, SC, 2018.

106 p.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.

Inclui referências

1, Engenharia Ambiental. 2, Efluente têxtil. 3, Esferas de quitosana. 4, foto-Fenton Heterogêneo 5 Processos oxidativos avançados. I. Nagel-Hassemer, Maria Eliza, II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. III. Título.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL
CENTRO TECNOLÓGICO



**“UTILIZAÇÃO DE ESFERAS DE QUITOSANA NO PROCESSO FOTO-FENTON
HETEROGÊNEO PARA TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL”**

BEATRIZ LIMA SANTOS KLIENCHEN DALARI

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de

MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL

na Área de Engenharia Ambiental.

Aprovado por:

Prof.ª Maria Eliza Nagel Hassemer, Dr.ª
(Orientadora)

Prof.ª Maria Ângeles Lobo Recio, Dr.ª

Prof. Everton Skoronski, Dr.

Prof.ª Maria Eliza Nagel Hassemer, Dr.ª
(Coordenadora)

FLORIANÓPOLIS, SC – BRASIL
MARÇO/2018

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela a vida, pela proteção diária e por ter me guiado até aqui.

A minha mãe Janinha, meu pai Wagner e minha mana Anna. Mãe, por ser meu exemplo de força e caráter, por não medir esforços para me ver bem, por ter abdicado de inúmeras coisas para que eu pudesse ter tudo. Mana obrigada por ser meu bem mais precioso, minha companheira e melhor amiga. E pai, obrigada por me guiar e proteger da onde quer que esteja. Sem vocês, eu nada seria.

A Maria Eliza (nossa Mãe), pela oportunidade de desenvolver esse trabalho, pela confiança e principalmente pela nossa amizade construída ao longo desses dois anos.

A Sachi e Maria pela ajuda na pesquisa, por serem meninas maravilhosas e por trabalharem sempre com humor e responsabilidade.

A Fabíola (Fafa), Cristiane (Plena), Mayara (Mânbara), Bruna (Brubru), Naiara (Nai), Priscilla (Pri), Francis (Franzinha) e aos colegas do LARA, André, Carol, Rolando, Léo, pela amizade, convivência, pelo aprendizado e por toda disponibilidade, esse trabalho não sairia sem a ajuda de cada um.

Ao meu tio Jank, pelas considerações feitas, ajudas nos congressos e por ser meu tio preferido e único.

Aos de sempre Égôn, Gustavinho, Mands, Débs, Rere; As amiguinhas, Migs, Nana, Mary, Ceci, Jezi, Jé, Cacá, Gabi, Kátia, Rafa, por serem meus grandes amigos, fazerem do mundo um lugar melhor e por fazer a minha vida mais feliz!

Ao Thiago, pela ajuda não só técnica, mas por todo o incentivo, apoio, amor e por ser meu companheiro de vida.

Aos professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental e aos membros da banca, pelo aprendizado de qualidade que me proporcionaram.

A CAPES, pela bolsa de estudos concedida.

A todos que fizeram parte direta ou indiretamente desse trabalho, obrigada!

O começo de todas as ciências é o espanto de
as coisas serem o que são.

(Aristóteles)

RESUMO

As indústrias têxteis tratam seus efluentes com métodos convencionais que apresentam limitações na remoção de cor e na degradação de poluentes não recalcitrantes. Para minimizar essa problemática, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POA), os quais são aplicados na degradação de compostos orgânicos tóxicos e resistentes, como os corantes. Dentre os POA, o Fenton Heterogêneo recebe atenção, pois possui elevada eficiência de descoloração e simplicidade operacional, tendo seu desempenho significativamente melhorado quando assistido por fontes de radiação ultravioleta (UV) ou visível. Nesse contexto, o objetivo desse trabalho é avaliar a eficiência do processo foto-Fenton Heterogêneo, na aplicação de um efluente têxtil real, tendo como catalisador heterogêneo, esferas de quitosana. Para isso, foram realizados ensaios em escala laboratorial em um reator fotoquímico equipado com uma lâmpada de mercúrio de 125 W. A coleta das amostras foi realizada nos tempos 15, 30, 45, 60, 75, 90 e 105 minutos. A concentração de H_2O_2 aplicada foi de $400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e a massa de esferas de quitosana utilizada foi de 2g, recobertas com Ferro. Os resultados apresentaram uma taxa de descoloração de 90,63%. Foi possível verificar a eficiência do processo em pHs mais elevados, sem que ocorresse a precipitação do Ferro. A toxicidade do efluente de estudo, antes e pós-tratamento foto-oxidativo foi investigada com bioensaios utilizando microscutáceo *Daphnia magna* e semente de alface *Lactuca sativa*. Ambos os ensaios revelaram que o processo aplicado diminuiu a toxicidade em termos de concentração, entretanto não sendo suficiente para atingir os padrões exigidos pela Portaria da 017/02 da FATMA (Atual IMA).

Palavras-chave: Efluente têxtil; Esferas de quitosana; Foto-Fenton Heterogêneo, Processos Oxidativos Avançados.

ABSTRACT

The textile industries treat their effluents with conventional methods that have limitations in the removal of color and in the degradation of non recalcitrant pollutants. To minimize this problem, we emphasize the Advanced Oxidative Processes (POA), which are applied in the degradation of toxic and resistant organic compounds, such as dyes. Among the AOPs, the Fenton Heterogeneous receives attention because it has high efficiency of discoloration and operational simplicity, and its performance is significantly improved when assisted by sources of ultraviolet (UV) or visible radiation. In this context, the objective of this work is to evaluate the efficiency of the photo-Fenton Heterogeneous process in the application of a real textile effluent, having as a heterogeneous catalyst, chitosan spheres. For this, tests were carried out on a laboratory scale in a photochemical reactor equipped with a mercury lamp of 125W. Samples were collected at times 15, 30, 45, 60, 75, 90 and 105 minutes. The concentration of H₂O₂ applied was 400 mg.L⁻¹ and the mass of chitosan spheres used was 2 g, coated with Iron. The results showed a discoloration rate of 90.63%. It was possible to verify the efficiency of the process at higher pHs, without precipitation of Iron occurring. In the removal of total solids, there was a small percentage of 9.70% and total dissolved solids was 12.7%. The effluent toxicity study, before and after photo-oxidative treatment was investigated with bioassays using *Daphnia magna* and *Lactuca sativa* lettuce seed. Both tests revealed that the applied process decreased the toxicity in terms of concentration, however not being sufficient to reach the standards required by FATMA (Actual IMA) Ordinance N^o 017/02.

Key words: Textile efluente; Chitosan spheres; Photo-Fenton Heterogeneous; Advanced Oxidative Processes

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Cadeia têxtil simplificada.....	7
Figura 2-Cadeia produtiva têxtil.....	8
Figura 3- Representação dos despejos oriundos do processamento de tecido de algodão e sintéticos.....	9
Figura 4- Características dos parâmetros dos despejos onde: a) DBO alta, muitos sólidos, pH de neutro a alcalino; b) e c) pH neutro, temperatura, DBO e teor de sólidos totais elevados; d) temperatura elevada e altos teores de DBO, alcalinidade e teor de sólidos totais; e) DBO elevada, pH alcalino e muitos sólidos; f) DBO baixa, pH fortemente alcalino e poucos sólidos; g) pH neutro a alcalino, muitos sólidos e alta DBO; h) elevada DBO, pH alcalino; i) elevada DBO e pH alcalino; j) DBO, sólidos e pH alcalino.	9
Figura 5- Estrutura da celulose (a) e quitina (b).	23
Figura 6- Estrutura química da Quitina e Quitosana.....	24
Figura 7- Fluxograma da etapa das atividades.....	30
Figura 8- Estação de tratamento da empresa de tinturaria.	31
Figura 9– Fluxograma do processo biológico da empresa de tinturaria e ponto de coleta.....	32
Figura 10- Representação esquemática do reator fotoquímico. 1) Agitador magnéticos; 2) Tubo de quartzo; 3) Lâmpada a vapor de mercúrio; 4) Coletor de amostra; 5) Entrada e saída de água de refrigeração; 6) Refrigerador.....	33
Figura 11- Reator fotoquímico com lâmpada UV.....	37
Figura 12- Síntese da metodologia aplicada nos ensaios de toxicidade.	40
Figura 13 - Esferas de quitosana formadas após reação com NaOH.	43
Figura 14- Representação das ligações cruzadas entre duas cadeias poliméricas da quitosana com glutaraldeído.	44
Figura 15- Esferas reticuladas com glutaraldeído.....	45
Figura 16 - Esferas de quitosana com ferro adsorvido.....	46
Figura 17 – Análise de MEV com aumento de 30 vezes para a) esferas de quitosana não reticulada, b) esfera reticulada e c) esfera reticulada com ferro adsorvido.	48
Figura 22- Descoloração do efluente ao longo do tempo.....	53
Figura 25 - Percentual de redução dos Compostos Aromáticos.....	56
Figura 26- Decréscimo da concentração de H ₂ O ₂ durante 105 minutos de tratamento e coloração indicativa da presença de H ₂ O ₂ no efluente, para os 3 ensaios realizados.	57
Figura 27- Velocidade média de decomposição do peróxido de hidrogênio.	59
Figura 28- Gráfico <i>box plot</i> destacando os valores médios de ST em E2 e pós processo oxidativo.	60

Figura 29- Gráfico <i>box plot</i> destacando os valores médios de SDT em E2 e pós processo oxidativo.	61
Figura 30- Variação do pH ao longo do processo foto-oxidativo nos 3 ensaios realizados.	62
Figura 31- Germinação das sementes em a) Branco b) E2 e c) no efluente pós processo oxidativo (105 minutos).	66
Figura 32- Percentual de inibição do crescimento do hipocótilo da planta.	67
Figura 33- Percentual de crescimento da radícula.	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Classificação dos corantes quanto ao tipo de fibra e a sua classe química.	13
Tabela 2- Termos utilizados em testes de toxicidade.	15
Tabela 3- Principais espécies para avaliar a toxicidade.	16
Tabela 4- Valores do potencial padrão de redução (E°) de algumas espécies oxidantes.	17
Tabela 5- Principais sistemas de oxidação avançada.	19
Tabela 6- Principais propriedades da quitosana.	27
Tabela 7- Valores médios de caracterização dos efluentes bruto e pós-tratamento biológico fornecidos pela empresa.	32
Tabela 8- Variáveis utilizadas no planejamento para obtenção das melhores configurações.	36
Tabela 9- Matriz do delineamento experimental.	36
Tabela 10- Parâmetros a serem analisados.	37
Tabela 11- Caracterização do efluente pós-tratamento biológico (E2).	42
Tabela 12- Níveis definidos do planejamento fatorial.	51
Tabela 13 - Experimento fatorial 2^2 e resposta para cada ensaio.	52
Tabela 14- Características dos efluentes e sua resposta a toxicidade em relação a CE50%.	63
Tabela 15- Classificação da toxicidade em relação a CE50%.	64
Tabela 16- Valores da unidade tóxica e Fator de Diluição.	64
Tabela 17- Percentual de germinação das sementes <i>L. sativa</i> ao longo de 105 minutos de ensaio.	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

•OH	-	Radical hidroxila
ABNT	-	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AOX	-	Organohalogenados adsorvíveis
BSE	-	<i>Backscattering electrons</i>
CE ₅₀	-	Concentração efetiva que causa efeito em 50% dos organismos testados
CL ₅₀	-	Concentração efetiva que causa letalidade em 50% dos organismos testados
CENO	-	Concentração de efeito não observado
CEO	-	Concentração de efeito observado
CETESB	-	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	-	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COD	-	Carbono orgânico dissolvido
COT	-	Carbono orgânico total
DBO ₅	-	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	-	Demanda química de oxigênio
EDS	-	Espectroscopia de energia dispersiva
EQ	-	Esfera de quitosana
ER	-	Esfera de quitosana reticulada
ERF	-	Esfera de quitosana reticulada com Ferro adsorvido
E2	-	Efluente têxtil pós-tratamento biológico de lodos ativados
FD	-	Fator de diluição
FATMA	-	Fundação do Meio Ambiente
GD	-	Grau de desacetilação
HO ₂ •	-	Radical hidroperoxila
H ₂ O ₂	-	Peróxido de hidrogênio
IMA	-	Instituto do Meio Ambiente
kw	-	Quilovolt
LABTOX	-	Laboratório de Toxicologia
LARA	-	Laboratório de Reúso de Águas
LIMA	-	Laboratório Integrado do Meio Ambiente
nm	-	Nanômetro
MEV	-	Microscopia eletrônica de varredura
NTU	-	Unidade nefelométrica de turbidez
pH	-	Potencial hidrogeniônico
POA	-	Processos oxidativos avançados
R•	-	Radical orgânico

RH	-	Composto orgânico
RO ₂ •	-	Radical peróxido orgânico
SDT	-	Sólidos dissolvidos totais
SE	-	Secondary electron
SST	-	Sólidos suspensos totais
ST	-	Sólidos totais
UFSC	-	Universidade Federal de Santa Catarina
UV	-	Ultravioleta
UV-Vis	-	Ultravioleta e visível
v	-	Volume
V	-	Volts
Vis	-	Visível
W	-	Watt
λ	-	Comprimento de onda

SUMÁRIO

1.1 OBJETIVOS.....	4
1.1.1 Objetivo Geral	4
1.1.2 Objetivos Específicos	4
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL.....	5
2.1.1 Indústria têxtil no Brasil	5
2.1.2 Indústria têxtil em Santa Catarina.....	6
2.1.3 Processo produtivo	6
2.2 EFLUENTE TÊXTIL	8
2.3 CORANTES	11
2.4 TOXICIDADE	14
2.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	17
2.5.1 Processo Fenton.....	19
2.5.2 Processo foto-Fenton	21
2.5.3 Processo Fenton Heterogêneo.....	21
2.6 QUITINA E QUITOSANA	23
2.6.1 Aspectos químicos da Quitosana	26
2.6.2 Reticulação	28
2.7 LEGISLAÇÃO	29
3 METODOLOGIA	30
3.1 ESTRATÉGIA DE TRABALHO.....	30
3.2 EFLUENTE TÊXTIL	31
3.3 REATOR EM ESCALA BANCADA	32
3.4 ESFERAS DE QUITOSANA.....	33
3.4.1 Preparação das esferas de quitosana	34
3.4.2 Reticulação das esferas de quitosana	34
3.4.3 Sorção de ferro nas matrizes	34
3.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS).....	34
3.5 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	35
3.5.1 Estudo da estabilidade e da lixiviação do ferro das matrizes frente à variação de pH.....	35

3.5.2 Estudo da estabilidade e da lixiviação do ferro das matrizes frente à variação de temperatura	35
3.5.3 Planejamento experimental	35
3.5.4 Ensaios foto-Fenton heterogêneo	36
3.6 CONTROLE ANALÍTICO	37
3.7 ANÁLISES TOXICOLÓGICAS	38
3.7.1 Toxicidade com organismo teste <i>Daphnia Magna</i>	38
3.7.2 Toxicidade com organismo teste <i>Lactuca sativa</i>	39
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE	42
4.2 ESFERAS DE QUITOSANA	43
4.2.1 Esferas adsorvidas com ferro	45
4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).	47
4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	51
4.4 PARAMETROS FÍSICO-QUÍMICOS	53
4.4.1 Remoção de cor, Turbidez e Compostos Aromáticos	53
4.4.2 Peróxido residual e Cinética de decomposição do [H ₂ O ₂]	56
4.4.3 DBO ₅ , Sólidos e pH	59
4.5 ENSAIOS DE TOXICIDADE	62
4.5.1 Ensaios com <i>Daphnia magna</i>	62
4.5.2 Ensaios com <i>Lactuca sativa</i>	65
5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	69
6 REFERÊNCIAS	71
APÊNDICE	88

1 INTRODUÇÃO

As indústrias têxteis ocupam um dos mais importantes setores industriais no Brasil, inclusive na região de Santa Catarina, no Vale do Itajaí. São mundialmente conhecidas como uma das maiores consumidoras de água em seus processos produtivos (80-100 m³/ton de tecido acabado) e, conseqüentemente, uma das maiores geradoras de efluentes industriais (SAVIN; BUTNARU, 2008).

Segundo Silva (2015), o efluente liberado, em grandes volumes no processo de tingimento, possui elevada carga orgânica, alto teor de sais inorgânicos, sólidos suspensos, pH variável, presença de surfactantes e, principalmente, uma alta concentração de corantes. Segundo Beltrame (2000) o processo de tingimento compreende três fases, montagem, fixação e tratamento final. Sendo assim, o efluente libera uma série de contaminantes incluindo ácidos, compostos alcalinos, sólidos solúveis e compostos tóxicos que não se fixam nas fibras do tecido durante o processo de tingimento.

No âmbito da produção mundial de corantes cerca de 10 a 15% são lançados no meio ambiente durante o processo de manufatura dos produtos por não aderir às fibras do tecido (MATTAR, 2015).

Os corantes são considerados demasiadamente poluentes e podem causar alterações no ecossistema aquático como a diminuição da transparência da água e da penetração da radiação solar e, conseqüentemente, da atividade fotossintética e da solubilidade dos gases, e, como agravante, apresenta alta toxicidade e possível acumulação no meio ambiente (VASQUES et al., 2011). A remoção de corantes têxteis de efluentes industriais é um dos principais problemas em tecnologia de tratamento de águas (BALCI et al., 2011). Dessa forma, os processos mais utilizados para tratar esses poluentes são os processos biológicos e físico-químicos, contudo estes são ineficientes na degradação efetiva desses poluentes.

Assim, novos métodos de tratamento estão sendo estudados com o objetivo de degradar totalmente esses contaminantes, sendo que dentre esses se destacam os processos oxidativos avançados (POA), os quais são aplicados na degradação de compostos orgânicos tóxicos e resistentes, como os corantes reativos (GUIMARÃES et al., 2012). Estes processos são baseados na geração de radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), um poderoso agente oxidante não seletivo que pode reagir com vários tipos de compostos orgânicos, inclusive recalcitrantes (AMORIM et al., 2013).

O processo Fenton, o mais popular dos POA, tem sido considerado um dos processos mais eficientes para a remoção de cor de águas residuais produzidas por tingimento, fabricação de têxteis e outros processos industriais (KARTHIKEYAN et al., 2012). O processo é caracterizado pela reação entre o íon ferroso (Fe^{2+}) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para a geração do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), altamente oxidante (NOGUEIRA et al., 2007).

O processo Fenton promove a degradação de muitos poluentes de relevância ambiental, porém a eficiência na degradação pode ser significativamente melhorada se o sistema for assistido por radiação ultravioleta ou visível, passando a ser denominado de sistema foto-Fenton (DURIGAN; VAZ; ZAMORA, 2012). Entretanto há condições operacionais deste processo que limitam sua aplicabilidade, como a necessidade de se operar em condições ácidas ($\text{pH} < 3$) para evitar a precipitação de hidróxidos de Fe^{3+} e a redução da sua capacidade catalítica.

Sendo assim, alguns trabalhos relatam a utilização de compostos que possuem grupos que permitam formas imobilizadas de íons férricos e /ou ferrosos em matrizes orgânicas ou inorgânicas, para o uso em processos fotoquímicos (BOZZI, et al., 2004; SOUZA, 2009; GONZÁLEZ-BAHAMÓN A et al., 2011). A utilização de formas imobilizadas permite uma ampliação importante na faixa operacional do pH, além de possibilitar o cumprimento das legislações vigentes no descarte de ferro nos corpos receptores. Tais fatores representam grande importância no desenvolvimento de um sistema de tratamento em escala industrial.

Dentre esses materiais, destaca-se a quitosana, originada da quitina, que é um polímero natural presente como principal constituinte do exoesqueleto de crustáceos aquáticos, além de compor o exoesqueleto de insetos e parede celular de fungos (DIAS, 2013). Possui grande relevância ambiental, pois de acordo com o IBAMA (2011) o Brasil produziu 57.142 ton de crustáceos em 2010, e mais de 50% desse valor é considerado resíduo. Sendo assim, destaca-se a importância de se realizar pesquisas envolvendo estudos sobre a extração de componentes dos resíduos e suas aplicações.

Devido à sua natureza policatiônica, quando a quitosana entra em contato com soluções ácidas é possível a sua moldabilidade nas mais diversas formas poliméricas tais como pó, nanopartículas, membranas, esponjas, fibras e microsferas usados em um variado campo de aplicações (OKUYAMA et al., 2000; LIU et al., 2001; GUIBAL, 2004; NGAH, et al., 2005).

Diante disso, propõe-se avaliar a eficiência do processo foto-Fenton heterogêneo, utilizando esferas de quitosana como matriz de imobilização de íons ferrosos para aplicação no tratamento de efluente têxtil.

Este trabalho faz parte de uma sequência de estudos envolvendo processos oxidativos avançados do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), realizados por Nagel-Hassemer (2006), Moreira (2011), Brancher (2012), Coral (2012), Souza (2013), Justino (2016), Menon (2017) e Giroletti (2017).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo geral avaliar a eficiência do processo foto-Fenton Heterogêneo, utilizando esferas de quitosana como catalizador heterogêneo contendo Ferro imobilizado, para tratamento de efluente têxtil.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Avaliar esferas de quitosana com Ferro adsorvido, como catalisador no processo foto-Fenton Heterogênio para o tratamento de efluente têxtil;
- Identificar melhores condições de operação quanto as variáveis: concentração de peróxido de hidrogênio e massa das esferas;
- Avaliar a cinética de decomposição do H_2O_2 ;
- Avaliar a toxicidade do efluente têxtil antes e após o tratamento, utilizando dois organismos-teste distintos: *Lactuca sativa* e *Daphnia magna*.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

O setor têxtil é um dos segmentos de maior tradição dentro do segmento industrial e possui grande destaque na economia de diversos países, tanto os desenvolvidos como os emergentes (NAGEL-HASSEMER, 2006; IGNACHEWSKI et. al., 2010).

De acordo com Aragão (2002), com a sua modernização, o setor têxtil alcançou o êxito para transformação e beneficiamento do produto têxtil, que compreende uma rede de informação com segmentos produtivos independentes, como o beneficiamento de fibras naturais, artificiais e sintéticas; a fabricação de tecidos planos (tecelagem), os tecidos de malha (malharia) e o acabamento: tingimento e estamparia.

O setor têxtil apresenta como característica, a descontinuidade operacional ao longo da cadeia e uma ampla possibilidade de utilização e combinação de matérias primas e processos produtivos (SEBRAE, 2010). A etapa de produção está inter-relacionada e o produto final de cada etapa é a matéria prima da próxima, o que por sua vez, resulta em uma ampla diversidade de produtos acabados.

2.1.1 Indústria têxtil no Brasil

No Brasil, a indústria têxtil foi implantada em caráter industrial após a proclamação da independência, mais precisamente no período que vai de 1844 até o final da 1ª guerra mundial, sendo que o processo de industrialização não se deu de imediato, ocorreu lentamente. Em 1864, o Brasil já tinha uma razoável cultura algodoeira, matéria-prima básica da indústria têxtil, mão de obra abundante e um mercado consumidor em crescimento (IEMI, 2002). De acordo com Costa (2000), estima-se que já em 1882 havia cerca de 50 fábricas produzindo 20 milhões de metros de tecido anualmente no Brasil.

Com a globalização, o desenvolvimento da moda e da tecnologia, a indústria têxtil tornou-se um segmento de grande importância econômica para diversos países. Atualmente, o mercado mundial de produtos têxteis é um dos mais dinâmicos, apresentando uma produção média de confecção de 5,9 bilhões de peças em 2017 (ABIT, 2017).

O Brasil ocupa a quarta posição entre os maiores produtores mundiais de artigos de vestuário e a quinta posição entre os maiores produtores de manufaturas têxteis (ABIT, 2017). Esse setor é o segundo

maior empregador, oferecendo 16,5% de empregos, perdendo apenas para o setor alimentício e de bebidas (TEXBRASIL, 2016). Esses dados revelam o potencial que o setor têxtil apresenta para contribuir com o desenvolvimento da competitividade do país. Além da própria diversidade determinada pela extensão territorial e a variedade cultural das regiões brasileiras, que também instigam as empresas a criar e desenvolver inovações nos meios de produção e tratamento dos tecidos (OLIVEIRA; EPAMINONDAS, 2014).

A indústria têxtil brasileira possui diversos polos de produção e está distribuída nas regiões na seguinte sequência: Sudeste, Sul, Nordeste, Centro-Oeste e Norte. No município de São Paulo, concentram-se as maiores confecções nacionais e atacadistas. A cidade de Friburgo, no Rio de Janeiro, é reconhecida pela produção de lingerie, já a cidade de Petrópolis, do mesmo estado, é especializada em roupas de inverno e malharias. Em Santa Catarina, a produção têxtil se concentra no Vale do Itajaí e do Itapocú, nos municípios de Blumenau e Brusque, e no norte e nordeste do estado, nos municípios de Joinville e Jaraguá do Sul.

2.1.2 Indústria têxtil em Santa Catarina

O setor têxtil vestuarista catarinense teve início em Blumenau, município da região do Vale do Itajaí. De acordo com os dados do SEBRAE (2010), o setor têxtil catarinense, é um grande gerador de empregos e tem como característica o predomínio de empresas de micro e pequeno porte, ao lado de grandes empresas líderes. A maior concentração destas empresas está localizada nas coordenadorias regionais do Vale do Itajaí, Foz do Itajaí e Norte do estado, em Joinville e Jaraguá do Sul.

No estado de Santa Catarina estão localizadas 15,4% dos produtores da cadeia têxtil brasileira, com 4.937 unidades de produção, sendo 798 produtoras ou beneficiadoras de manufaturas têxteis e 4.139 fabricantes de artigos confeccionados (SINTEX, 2015).

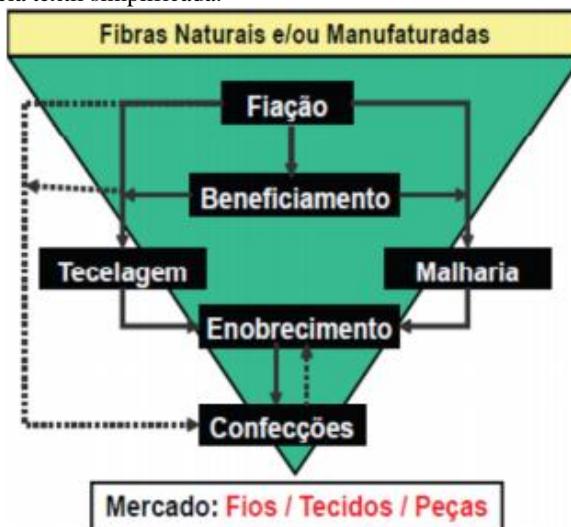
Atualmente, a região do Vale do Itajaí, possui um dos polos têxteis mais avançados do país e é o polo brasileiro com maior inserção no mercado internacional (FIESC, 2013).

2.1.3 Processo produtivo

O processo produtivo da cadeia têxtil se inicia com a matéria-prima (fibras e filamentos) sendo transformada em fios nas fábricas de

fiação, seguindo para a tecelagem plana ou para a malharia e, finalmente, para o acabamento (BEZERRA, 2014). A Figura 1 mostra as principais etapas do processo têxtil, que de acordo com dados da Sinditêxtil (2009), são: fiação, beneficiamento, tecelagem, malharia, enobrecimento e confecção.

Figura 1- Cadeia têxtil simplificada.



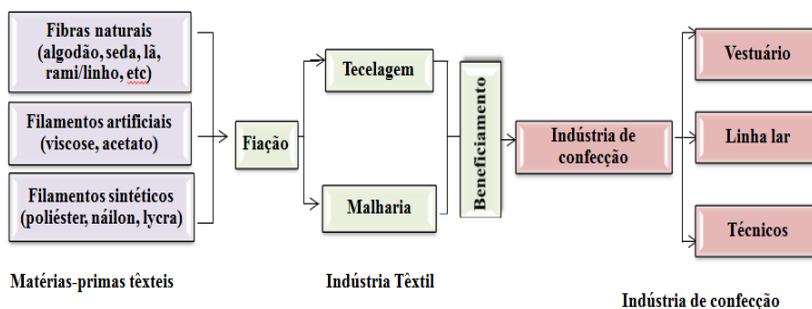
Fonte: Sinditêxtil, 2009.

A transformação da fibra crua em tecido não acabado ou em fios, é essencialmente uma operação mecânica, não ocorrendo geração de efluentes. Os efluentes são formados na engomagem e nos diversos setores de acabamento.

As fibras são as principais matérias primas do setor, e são classificadas como naturais ou sintéticas. As fibras naturais são de origem animal (seda e lã), de origem vegetal (algodão, juta, linho, rami, sisal), e mineral (amianto). Por outro lado, as fibras artificiais e sintéticas são fabricadas a partir de produtos naturais de composição macromolecular (animal/vegetal) como a viscose, o acetato de celulose, dentre outros. De acordo com Beltrame (2000), a principal fibra utilizada no Brasil é o algodão, justificando-se pelo fato de que é a matéria prima mais abundante, possui excelente absorção, além do aspecto agradável e preço acessível.

A fiação, que consiste na produção de fios, representa o elo seguinte da cadeia produtiva, sucedido pela tecelagem, em que se fabricam os tecidos planos ou malharias. Em seguida, há o elo em que ocorre o beneficiamento, e por último o elo em que se realiza a confecção dos produtos finais, em forma de vestuário ou de artigos para uso doméstico, em decoração ou outras aplicações, como demonstra a Figura 2. Os produtos finais também podem se destinar à utilização industrial, sob a forma de tecidos técnicos como, por exemplo, filtros, componentes para o interior de automóveis ou embalagens (COSTA; ROCHA, 2009).

Figura 2-Cadeia produtiva têxtil.



Fonte: Adaptado de Bezerra, 2014.

Assim, a cadeia têxtil se completa, com empresas que atuam desde a plantação de algodão e produção de fibras sintéticas, até chegar ao consumidor, passando por fiação, tecelagem, beneficiadoras e confecções (CALDEIRA et al., 2015). Segundo TEXBRASIL (2015), essa cadeia produtiva representa 30 mil empresas formais, as quais geram 1,7 milhões de empregos diretos e 8 milhões de empregos indiretos, representando um percentual de 16,4% dos empregos do país.

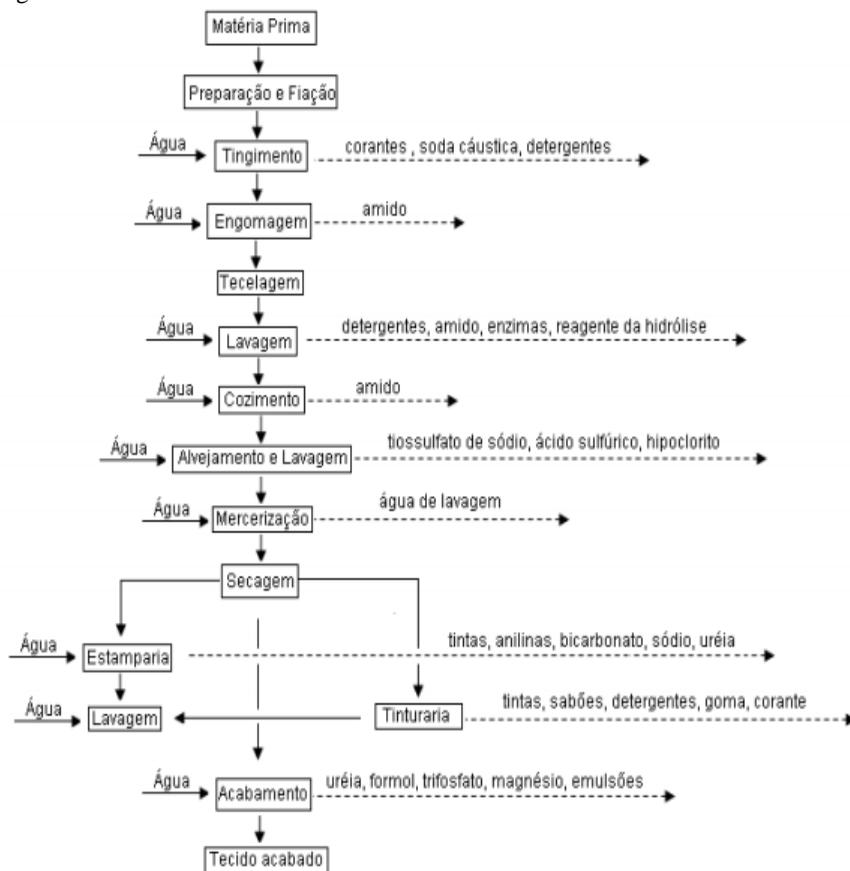
2.2 EFLUENTE TÊXTIL

O conhecimento da natureza de um efluente é essencial para o desenvolvimento de projetos, controle de operação e manutenção no âmbito industrial. Além do que, o seu descarte deve estar de acordo com as legislações vigentes, respeitando os limites máximos de lançamentos.

A grande variedade de matérias primas, processos, produtos auxiliares, técnicas e equipamentos utilizados no processo têxtil, fazem

com que os despejos de efluentes sejam variáveis. A Figura 3 demonstra as etapas, bem como os despejos gerados no processo e a Figura 4, apresenta as características de despejos provenientes do processamento de tecidos de algodão e sintéticos.

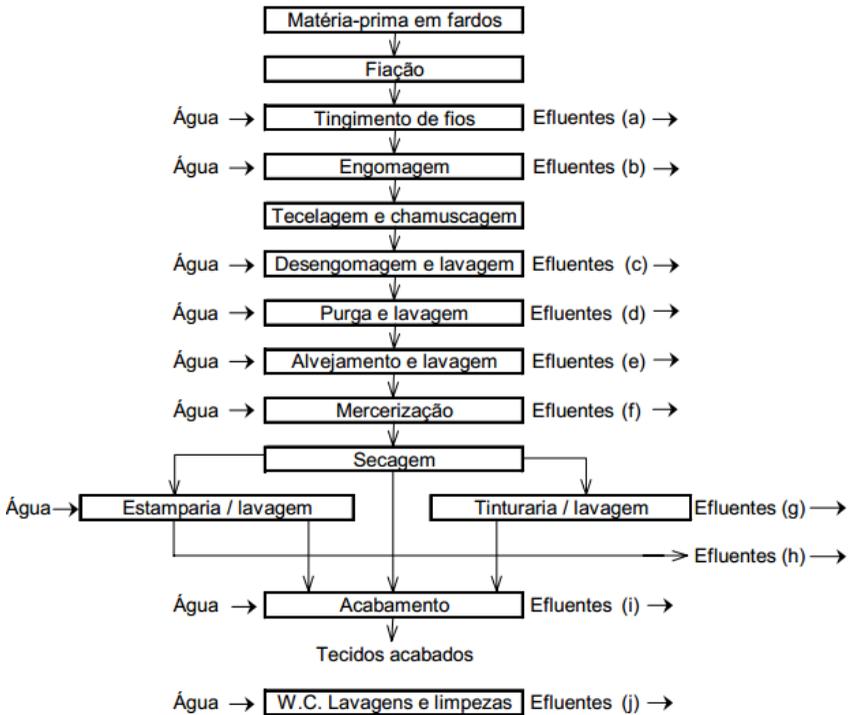
Figura 3- Representação dos despejos oriundos do processamento de tecido de algodão e sintéticos.



Fonte: Lopes, 1999.

Figura 4- Características dos parâmetros dos despejos onde: a) DBO alta, muitos sólidos, pH de neutro a alcalino; b) e c) pH neutro, temperatura, DBO e teor de sólidos totais elevados; d) temperatura elevada e altos teores de DBO, alcalinidade e teor de sólidos totais; e) DBO elevada, pH alcalino e muitos

sólidos; f) DBO baixa, pH fortemente alcalino e poucos sólidos; g) pH neutro a alcalino, muitos sólidos e alta DBO; h) elevada DBO, pH alcalino; i) elevada DBO e pH alcalino; j) DBO, sólidos e pH alcalino.



Fonte: Braile; Calvacanti, 1993.

De acordo com Bitencourt (2002), a composição do efluente de uma indústria de processamento têxtil, normalmente apresenta as seguintes características:

- Cor intensa, devido à grande quantidade de corantes não fixados.
- Altas temperaturas, devido ao emprego destas, em algumas etapas do processamento.
- Concentração de matéria orgânica equivalente à de esgoto doméstico.
- Grande quantidade de DQO refratária devido a corantes de alta massa molecular.
- Altas concentrações de AOX (Organohalogenados Adsorvíveis), sulfitos e metais pesados encontrados nos alvejantes e halógenos,

enxofre ou metal pesado que se encontram presentes muitas vezes nos corantes.

O efluente têxtil normalmente apresenta características como vazões, cargas orgânicas, condutividade devida aos sais e auxiliares de tingimento adicionados, e cor elevadas; pH alcalino, com contaminação principalmente na forma solúvel (Ramos, 2002). Devido à grande variedade de fibras envolvidas no processo, corantes auxiliares e produtos de acabamento em uso, esses efluentes apresentam grande complexidade química. Portanto, faz-se necessário um tratamento adequado para degradar tais compostos.

2.3 CORANTES

No processo de tingimento, utilizam-se diversos corantes, os quais são compostos por moléculas que compreendem dois componentes-chave: o grupo cromóforo, responsável pela cor, e o grupo funcional, que se liga às fibras do tecido. A forma de fixação da molécula do corante às fibras geralmente é feita em solução aquosa e pode acontecer em quatro tipos de interações: ligações iônicas, de hidrogênio, de Van der Waals e covalentes (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Existem diversos tipos de corantes conhecidos na literatura que são classificados por sua natureza química ou em termos de sua aplicação ao tipo de fibra (Tabela 1), como:

Corantes ácidos, básicos, ao cromo, básicos e complexos metálicos- São utilizados no tingimento de fibras proteicas como lã e seda, as acrílicas e as poliamídicas.

Corantes Reativos - São corantes contendo um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas e também com grupos amino das poliamidas. Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos.

Corantes Diretos - Este grupo de corantes caracteriza-se como compostos solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) através de interações de Van der Waals. A

afinidade do corante é aumentada pelo uso de eletrólitos, pela planaridade na configuração da molécula do corante ou a dupla ligação conjugada que aumenta a adsorção do corante sobre a fibra. Esta classe de corantes é constituída principalmente por corantes contendo mais de um grupo azo (diazó, triazo, e etc.) ou pré-transformados em complexos metálicos. Devido à sua própria natureza, esses corantes são altamente detectáveis a olho nu, sendo visíveis em alguns casos mesmo em concentrações baixas quanto 1 ppm. Este comportamento apresenta vantagens e desvantagens, pois uma pequena quantidade lançada em corpos aquáticos pode causar uma acentuada mudança de coloração dos rios, mas pode também ser facilmente detectada pelo público e autoridades que controlam os assuntos ambientais.

Corantes Azóicos - São compostos insolúveis em água, que são produzidos diretamente sobre a fibra durante o processo de tingimento, permitindo alto padrão de fixação e alta resistência contra luz e umidade.

Corantes a Cuba - É uma grande e importante classe de corantes baseada nos índigos, tioindigóides e antraquinóides. Eles são aplicados praticamente insolúveis em água, porém durante o processo de tintura eles são reduzidos com ditonito, em solução alcalina, transformando-se em um composto solúvel.

Corantes de Enxofre - É uma classe de corantes que após a aplicação se caracterizam por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos (- Sn -), os quais são altamente insolúveis em água.

Corantes Dispersivos - Constituem uma classe de corantes insolúveis em água aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão (partículas entre 1 a 4 micra). Durante o processo de tintura, o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa (finalmente dividido) sobre o acetato de celulose.

Tabela 1- Classificação dos corantes quanto ao tipo de fibra e a sua classe química.

Classe de corante / Classe química	Celulósicas					Proteicas		Artificiais	Poliamídicas			Poliésteres		Poliacrílicas		
	Direto	Enxofre	Naftol	A tina	Reativo	Ácido	Mordente	Disperso	Ácido	Disperso	Catiónico	Disperso	Catiónico	Ácido	Disperso	Catiónico
Nitroso																
Nitro																
Azo																
Azóico																
Estilbeno																
Carotenóide																
Triarilmetano																
Xanteno																
Acridina																
Quinolina																
Metina																
Tiazol																
Azina																
Oxizina																
Tiazina																
Sulfuroso																
Antraquinona																
Indigóide																
Ftalocianina																

Fonte: Beltrame, 2000.

Os corantes, geralmente, não são removidos com facilidade pelos processos tradicionais de tratamento de efluentes, possuem efeitos mutagênicos, carcinogênicos e/ou teratogênicos. Portanto, para facilitar a interpretação dos efeitos tóxicos específicos de cada corante é necessário o conhecimento das classificações bem como o seu uso e estrutura (BAËTA, 2012).

2.4 TOXICIDADE

A toxicologia consiste no estudo quantitativo e qualitativo dos efeitos adversos de substâncias químicas ou outros materiais antropogênicos sobre os organismos expostos. Os testes de toxicidade expõem os organismos representativos durante um período determinado sob várias concentrações de uma ou mais substâncias para que se possa avaliar os efeitos causados. De acordo com Abrahão; Silva (2002), os efeitos tóxicos podem causar mudanças no crescimento e desenvolvimento, na reprodução, no comportamento, dentre outros, (são conhecidos como efeitos sub-letais) ou podem levar a mortalidade do organismo.

Os testes de toxicidade podem ser classificados em agudos e crônicos e diferenciam-se na duração e nas respostas finais que são medidas. Os testes de toxicidade aguda são utilizados para medir os efeitos de agentes tóxicos sobre determinadas espécies durante um curto período de tempo, entre 24 a 96 h (GHERARDI-GOLDSTEIN, 1990). Os efeitos tóxicos medidos incluem qualquer resposta exibida por um organismo-teste ou população resultante de um estímulo químico. Os testes agudos permitem que valores de CE_{50} e CL_{50} (Tabela 2) sejam determinados por alguns métodos estatísticos computacionais (COSTA et al., 2008).

Os testes de toxicidade crônica têm o objetivo de medir os efeitos de substâncias químicas sobre determinadas espécies por um período que pode abranger parte ou todo o ciclo de vida do organismo-teste. Os testes crônicos permitem avaliar os possíveis efeitos tóxicos de substâncias químicas sob condições de exposições prolongadas a concentrações sub-letais, ou seja, concentrações que permitem a sobrevivência dos organismos, mas que afetam suas funções biológicas (reprodução, desenvolvimento, crescimento, maturação, etc.). Os resultados obtidos em testes de toxicidade crônica são geralmente expressos como CENO ou CEO (Tabela 2), mas também podem ser expressos como CE_{50} .

As espécies selecionadas para os estudos de toxicidade ambiental devem apresentar as seguintes características: seletividade constante e elevada aos contaminantes, elevadas disponibilidade e abundância, uniformidade e estabilidade genética nas populações, representatividade de seu nível trófico, significado ambiental em relação à área de estudo, ampla distribuição e importância comercial e, facilidade de cultivo e de adaptação às condições de laboratório. Além disso, de acordo com Costa

et.al., (2008), devem ser utilizadas espécies cuja fisiologia, genética e comportamento sejam bem conhecidos, o que pode facilitar a interpretação dos resultados.

Tabela 2- Termos utilizados em testes de toxicidade.

Parâmetro	Definição	Tempo de exposição
DL ₅₀	Dose Letal Média: dose de amostra que causa mortalidade de 50% dos organismos no tempo de exposição e condições do teste.	24 a 96 h
CL ₅₀	Concentração Letal Média: concentração de amostra que causa mortalidade de 50% dos organismos no tempo de exposição e nas condições do teste.	24 a 96 h
CE ₅₀	Concentração Efetiva Média: concentração de amostra que causa um efeito agudo (imobilidade, por exemplo) a 50% dos organismos no tempo de exposição e nas condições do teste.	24 ou 48 h
CENO	Concentração de Efeito não Observado: maior concentração de agente tóxico que não causa efeito deletério estatisticamente significativo nos organismos no tempo de exposição e nas condições do teste.	7 dias
CEO	Concentração de Efeito Observado: menor concentração de agente tóxico que causa efeito deletério estatisticamente significativo nos organismos no tempo de exposição e nas condições do teste.	7 dias

Fonte: Costa et al., 2008.

No Brasil, o órgão responsável pelo desenvolvimento de protocolos de testes de toxicidade é a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). A Companhia de Tecnologia de Saneamento

Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) também tem padronizado testes de toxicidade. Na Tabela 3 são apresentados alguns dos principais organismos teste para análises toxicológicas.

Tabela 3- Principais espécies para avaliar a toxicidade.

Organismo	Efeito	Espécie
Bactéria	Agudo	<i>Vibrio fischeri</i>
Bactéria	Agudo	<i>Spirillum volutans</i>
Alga	Crônico	<i>Chlorella vulgaris</i> , <i>Scenedesmus subspicatus</i> , <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>
Microcrustáceo	Agudo	<i>Daphnia similis</i> , <i>Daphnia magna</i>
Microcrustáceo	Agudo	<i>Artemia salina</i>
Microcrustáceo	Crônico	<i>Ceriodaphnia dubia</i> , <i>Ceriodaphnia silvestrii</i>
Peixe	Agudo	<i>Danio rerio</i> , <i>Pimephales promelas</i>

Fonte: Adaptado de Costa et al., 2008.

Por representarem uma parte essencial dos ecossistemas, as plantas também são úteis no monitoramento da toxicidade ambiental. Uma das espécies mais utilizadas na avaliação toxicológica de amostras ambientais é a Alface - *Lactuca sativa* (ANDRADE et al., 2010). O bom desempenho destes organismos para ensaios toxicológicos em efluentes ocorre devido à alta sensibilidade ao estresse químico e a rápida germinação da planta, além disso, a fácil disponibilidade e a importância econômica são fatores que contribuem para a realização dos ensaios e a representatividade dos resultados (TIGRE et al., 2012).

Os testes de toxicidade devem ser considerados como uma análise indispensável no monitoramento dos efeitos causados pelos efluentes têxteis no meio ambiente aquático (SANTOS et al., 2011). Estudos apontam os efeitos tóxicos dos corantes, segundo Mendez-Paz, Omil e Lema (2005), o metabólito 1-amino-2 naftol, produzido pela redução do corante ácido *Orange 7*, induziu a formação de tumores no sangue e o corante *Amaranth* apresentou carcinogenicidade para ratos.

Oros, Cserhati e Forgács (2004), relataram a inibição do crescimento de bactérias por diversos corantes, dos quais os hidrofóbicos apresentaram maior toxicidade. Sponza e Isik (2005)

constatarem que o corante *Direct Black 38* reduziu a atividade metanogênica da população microbiana presente em tratamentos biológicos pela metade a altas concentrações. Villegas-Navarro et al. (2001) avaliaram a toxicidade aguda dos efluentes de cinco indústrias têxteis utilizando *Daphnia magna* e todas apresentaram efeitos tóxicos. Por fim, Palácio e colaboradores (2012), verificaram a toxicidade de um efluente têxtil pós- tratado por processo foto-Fenton com luz artificial, pelo bioindicador *Lactuca sativa*, em que apresentou apenas 20% de germinação, indicando que o tratamento oxidativo produziu intermediários responsáveis pela elevação da toxicidade.

2.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Segundo Peres e Lucas (2011), os Processos Oxidativos Avançados (POA) são uma metodologia promissora para a degradação de poluentes orgânicos fortemente persistentes e recalcitrantes, comparados a outros tratamentos de remediação/descontaminação ambiental. Estes processos têm evidenciado um grande potencial no tratamento de poluentes, desde o tratamento de águas subterrâneas, passando pelo tratamento de águas residuais industriais até à eliminação de compostos orgânicos voláteis.

Os POA são caracterizados pela geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), os quais possuem potencial padrão de redução (E°) superior aos das demais espécies oxidantes, exceto o flúor (Tabela 4).

Tabela 4-Valores do potencial padrão de redução (E°) de algumas espécies oxidantes.

Espécie	E° (V)
Flúor	+3,03
Radical Hidroxila	+2,80
Ozônio	+2,07
Peróxido de Hidrogênio	+1,77
Radical hidroperóxido	+1,70
Permanganato de Potássio	+1,68
Ácido hipobromoso	+1,59
Radical Peridroxil, $\text{HO}_2 \bullet$	+1,42
Cloro, Cl_2	+1,36
Oxigênio O_2	+1,23
Iodo	+0,54

Fonte: Adaptado de Peres; Lucas, 2011.

Os radicais hidroxila são espécies muito reativas que atacam a maior parte das moléculas orgânicas, sendo que estes processos também são caracterizados pela baixa seletividade do ataque, o que é uma característica muito importante para um oxidante utilizado no tratamento de efluentes (JERÔNIMO, 2014). Esses radicais são formados, geralmente, pela presença de agentes oxidantes como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e o ozônio (O_3), e atuam na oxidação de compostos orgânicos. Além disso, esse radical pode ser gerado por oxidação eletroquímica e/ou ultrassom (AZBAR et al., 2004).

Os POA caracterizam-se por oxidar, parcial ou totalmente, os poluentes orgânicos em espécies mais simples como, por exemplo, o dióxido de carbono, (VERLICCHI; AL AUKIDY; ZAMBELLO, 2015). Tais processos são limpos e não seletivos e podem ser usados para destruir os compostos, tanto em fase aquosa como em fase gasosa ou adsorvidos em uma matriz sólida.

A vantagem desses processos é que possuem forte poder oxidante; mineralização total dos poluentes e oxidação total de espécies inorgânicas; versatilidade e eficiência; decomposição dos reagentes utilizados como oxidantes em produtos de menor impacto ao meio ambiente; e condições operacionais de temperatura e pressão ambiente (DEZOTTI, 2008).

Segundo Ribeiro et al. (2015), uma desvantagem dos POA é que as condições de oxidação são muito complexas para diversos compostos, ou seja, é difícil controlar quais serão os intermediários de reação, ou ainda garantir que o poluente será completamente mineralizado. Logo, em alguns casos, o poluente que está sendo oxidado pode se transformar em um composto que seja mais tóxico ou menos biodegradável que o inicial. Uma solução para esse problema é utilizar os POA integrados com tratamentos biológicos como etapas complementares.

A maioria dos processos oxidativos avançados combina um oxidante forte, como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ou o ozônio (O_3); catalisadores, como íons de metais de transição; semicondutores, como dióxido de titânio (TiO_2); e irradiação, como ultravioleta (UV), ultrassom (US), ou feixe de elétrons. Na Tabela 5, são listados os principais sistemas de oxidação avançada. Os processos que contam com a presença de catalisadores sólidos são chamados de heterogêneos, enquanto os demais são chamados de homogêneos (HUANG et al., 1993).

Tabela 5-Principais sistemas de oxidação avançada.

Sistemas Homogêneos	Com Irradiação
	O ₃ / ultravioleta UV
	H ₂ O ₂ /UV
	H ₂ O ₂ / O ₃ / UV
	UV/US
	H ₂ O ₂ / Fe ³⁺ / UV (Foto-Fenton)
Sistemas Heterogêneos	Sem Irradiação
	O ₃ / H ₂ O ₂
	H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ ou Fe ³⁺
	Com Irradiação
	TiO ₂ / O ₃ / UV
	TiO ₂ / H ₂ O ₂ / UV
Sistemas Heterogêneos	Sem irradiação
	Fenton heterogêneo
	Eletro- Fenton

Fonte: Adaptado de Huang et al., 1993.

Entre os POA, o processo Fenton é dos mais amplamente utilizados devido a sua versatilidade, elevado desempenho, simplicidade operacional e compatibilidade ambiental de seus reagentes (HUANG et al., 2016). Essa técnica apresenta bons resultados para degradação de compostos orgânicos e também elevados níveis de mineralização, em especial quando operando junto com radiação UV, como estudado por Durán, Monteagudo e Carnicer (2011).

2.5.1 Processo Fenton

Dentre os processos oxidativos avançados, destaca-se a reação de Fenton, que envolve reações do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) dissolvido na presença de íons de ferro a fim de gerar espécies fortemente oxidantes para degradar ou destruir uma variedade de poluentes orgânicos (ARAUJO et al., 2016).

A reação de Fenton depende, essencialmente, de três fatores: pH, concentração de peróxido de hidrogênio e concentração de Fe²⁺. A otimização desses fatores é fundamental para o bom desempenho do processo. É importante também, considerar outras características da reação, tais como, temperatura e quantidade de constituintes orgânicos e inorgânicos. Esses parâmetros determinam a eficiência da reação global

e a relação mútua entre eles define a produção e o consumo de radicais hidroxila.

O processo Fenton, especificamente, é caracterizado pela oxidação do peróxido de hidrogênio em meio ácido, tendo como catalizador da reação o íon ferroso (Fe^{2+}) a fim de produzir o radical hidroxila como principal produto, como é descrito na equação (1) (NEYENS e BAEYENS, 2003). O íon ferroso inicia e catalisa a decomposição do peróxido de hidrogênio resultando na grande geração de radicais hidroxila, além de gerar o íon férrico (Fe^{3+}) e íon hidroxila (OH^-).



O processo ocorre em meio aquoso, envolvendo uma complexa sequência de reações. A equação (1) representa o início do processo, enquanto que a equação (2) representa seu término. Essas reações ocorrem competitivamente.



Os radicais hidroxila são capazes de atacar rapidamente substratos orgânicos (RH), causando ao longo de diversas etapas sua mineralização. Esse processo ocorre por meio de remoção do H e saturação das ligações entre carbonos em tais compostos produzindo radicais orgânicos ($R\cdot$) que são altamente oxidativos dando continuidade ao processo, conforme mostrado nas equações (3-5).



Para que a reação Fenton ocorra, o pH do meio deve ser mantido ácido, pois o equilíbrio deve ser deslocado para a direita da reação (1). Além disso, pH acima de 3,0 deve ser evitado para que o íon férrico não precipite e reduza a capacidade catalítica (WANG et al., 2016).

A principal desvantagem da aplicação da reação de Fenton, em escala industrial, é a geração de lodo, atuando como penalizadora na avaliação de custos, por acrescer a necessidade de tratamento do resíduo sólido e disposição controlada. Assim, uma maneira de melhorar a eficiência do processo Fenton e reduzir a formação de complexos

férricos é o emprego de radiação UV, em que o processo se denomina foto-Fenton.

2.5.2 Processo foto-Fenton

Quando o processo Fenton é combinado com radiação UV, essa energia extra aumenta o potencial catalítico e produz mais radicais hidroxila, aumentando a taxa de degradação de poluentes. A fotólise direta já é uma técnica de degradação de matéria orgânica, e quando em presença de peróxido de hidrogênio resulta na equação (6).



Contudo, segundo Babuponnusami e Muthukumar (2014), essa reação ocorre apenas com a incidência de radiação com comprimento de onda abaixo de 310 nm.

2.5.3 Processo Fenton Heterogêneo

Apesar de ser uma efetiva fonte de radicais $\cdot OH$, altamente reativos e com um baixo custo, o sistema Fenton Homogêneo, apresenta dois problemas que limitam sua aplicação industrial: a faixa de pH ácido na qual a reação se processa e a elevada produção de lodo (CASTRINESCU et al., 2003). Como alternativa para tentar minimizar essas desvantagens tem surgido o interesse no processo Fenton Heterogêneo (HUANG et.al., 2016).

A reação de Fenton Heterogênea consiste na utilização de peróxido de hidrogênio em conjunto com um catalisador heterogêneo contendo ferro imobilizado. O uso de formas imobilizadas de ferro para a aplicação nesse processo é bastante promissor, pois possibilita o tratamento em uma faixa mais ampla de pH a fim de evitar a precipitação de íons férricos (YANG et.al., 2013).

O processo Fenton foi sugerido por Kwan (2003) que a formação de radicais hidroxila deveria acontecer através das reações representadas pelas equações (7) a (9).



A oxidação de compostos orgânicos depende da fase em que se encontra o óxido de ferro presente no composto (OLIVEIRA et al., 2003); podendo ocorrer através dos radicais $\bullet\text{OH}$ ou $\text{HO}_2 \bullet$.

De acordo com Machado (2007), o processo Fenton Heterogêneo possui a vantagem de não requerer controle rígido de pH, pois o ferro encontra-se impregnado no catalisador e, assim, não sofre o problema de coagulação e complexação em pH elevado.

A fonte de ferro utilizada como catalisador para o processo Fenton pode ser uma superfície sólida incluindo óxidos minerais ou partículas de sílica contendo ferro, além do ferro adsorvido em outros compostos como carvão, minerais, argilas, nanomateriais, dentre outros (WANG et al., 2016). Diversos óxidos de ferro como magnetita (fórmula ideal, Fe_3O_4), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) ou ferridrita ($\text{Fe}_5\text{HO}_8.4\text{H}_2\text{O}$), têm sido usados em substituição ao sistema com o Fe^{2+} solúvel. A utilização destes óxidos objetiva a possibilidade do emprego de um material de baixo custo, que opere em pH próximo da neutralidade, que possa ser reciclado e que diminua a geração de lodo (HERNEY-RAMIREZ et al., 2008).

Garrido-Ramirez e colaboradores (2010) fizeram uma revisão sobre a aplicação de minerais de óxido de ferro, e introduziram argilas como catalisadores e concluíram que é uma alternativa promissora para a descontaminação de solos, águas subterrâneas, sedimentos e efluentes industriais, devido ao baixo custo e abundância dos minerais de argila.

Feng e colaboradores (2012) relatam a pirita como um tipo de catalisador no processo Fenton, para oxidação de compostos de efluentes têxteis, os quais demonstraram que a pirita tem uma elevada reatividade catalítica numa ampla faixa de valores de pH.

Alguns pesquisadores relatam estudos de degradação de substâncias tóxicas por processos oxidativos avançados utilizando espécies de ferro imobilizadas em matrizes sólidas, como Liu et al., (2009), que estudaram a degradação da poliácridamida com pH aproximadamente 7 pelo sistema foto-Fenton utilizando ferro imobilizado em sílica.

Chen e colaboradores (2009) utilizaram ferro imobilizado em montmorillonita para a fotodegradação do corante reativo laranja brilhante utilizando luz visível. A descoloração do corante foi de 98% em 140 minutos.

Para que o material incorporado à matriz de ferro seja escolhido, deve possuir características como: baixo custo, ampla aplicabilidade e abundância na natureza. Nesse âmbito a utilização de polímeros obtidos de fontes naturais, tais como os polissacarídeos tem

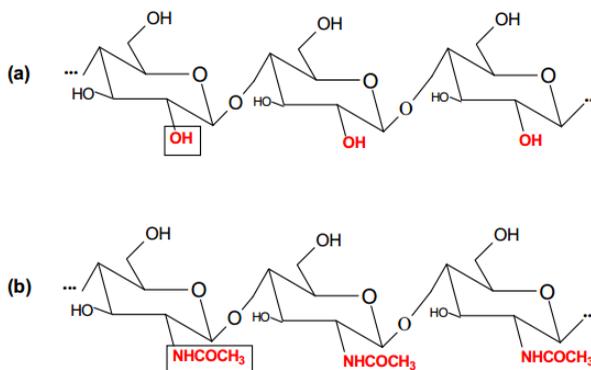
atraído muita atenção devido à abundância, por não prejudicarem o meio ambiente e por serem potenciais substitutos para polímeros sintéticos na aplicação que se almeja (FARIAS et al., 2016).

2.6 QUITINA E QUITOSANA

Depois da celulose, a quitina é o segundo polissacarídeo mais encontrado na natureza, e está presente na parede celular de fungos e no exoesqueleto de insetos e crustáceos. Segundo Vázquez et.al., (2013) sua estrutura química é formada por longa cadeia linear de sucessivas unidades de amino monossacarídeo denominado de N-acetilglicosamina.

A quitina é um polímero natural, insolúvel, linear, que apresenta o mesmo tipo de unidade monomérica β -1,4 N-acetilglicosamina e é largamente distribuído na natureza (CANELA; GARCIA, 2001). Possui estrutura similar à celulose, exceto pelo fato de que o grupo hidroxila do carbono na posição dois do anel glicopiranosídico é substituído pelo grupo acetamida como mostra a Figura 5.

Figura 5- Estrutura da celulose (a) e quitina (b).



Fonte: Adaptado de Canela e Garcia, 2001.

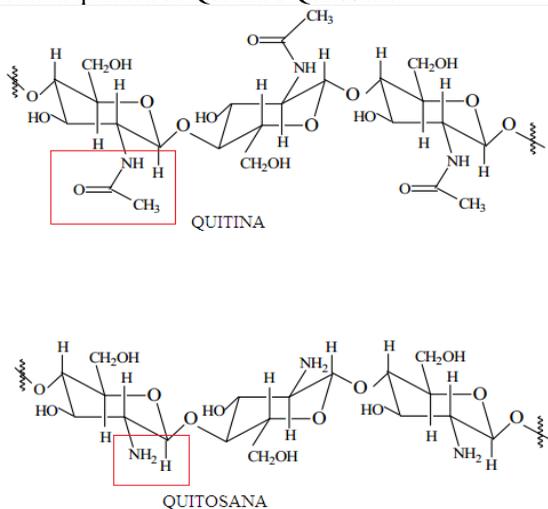
Segundo Sá e colaboradores (2013), as carapaças de crustáceos são resíduos abundantes rejeitados pela indústria pesqueira, que em muitos casos são considerados poluentes, sendo assim a utilização destas carapaças reduz o impacto ambiental causado pelo acúmulo nos locais onde são geradas ou estocadas. A forma de separação desse polímero

dos outros componentes da carapaça, é dada por um processo químico que envolve as etapas de desmineralização e desproteíntização das carapaças com soluções diluídas de HCl e NaOH, seguida de descoloração com KMnO_4 e ácido oxálico, por exemplo.

Segundo Schigemasa et al., (1999), modificações químicas na molécula de quitina, em geral, são dificultadas em razão deste polissacarídeo possuir estrutura altamente cristalina, com fortes interações entre hidrogênios intra e intermoleculares. Uma das possíveis modificações é a obtenção de um derivado hidrolisado da quitina, a quitosana, a qual é obtida a partir da reação de desacetilação parcial da quitina (ANDRADE et al., 2003).

O processo de desacetilação envolve a remoção dos grupos acetil da cadeia molecular da quitina, resultando em grupos amino livres ($-\text{NH}_2$) através da reação de hidrólise alcalina em altas temperaturas (ABDEL-FATTAH ET AL., 2007). A Figura 6 mostra as estruturas da quitina e quitosana.

Figura 6- Estrutura química da Quitina e Quitosana.



Fonte: Andrade et al., 2003.

Embora a quitina e a quitosana sejam considerados biopolímeros distintos, é o grau de desacetilação (GD), definido como a quantidade de monômeros desacetilados em suas cadeias, que define a forma do biopolímero predominante. Sendo assim, de acordo com

Barros et al., (2006), o biopolímero é considerado quitosana quando o grau de desacetilação for superior a 40%.

A quitosana é um biopolímero que pode se dissolver em soluções de ácidos fracos diluídos, devido à protonação de seus grupos amino, sendo o ácido acético o solvente mais empregado (GONSALVES, 2011). Agentes reticulantes, tais como glutaraldeído, etilenoglicol diglicidil éter, tripolifosfato, ácido sulfúrico e epicloridrina, são usados para aumentar a sua estabilidade química e a resistência mecânica.

Segundo Skoronski (2010), a produção industrial de quitosana é crescente, sendo que a abundância da matéria prima, o aproveitamento de resíduos de baixo custo e o volume de trabalhos acadêmicos aplicados evidenciam as possibilidades de uso deste biopolímero para diversos fins.

A quitosana pode ser modificada por processos químicos ou físicos para preparar derivados ou para obtê-la em diversas formas, como membranas, esferas, gel, microesferas e fibras (MARTINO, 2005; TORRES, et al., 2005), fazendo com que sua aplicação ocorra em diversas áreas como na produção de cosméticos, de medicamentos, de aditivos alimentícios, na preparação de membranas semipermeáveis, no desenvolvimento de bionanopartículas e em tratamento de água (DI FILIPPO, et al., 2016; DOTTO et al., 2015; TOLEDO; SOARES, 2015).

Diversos estudos estão sendo realizados com efluentes têxteis, utilizando quitosana para sorver corantes, como relata Mahmoodi e colaboradores, que estudaram a quitosana como adsorvente dos corantes *direct Red 23* e *Acid Green 25*, verificando uma remoção eficaz (MAHMOODI, et al., 2011). Moura (2014), em seu estudo que consistiu na preparação de diferentes amostras de quitosana e sua aplicação para produzir filmes biopoliméricos, para posterior avaliação na adsorção do corante têxtil reativo preto 5, obteve resultados eficientes de remoção. O corante *Dianix Laranja S* foi avaliado por Vithanage e colaboradores (2015), os quais relataram o pH ótimo de 8 e tempo de adsorção de 2 horas pelo polímero quitosana, os quais também relatam resultados satisfatórios em termos de remoção (VITHANAGE, et al., 2015).

Segundo Amarante et al. (2016), em seu estudo sobre a adsorção de corante têxtil pelas esferas de quitosana, concluiu que as mesmas podem ser consideradas um material promissor para uso em escala industrial, na adsorção de corantes têxteis.

2.6.1 Aspectos químicos da Quitosana

O grau de desacetilação (GD) é uma propriedade química de extrema importância da quitosana, sendo esse parâmetro capaz de influenciar nas características químicas, físicas e biológicas desse biopolímero. De acordo com Roberts (2013), o produto N-desacetilado da quitina só passa a ser considerado quitosana quando o GD se torna igual ou superior a 60%, percentagem a partir da qual o biopolímero se torna solúvel em soluções ácidas diluídas. Segundo Golsalves e colaboradores (2011) o GD da quitosana exerce influência sobre algumas de suas propriedades, tais como, hidrofobia, capacidade de reticulação na presença de determinados agentes de entrecruzamento, solubilidade e viscosidade de suas soluções.

A quitosana é insolúvel em água, em solventes orgânicos e em bases, e é solúvel na maioria das soluções de ácidos orgânicos com pH inferior a 6,0, sendo os ácidos acético e fórmico os mais usados na solubilização do biopolímero (GOLSALVES, et al., 2011).

A solubilidade da quitosana depende não somente do grau de desacetilação, mas também da distribuição dos grupos acetil ao longo da cadeia principal e da massa molar. A desacetilação, usualmente feita no estado sólido, fornece uma estrutura irregular devido ao caráter semicristalino do polímero inicial.

As propriedades da quitosana como biodegradabilidade, biocompatibilidade, capacidade de formação de filmes, bioadesividade, polifuncionalidade, hidrofiliabilidade e, principalmente, seu caráter policatiônico em meio ácido e sua capacidade de formar pontes de hidrogênio, fazem desta uma eficiente matriz filmogênica (MOURA, 2014). A Tabela 6 demonstra algumas propriedades.

De acordo com Santos et al., (2003) as mudanças estruturais da quitosana ocorrem devido a grande quantidade de grupos reativos como as hidroxilas e principalmente os grupos amino, especialmente em reações de N-acetilação, N-alquilação, N-carboxilação, N-sulfonação e formação de bases de Schiff com aldeídos e cetonas.

Tabela 6- Principais propriedades da quitosana.

<p>Propriedades físico-químicas</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Aminopolissacarídeo linear com elevado teor de nitrogênio; • Estrutura rígida de D-glucosamina com alta cristalinidade e hidrofilicidade; • Capacidade para formar pontes de hidrogênio intermoleculares, alta viscosidade; • Propriedades quelantes e complexantes; • Condutividade iônica; • Numerosos grupos reativos para ativação química e crosslinking
<p>Propriedades biológicas</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Biopolímero catiônico com alta densidade de carga; • Agente flocculante, interage com moléculas carregadas negativamente; • Propriedades de recobrimento e adsorção, filtração e separação; • Capacidade de formação de filmes, adesividade; • Materiais para isolamento de biomoléculas.
<p>Polieletrólito (em pH ácido)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Biocompatibilidade (atóxico, biodegradável); • Bioatividade (atividade antimicrobiana, propriedades antiácidas, antiúlcera e antitumoral, anticoagulante sanguíneo); • Bioadesividade

Fonte: Prashanth; Tharanathan (2007); Rinaudo (2006); Moura (2014).

De acordo com Santos et al., (2003) as mudanças estruturais da quitosana ocorrem devido a grande quantidade de grupos reativos como as hidroxilas e principalmente os grupos amino, especialmente em reações de N-acetilação, N-alquilação, N-carboxilação, N-sulfonação e formação de bases de Schiff com aldeídos e cetonas.

2.6.2 Reticulação

As reações de reticulação, também denominada reação de entrecruzamento, são uma modificação química que permite unir as cadeias poliméricas de quitosana, ou até mesmo ligar suas cadeias às de outros polímeros formando redes poliméricas. Segundo Neto et.al., (2005), essas reações modificam determinadas propriedades tais como estabilidade química e térmica, rigidez estrutural, permeabilidade, cor, eficiência em quelação e capacidade de imobilização proteica e celular.

O processo de reticulação é influenciado por algumas características físico-químicas da quitosana, pelas condições reacionais adotadas e também pela concentração do agente de encruzamento envolvido no processo. Contudo, se o grau de desacetilação, massa relativa, temperatura e tempo reacional forem elevados, normalmente podem favorecer as reações aumentando o grau de reticulação (GOLSALVES et al., 2011). De acordo com Berger e colaboradores (2004), quando ocorre a elevação do grau de reticulação, reduz-se a porosidade do material obtido, a permeabilidade à água e a difusão de possíveis substâncias aprisionadas nas redes poliméricas formadas.

A reticulação da quitosana pode ser feita pela reação da mesma com diferentes agentes reticulantes, principalmente com os dialdeídos, como glicoxal e glutaraldeído. O glutaraldeído por sua vez, é uma espécie muito reativa, e pode sofrer polimerização em meio aquoso (NETO et al., 2005). Ainda não estão definidos, ao certo, os mecanismos de reação da reticulação, porém, estudos indicam que as variáveis como a concentração de quitosana e glutaraldeído, grau de desacetilação, solvente, pH e temperatura de reação devem ser consideradas com cuidado, pois podem alterar as propriedades físicas e químicas do produto final (THACHARODI; PANDURANGA RAO, 1993; OYRTON et al., 1999; TSAI et al., 2015; IGBERASE; OSIFO, 2015).

2.7 LEGISLAÇÃO

O Código das Águas foi o primeiro decreto a focar os recursos hídricos (Decreto Nº 24.643 de 10/07/1934), que estabeleceu regras para o aproveitamento desses recursos com fins energéticos, ainda vigente no país. No que diz respeito ao controle das cargas poluidoras dos efluentes industriais, foi regulamentada em seguida, a portaria GM 0013, de 15/01/1976. O detalhamento dessa portaria veio posteriormente através da Resolução Nº 20 do Conselho Nacional de Meio Ambiente-CONAMA, de 18/06/1986, que contribuiu com a classificação das águas territoriais em termos de águas doces, salobras e salinas. Uma nova versão dessa Resolução foi aprovada pelo CONAMA, a Nº 357 de 17/03/2005.

A Resolução nº 430, do CONAMA de 13 de maio de 2011 dispõe sobre as condições e padrão de lançamento de efluentes complementa e altera a Resolução nº 357, do CONAMA de 17 de março de 2005. Esta resolução foi elaborada para o detalhamento e atualização dos parâmetros de lançamento de efluentes para substâncias inorgânicas e orgânicas, conforme previsto na legislação.

Por fim, a nível estadual, a Portaria n.º 017/02 – Fundação do Meio Ambiente- FATMA (2002), estabelece limites máximos de toxicidade aguda para efluentes de diferentes origens. O efluente têxtil, possui limite máximo de toxicidade aguda para o microcústáceo *Daphnia magna* de 2 FDD (fator de diluição) e 2 FDBI para a bactéria *Aliivibrio fisheri*.

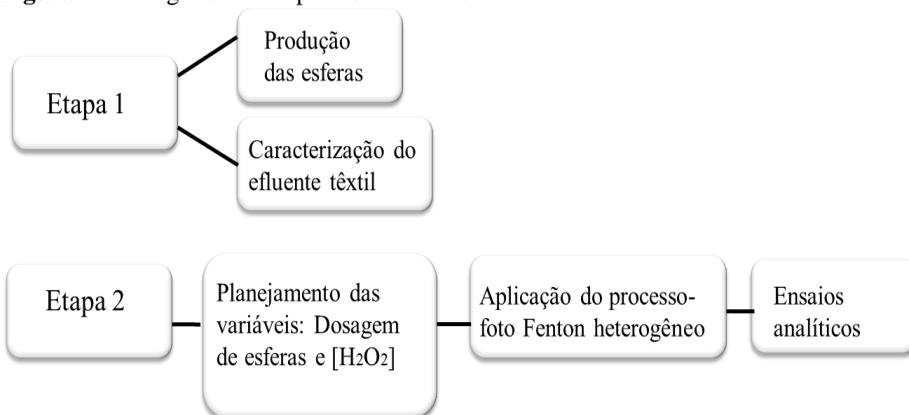
3 METODOLOGIA

Neste capítulo são apresentados os procedimentos e métodos analíticos empregados no tratamento do efluente têxtil pelo processo foto-Fenton Heterogêneo. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Reuso de Águas (LARA) e Laboratório Integrado de Meio Ambiente (LIMA), pertencentes ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

3.1 ESTRATÉGIA DE TRABALHO

A pesquisa foi dividida em duas etapas, representadas no fluxograma da Figura 7. A primeira etapa consiste na produção das esferas, caracterização do efluente têxtil, bem como nos ensaios preliminares para encontrar as melhores configurações das variáveis: dosagem das esferas e concentração de peróxido de hidrogênio. Após estabelecer a melhor configuração para o sistema, na segunda etapa foi avaliada a eficiência do processo proposto para o efluente pós-tratamento biológico e a realização de ensaios analíticos.

Figura 7- Fluxograma da etapa das atividades.



Fonte: Autor.

3.2 EFLUENTE TÊXTIL

As amostras de efluente têxtil foram coletadas na estação de tratamento de efluentes de uma empresa de tinturaria têxtil localizada em Brusque/SC. A empresa presta serviços de tingimento e acabamento para diversas malharias, sendo que o tecido é fornecido pelo cliente. A grande diversidade de tecidos e corantes utilizados no processo produtivo resulta em efluentes bastante diversificados.

O efluente gerado da lavagem e tingimento dos tecidos como também dos efluentes provenientes dos banheiros e do refeitório seguem para uma estação de tratamento da própria empresa. O sistema consiste em peneiramento, trocador de calor, equalização, lodos ativados e processos físico-químicos (Figura 8).

Figura 8- Estação de tratamento da empresa de tinturaria.



Fonte: GOOGLE. *Google Earth*, 2017

A Tabela 7 descreve os valores médios da caracterização dos efluentes fornecidos pela empresa. Ressalta-se que esses valores podem variar dependendo do mês de coleta.

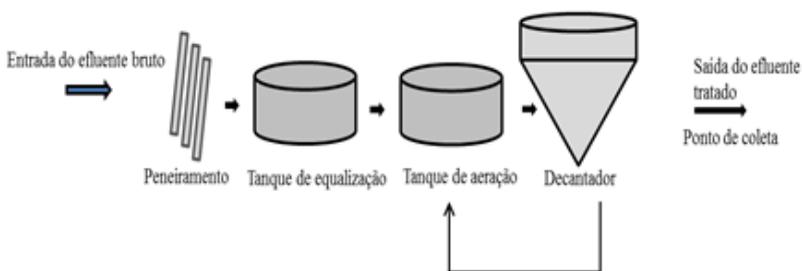
Tabela 7- Valores médios de caracterização dos efluentes bruto e pós-tratamento biológico fornecido pela empresa.

Parâmetro	Unidade	Efluente Bruto	Efluente Pós-Biológico
Cor Aparente	mg.L ¹ PtCo	3971	1733
Turbidez	NTU	128,31	26,31
COT	mg.L ⁻¹	574,70	269,80
DBO	mg.L ⁻¹	566,33	43,17
DQO	mg.L ⁻¹	1547,50	404,33
pH	-	8,68	7,76
ST	mg.L ⁻¹	76633	7840
SST	mg.L ⁻¹	118	41
STD		7546	7160
Sólidos Sedimentáveis	mL.L ⁻¹	17,60	1,59

Fonte: Autor.

As amostras foram coletas na saída do decantador secundário (Figura 9), do processo de lodos ativados, caracterizado como E2. Portanto, o tratamento proposto nesse estudo será aplicado ao efluente pós- tratamento biológico (E2).

Figura 9– Fluxograma do processo biológico da empresa de tinturaria e ponto de coleta.



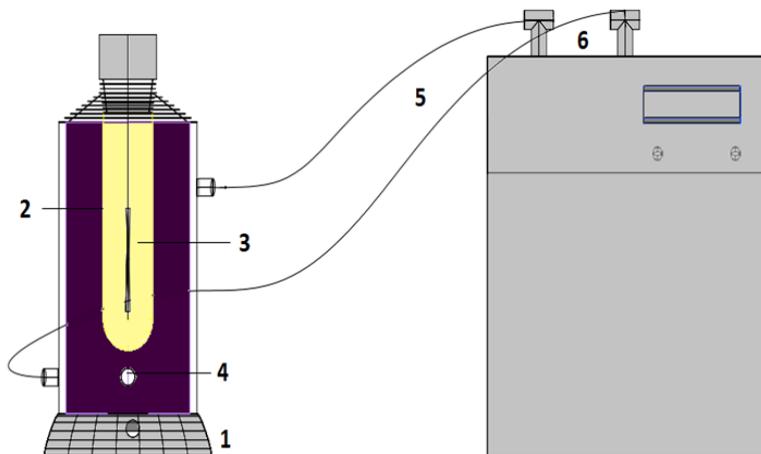
Fonte: O autor.

3.3 REATOR FOTOQUÍMICO

Os ensaios do processo foto-Fenton heterogêneo foram realizados em reator fotoquímico de bancada de 1,2 L de volume útil

com parede dupla. A parede dupla do reator tem objetivo de circular água de refrigeração, mantendo assim, condições isotérmicas nas reações. Para que a amostra fosse mantida em constante agitação durante os ensaios, o reator foi colocado sob um agitador magnético. A radiação foi conduzida por meio de uma lâmpada a vapor de mercúrio (125 W), inserida na solução por meio de um tubo de quartzo, o qual protege a lâmpada e permite a passagem de radiação UV para o meio líquido. O reator foi revestido com uma capa para proteção dos olhos contra a radiação UV emitida pela lâmpada. A Figura 10 mostra o esquema do reator com a lâmpada.

Figura 10- Representação esquemática do reator fotoquímico. 1) Agitador magnéticos; 2) Tubo de quartzo; 3) Lâmpada a vapor de mercúrio; 4) Coletor de amostra; 5) Entrada e saída de água de refrigeração; 6) Refrigerador.



Fonte: O autor.

3.4 ESFERAS DE QUITOSANA

As Esferas de quitosana foram produzidas a partir da metodologia proposta por Souza; Zamora; Zawadzki (2010).

3.4.1 Preparação das esferas de quitosana

Foram utilizados 5g de quitosana, os quais foram dissolvidos em 100 mL de solução aquosa de ácido acético 5% (m/v). Uma solução viscosa foi formada e deixada em repouso por 24 horas a temperatura ambiente para total solubilização da quitosana. Em seguida, a solução polimérica foi gotejada com uma seringa, sobre uma solução de NaOH 2 mol.L⁻¹, a fim de se obter as esferas. Após a formação das mesmas, foram deixadas por 24 horas na solução de NaOH para completar a precipitação.

A quitosana utilizada apresentava grau de desacetilação de 90% e massa molar média de 1,2 x 10⁵ g mol⁻¹ (determinada por viscosimetria), adquirida da Purifarma Comp. (São Paulo, Brasil).

3.4.2 Reticulação das esferas de quitosana

Após preparadas, as esferas de quitosana foram submetidas a uma reação de reticulação. Foi colocado 20 g de esferas em um béquer com 250 mL de uma solução aquosa de glutaraldeído 0,1% (v/v). A mistura reacional foi mantida sob o efeito do reticulador (glutaraldeído) por 24 horas, sob agitação e em temperatura ambiente. Em seguida, as esferas foram lavadas abundantemente com água destilada para retirar o excesso do reticulante e mantidas sob refrigeração em meio aquoso.

3.4.3 Sorção de ferro nas matrizes

Em um béquer foram colocadas 20g das esferas de quitosana reticuladas em 300 mL de solução aquosa de FeSO₄.7H₂O 0,1 mol.L⁻¹ (ajustada em pH 3) e mantidas em solução durante 4 dias. Alíquotas foram retiradas a cada 30 minutos, para análise do teor de ferro remanescente em solução.

3.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS)

As análises por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia eletrônica da UFSC, utilizando microscópio JEOL JSM-6390LV. Para a análise, as amostras foram suportadas em fita de cobre. Juntamente com o as análises do MEV as esferas foram analisadas por espectrometria de energia dispersiva de Raios X (EDS) por meio do programa *Noran System Six* que se encontra acoplada ao microscópio eletrônico de varredura. Foram

analisadas as esferas de quitosana sem reticulação, com reticulação e adsorvido com ferro, e para cada uma delas, foi empregada uma tensão de 10 kV e aumentos de 30, 65, 500 vezes.

3.5 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.5.1 Estudo da estabilidade e da lixiviação do ferro das matrizes frente à variação de pH

Foi utilizado de 1g das esferas, as quais foram deixadas em contato sob agitação magnética com soluções de pH que variaram de 1 a 14. Foram realizadas observações visuais durante o processo para acompanhar a estrutura das esferas. Posteriormente foram coletadas amostras para a quantificação de ferro, de acordo com metodologia descrita posteriormente no controle analítico.

3.5.2 Estudo da estabilidade e da lixiviação do ferro das matrizes frente à variação de temperatura

Foi avaliada a estabilidade das esferas frente à variação de temperatura de 20 °C a 100 °C. Foram realizadas observações visuais durante o processo para acompanhar a estrutura das matrizes e a lixiviação do ferro. Esse procedimento ocorreu a partir de 1g das esferas, que foi colocada em béqueres com água destilada e levada para o aquecimento. A temperatura foi monitorada com um termômetro.

3.5.3 Planejamento experimental

Foi realizado um planejamento fatorial 2^k , sendo $k=2$, com ponto central, utilizando como resposta o percentual de remoção de cor e compostos aromáticos durante 15 minutos de tratamento com o processo foto oxidativo. Essa técnica consiste em realizar testes com cada uma das combinações da matriz experimental, para em seguida, determinar e interpretar os efeitos principais e de interação dos fatores investigados e assim, poder identificar as melhores condições experimentais do processo.

De modo a obter a melhor condição operacional do processo, foram analisados dois parâmetros: concentração de peróxido de hidrogênio e dosagem das esferas modificadas com ferro. O parâmetro pH não foi considerado no planejamento, pois com as formas imobilizadas de ferro, é capaz de se elevar a faixa operacional do pH.

Com isso, nesse estudo, foi considerado o pH natural do efluente que era 8,30.

Conforme apresentado na Tabela 8, os dois parâmetros operacionais foram variados em níveis (- e +) com ponto central. A escolha dos níveis desses parâmetros foi determinada com base em diferentes autores (NAGEL-HASSEMER, 2006; SOUZA, 2009; AMORIM, et al., 2013; AMARANTE et al., 2016), a um volume de 750mL e tempo de ensaio de 15 min.

Tabela 8- Variáveis utilizadas no planejamento para obtenção das melhores configurações.

Variáveis	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
Dosagem (g)	1	1,5	2
H ₂ O ₂ (mg.L ⁻¹)	400	450	500

Para evitar distorções estatísticas que possam comprometer a qualidade dos resultados obtidos, os experimentos foram realizados aleatoriamente no *software Statistica*® (*Statsoft, Inc.*) pela análise de variância (ANOVA), para a validação do modelo, por meio do teste F (Tabela 9). Após se obter a melhor configuração das variáveis estudadas, foi realizado o ensaio no reator em escala de bancada, aplicando o processo foto-Fenton heterogêneo.

Tabela 9- Matriz do delineamento experimental.

Experimento	Dosagem das esferas	[H ₂ O ₂]
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+
5	0	0

Fonte: Autor.

3.5.4 Ensaios foto-Fenton heterogêneo

Durante o tratamento com o processo foto-Fenton heterogêneo, foram utilizadas as condições ótimas (concentração de peróxido de hidrogênio e dosagem de esferas modificadas com ferro) com valores previamente otimizados conforme planejamento fatorial (2²) descrito anteriormente, considerando o pH natural de E2 de 8,30.

Foi utilizado aproximadamente 750 mL de volume de efluente no reator e os ensaios tiveram duração de 105 min. Alíquotas foram retiradas em tempos estabelecidos (15, 30, 45, 60, 75, 90 e 105 min) e submetidas às análises a serem descritas posteriormente no controle analítico. Os ensaios foram feitos em triplicata para melhor validação dos resultados. A Figura 11 mostra o reator fotoquímico.

Figura 11- Reator fotoquímico com lâmpada UV.



Fonte: Autor.

3.6 CONTROLE ANALÍTICO

As análises dos parâmetros foram realizadas por meio dos métodos apresentados na Tabela 10, em triplicata.

Tabela 10- Parâmetros físico-químicos analisados.

Parâmetro	Métodologia
Condutividade	Medida direta em condutivímetro portátil da

Cor	HANNA (HI- 991300) Colorimétrico. Leitura em espectrofotômetro Hach modelo DR/5000, em comprimento de onda de 455 nm.
Compostos Aromáticos	Leitura em espectrofotômetro Hach modelo DR/5000. A leitura da absorbância foi realizada no comprimento de onda 280 nm, na faixa UV.
DBO ₅	Método da incubação por cinco dias à 20°C, sob agitação em medidor de DBO Hach Trak II.
Determinação Fe ²⁺	Método colorimétrico, utilizando Kit Hach Ferrous Iron faixa 0,02-3,00 mg.L ⁻¹ e leitura em espectrofotômetro Hach modelo DR/2010.
Ferro Total	Método colorimétrico, utilizando Kit Hach FerroVer faixa 0,02-3,00 mg.L ⁻¹ e leitura em espectrofotômetro Hach modelo DR/2010.
Peróxido residual	Colorimétrico - Leitura em espectrofotômetro a 446 nm. Metodologia modificada de Oliveira et al. (2001) (Apêndice I).
pH	Método potenciométrico e leitura em pHmetro Thermo Scientific Orion em laboratório e pHmetro portátil Qualxtron QX110.
ST, SST e SDT	Método gravimétrico.
Temperatura	Medição direta em termômetro.
Turbidez	Método Nefelométrico em turbidímetro Hach 2100N.

Fonte: Autor.

3.7 ANÁLISES TOXICOLÓGICAS

3.7.1 Toxicidade com *Daphnia Magna*

Para avaliar a toxicidade do efluente antes e após o processo oxidativo foram realizados testes de toxicidade aguda com o microcrustáceo *Daphnia Magna*. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Toxicologia Ambiental (LABTOX) do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina. Os procedimentos foram realizados de acordo com a metodologia da NBR 12.713.

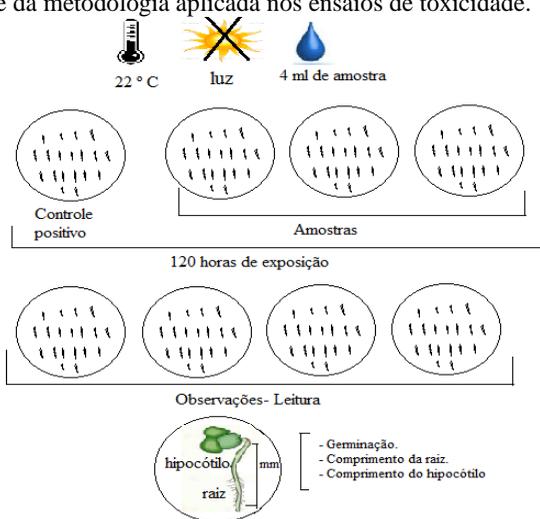
Neonatos de *Daphnia magna* com 2 a 26 horas de vida foram expostos a uma série de diferentes diluições da mesma amostra por um período de 48 horas. Os testes foram realizados em duplicata, com a exposição de um total de 20 organismos-teste por diluição (10 organismos por duplicata), mantidos à temperatura de 20 a 22°C, sem alimentação e iluminação. Foram realizadas duas observações de imobilidade/mortalidade, 24 e 48 horas após o início do teste. O resultado é dado pela Concentração Efetiva que afeta 50% da população dos organismos (CE50) e pelo o fator de diluição (FD). O fator de diluição corresponde à menor diluição da amostra em que não ocorreu a imobilidade em mais que 10% dos organismos.

3.7.2 Toxicidade *Lactuca sativa*

A toxicidade do efluente também foi avaliada por bioensaio com sementes de *Lactuca sativa* (alface). Para o efeito agudo foram considerados os índices de germinação das sementes e para determinação dos efeitos crônicos foi monitorado o desenvolvimento da planta através do crescimento da raiz e do hipocótilo. Estas três variáveis foram selecionadas por possibilitarem a detecção de diferentes níveis de sensibilidade aos possíveis compostos tóxicos presentes no efluente. A metodologia utilizada foi proposta por Sobrero e Ronco (2004). Este método apresenta resultados rápidos e não demanda recursos e equipamentos sofisticados.

Para execução dos ensaios, primeiramente as placas Petri de borosilicato, foram lavadas e esterilizadas em autoclave. Discos de papel-filtro Wahtmann número 1, com 5 cm de diâmetro foram colocados em cada placa, sobre estes, as sementes de alface foram depositadas, em seguida adicionou-se 4 mL da solução teste (efluente) para saturação do papel filtro. A umidade da placa foi retida com uma cobertura de filme de PVC (Figura 12). Após estes procedimentos as placas foram incubadas por 120 horas em temperatura de 25°C, sob ausência de luz. Esse procedimento foi realizado para todos os tempos de ensaio (15, 30, 45, 60, 75, 90 e 105 min).

Figura 12- Síntese da metodologia aplicada nos ensaios de toxicidade.



Fonte: Adaptado de Giroletti, 2017.

Para cada amostra foi testada a toxicidade em duplicata sem sofrer diluição, totalizando 360 sementes. As respostas da toxicidade foram avaliadas a partir dos resultados do percentual de germinação e da inibição de crescimento das sementes, obtidos pela média e desvio padrão.

A germinação teve como critério de avaliação o surgimento efetivo da raiz em relação ao controle positivo, esta foi calculada pela fórmula apresentada na equação 10. A inibição do crescimento foi determinada pelo comprimento do hipocótilo e da radícula da planta (equações 11 e 12), baseando-se também no controle positivo.

$$\% \text{ Germinação Absoluta} = \frac{\text{n}^\circ \text{ de sementes germinadas}}{\text{n}^\circ \text{ de sementes}} \times 100 \quad (10)$$

$$\% \text{ ICRH} = \frac{\text{MCHM} - \text{MCHA}}{\text{MCHC}} \times 100 \quad (11)$$

$$\% \text{ ICRr} = \frac{\text{MCrC} - \text{MCrA}}{\text{MCrC}} \times 100 \quad (12)$$

Onde:

ICRH = Inibição do crescimento relativo do hipocótilo;

ICRr= Inibição do crescimento relativo da radícula;

MCHC = média do comprimento do hipocótilo do controle positivo;

MCHA = média do comprimento do hipocótilo na amostra;

MCrC = média do comprimento da radícula do controle positivo;

MCrA = média do comprimento na radícula da amostra.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

Os valores dos parâmetros analisados na caracterização do efluente pós-tratamento biológico (E2) são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11- Caracterização do efluente pós-tratamento biológico (E2).

Parâmetro	Unidade	E2± desvio padrão
Cor	mg.L ⁻¹ PtCo	825± 0,19
Compostos aromáticos (medição da absorbância)	λ =280 nm	2,431±0,07
Cloretos	mg.L ⁻¹	3251±32
Condutividade	mS.cm ⁻¹	13,5±0,9
Turbidez	uT	15,2± 0,56
pH	-	8,18± 0,19
ST	mg.L ⁻¹	6638,18 ±223,55
SST	mg.L ⁻¹	31,87 ± 3,38
SDT	mg.L ⁻¹	6606,31±220,33
Salinidade	‰	8,0±0,01
DBO ₅	mg.L ⁻¹	37,14±1,39

Fonte: Autor.

Devido à diversidade de corantes utilizados no processo têxtil e a ineficiência do processo biológico o efluente apresentou forte coloração roxa. Segundo Metcalf; Eddy (1991), com o passar do tempo, há um aumento da concentração e de condições anaeróbias e a cor se torna cinza, cinza escuro e em último estágio apresenta coloração preta.

A caracterização do efluente evidenciou pH básico, elevada condutividade, salinidade e concentração de cloretos oriundos do sal, que é necessário para fixação dos corantes ao tecido. De acordo com a SABESP (1997) a elevada concentração de cloretos pode comprometer as análises como a cromatografia, pois é necessário fazer uma grande diluição da amostra, podendo mascarar outros compostos, e DQO, que causa interferências na análise.

A turbidez, que representa o grau de atenuação de intensidade que um feixe de luz sofre ao atravessar o meio devido à presença de sólidos em suspensão, tais como partículas inorgânicas, apresentou valores baixos.

Os sólidos dissolvidos totais (SDT) representam grande parte dos sólidos totais, podendo ser explicado devido à alta concentração dos corantes presentes no efluente têxtil.

O processo biológico de lodos ativados, reduziu a matéria orgânica em relação ao efluente bruto, resultando em um efluente com baixos valores de DBO_5 . Justino (2016) e Menon (2017) encontraram reduções de matéria orgânica para DBO_5 de 87% e 97% respectivamente, para um efluente semelhante, originado da mesma empresa.

4.2 ESFERAS DE QUITOSANA (EQ)

As esferas foram obtidas gotejando manualmente a solução de quitosana em solução de NaOH. A Figura 13 mostra as esferas formadas, ainda sem o processo de reticulação. Observa-se que apresentaram tamanho e estrutura semelhantes, porém em condições físicas ainda frágeis.

Figura 13 - Esferas de quitosana formadas após reação com NaOH.

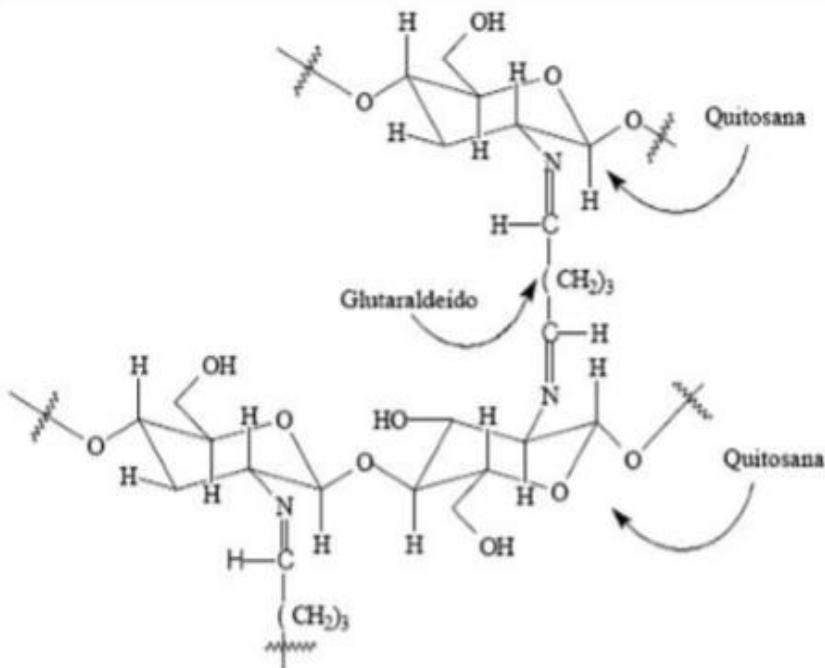


Fonte: Autor.

Após as esferas foram submetidas a uma reação de reticulação com glutaraldeído. Segundo Neto e colaboradores (2005) o objetivo da reticulação é modificar propriedades como: estabilidade química e térmica, rigidez estrutural, permeabilidade e resistência à degradação

química e biológica. De acordo com Favare (1994), essas modificações ocorrem quando a quitosana é submetida a um reagente que possui dois ou mais grupos funcionais reativos carbonílicos (grupos aldeído) e pode formar ligações entre os grupos amino do polímero e aldeído do reagente, resultando em um polímero reticulado com uma estrutura tridimensional, como mostra a Figura 14.

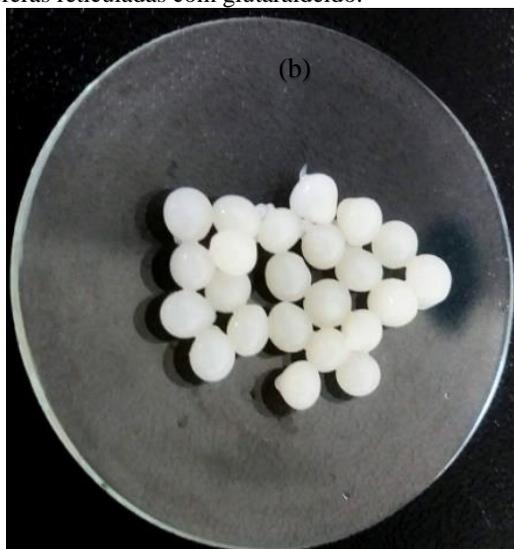
Figura 14- Representação das ligações cruzadas entre duas cadeias poliméricas da quitosana com glutaraldeído.



Fonte: Favare, 1994.

Assim, as esferas resultantes tornaram-se insolúveis e mais resistentes a valores de pH extremos. A Figura 15 mostra as esferas reticuladas com glutaraldeído.

Figura 15- Esferas reticuladas com glutaraldeído.



Fonte: Autor.

As esferas reticuladas (ER) apresentaram em média diâmetro de 4 mm. Souza; Zamora; Zawadzki, (2010), relatam a mesma medida apresentando um desvio padrão de 0,3 mm. Visualmente, as esferas sem reticulação e com reticulação não apresentam diferenças, entretanto sobre o aspecto estrutural, as reticuladas são significativamente mais resistentes.

4.2.1 Esferas reticuladas com Ferro adsorvido (ERF)

O Fe^{+2} foi adsorvido nas esferas de quitosana reticuladas. Aproximadamente 20 gramas de esferas foram adicionadas em uma solução aquosa de sulfato ferroso heptahidratado sob agitação. Após 4 dias, foram feitas as análises de teor de ferro remanescente em solução.

Aparentemente as esferas permaneceram resistentes, sem alterar sua estrutura física. Após determinar a concentração de ferro na solução, foi possível determinar a capacidade de adsorção de cada esfera, por meio da equação (13).

$$qe = \frac{(C0-Ceq)}{m} \times V \quad (13)$$

Onde:

Q_e = quantidade de íons Fe^{2+} sorvida ($mg \cdot g^{-1}$),

C_0 = concentração inicial de ferro ($mg \cdot L^{-1}$),

C_{eq} = concentração de ferro em equilíbrio ($mg \cdot L^{-1}$),

V = volume da solução de íons Fe^{2+} (L)

m = massa de esferas (g).

Nesse estudo foi obtido um valor de 1,8 mg de ferro adsorvido /grama de amostra. A Figura 16 mostra as esferas após os 4 dias em contato com ferro.

Figura 16 - Esferas de quitosana com ferro adsorvido.



Fonte: Autor.

A solução de ferro foi mantida em pH 3, para evitar a sua precipitação. Nagah e colaboradores (2005) estudaram o comportamento de sorção de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} em solução aquosa em esferas de quitosana pura, sem reticulação e também em esferas reticuladas com glutaraldeído e outros agentes de reticulação, e constatou que a adsorção máxima de esfera reticulada foi em pH 3.

Nos estudos de lixiviação frente à variação do pH, foram utilizados aproximadamente 1 g de esferas reticuladas e com ferro, em soluções de pH que variaram de 1 a 14. Visualmente as esferas mantiveram sua estrutura durante todas as variações, e não apresentaram

mudanças na sua consistência, sugerindo que a reação de reticulação ocorreu de forma satisfatória.

Nos estudos de variação da temperatura, também foram utilizados aproximadamente 1 g das esferas reticuladas e com ferro, e monitorada com um termômetro, variou-se a temperatura de 20°C a 100°C. As esferas também não apresentaram mudanças na sua estrutura, e não houve significativas alterações sobre a lixiviação do ferro.

4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

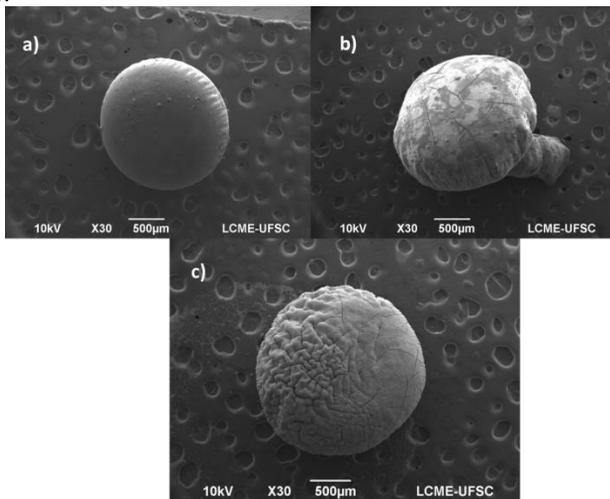
Para caracterizar as superfícies das esferas em relação as suas propriedades e composição, foram utilizadas as técnicas de MEV/ EDS. Duarte e colaboradores (2003) ressaltam o uso da microscopia eletrônica que vem se tornando mais frequente por fornecer informações detalhadas, com aumento de até 300.000 vezes.

A imagem eletrônica de varredura representa, em tons de cinza, o mapeamento e a contagem de elétrons secundários (SE - *secondary electron*) e os retroespalhados (BSE - *backscattering electrons*) emitidos pelo material analisado. O sistema EDS pode ser acoplado ao MEV, o qual possibilita a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos.

A análise de MEV mostrou que a esfera não reticulada (EQ) apresentou tamanho esférico, superfície regular com tamanho médio de diâmetro de 4 mm. Dantas e colaboradores (2016), em seu estudo sobre a produção de esferas de quitosana-hidroxiapatita, observaram que à medida que se tem o aumento da substância hidroxapatita, a superfície da esfera vai revelando uma morfologia mais rugosa, entretanto com tamanho das esferas de 1,9 e 2,2 mm.

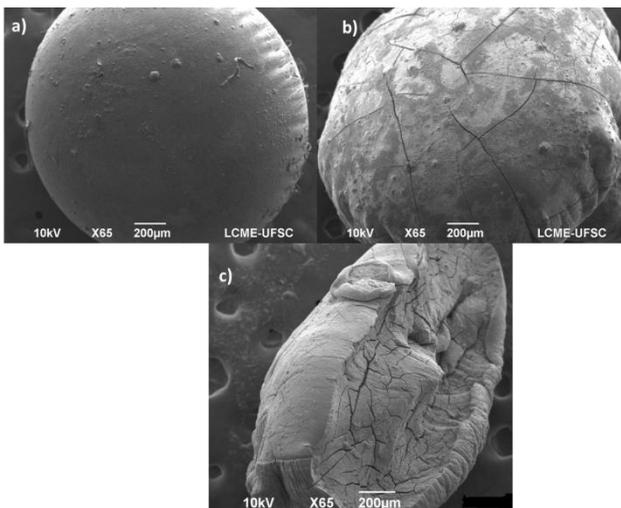
Para a esfera reticulada (ER), a análise de MEV revelou uma superfície aparentemente mais rígida, corroborando com os resultados de Silva (2017) que obteve superfícies mais uniformes, provavelmente devido ao agente reticulante utilizado, que também foi o glutaraldeído. Para a esfera reticulada e com ferro adsorvido (ERF), a análise de MEV revelou uma estrutura com superfície rugosa e não uniforme. Esse formato deve-se, possivelmente, pela adsorção do ferro pela superfície. A Figura 17 mostra a esfera não reticulada, esfera reticulada e a esfera adsorvida com Ferro com aumento de 30 vezes. Já a Figura 18, mostra as mesmas esferas em aumentos de 65 vezes.

Figura 17 – Análise de MEV com aumento de 30 vezes para a) esferas de quitosana não reticulada, b) esfera reticulada e c) esfera reticulada com ferro adsorvido.



Fonte: Autor.

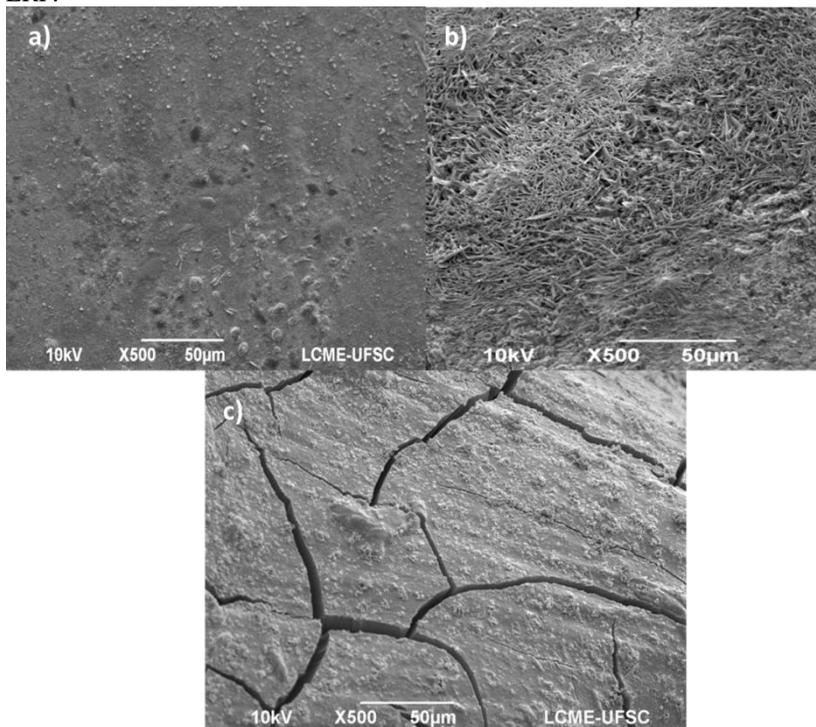
Figura 18- Análise de MEV com aumento de 65 vezes para a) EQ, b) ER e c) ERF.



Fonte: Autor.

A Figura 19 mostra as esferas com aumento de 500 vezes.

Figura 19- Análise de MEV com aumento de 65 vezes para a) EQ, b) ER e c) ERF.



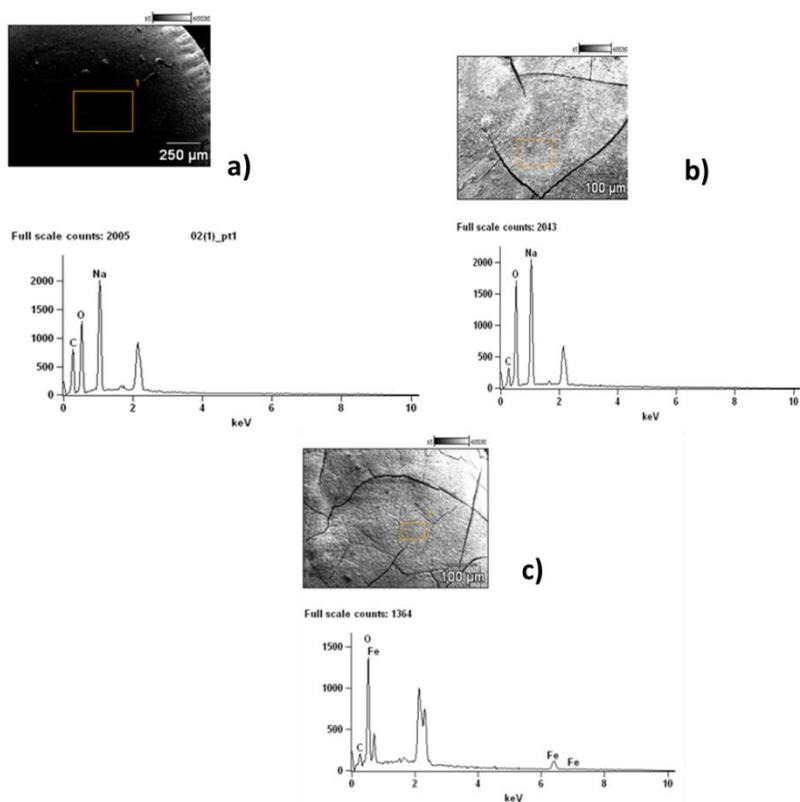
Fonte: Autor.

Na análise de EDS, foram encontrados alguns elementos na composição da EQ, sendo os mais abundantes o carbono, oxigênio e sódio. O pico elevado ao lado do elemento sódio representa o ouro, decorrente do material utilizado para a análise. Outros elementos não representados no gráfico foram encontrados, como silício, fósforo, cloro e cálcio. A presença dos elementos silício, fósforo e cloro pode ter sido em decorrência do local onde os crustáceos, utilizados para a obtenção da quitosana, foram extraídos. Souza (2009) relata que a presença de cálcio possivelmente foi originada do carbonato de cálcio presente no exoesqueleto desses crustáceos.

A partir dos resultados da espectroscopia dispersiva de raios X para ER, foi observada a presença dos elementos carbono, oxigênio e

sódio, bem como outros elementos não presentes no gráfico como cálcio, silício e fósforo similares ao encontrado na esfera não reticulada. Dantas e colaboradores (2016) também evidenciaram o elemento sódio e fósforo em suas esferas, entretanto foi proveniente do tripolifosfato de sódio utilizado como reticulador. A análise de EDS confirma a elevada presença de ferro na estrutura de ERF, comprovando que a esfera adsorveu o composto, bem como os outros compostos já apresentados anteriormente. A Figura 20 mostra análise de EDS para EQ, ER e ERF.

Figura 20 – Análise de a) EDS, b)EQ, ER e c)ERF.



Fonte: Autor.

4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para obter as melhores configurações das variáveis influentes no processo foto-Fenton heterogêneo, foi realizado um planejamento fatorial com ponto central. As variáveis analisadas foram dosagem das esferas e concentração de peróxido de hidrogênio.

Nesse estudo não foi considerado a variável pH, pois de acordo com a literatura, os processos Fenton homogêneos utilizam catalisadores sólidos para possibilitar uma maior faixa operacional do mesmo (YANG et.al., 2013). Assim, para verificar como o processo se comporta com o pH natural do efluente de estudo (8,20), a variável não foi considerada no planejamento.

Segundo Souza (2009), os planejamentos experimentais baseados em fundamentos estatísticos são ferramentas necessárias para se concluir quais as melhores condições de um processo, desenvolver produtos ou apenas, avaliar os efeitos dos fatores nas respostas desejadas.

O planejamento fatorial, de acordo com Button (2001), é indicado para a fase inicial do procedimento experimental quando há necessidade de se definir fatores mais importantes e estudar os efeitos sobre a variável resposta escolhida. É um modelo de efeitos fixos, os quais as análises dos efeitos provocados pelos fatores não podem ser transferidos para outros que não definidos e analisados no planejamento. A Tabela12 mostra os níveis definidos.

Tabela 12- Níveis definidos do planejamento fatorial.

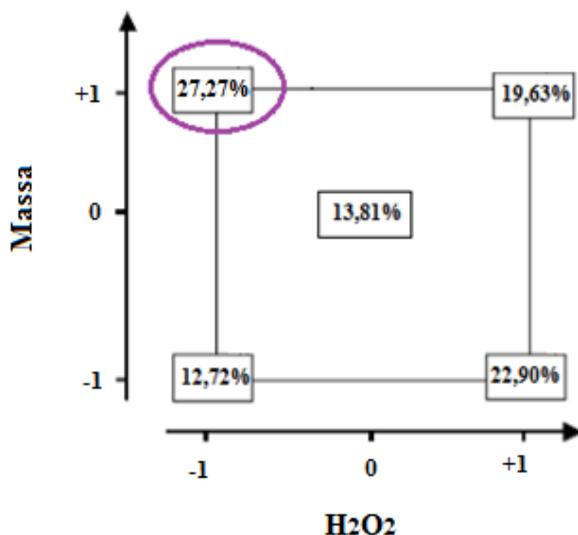
Variáveis	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
Dosagem(g)	1	1,5	2
H ₂ O ₂ (mg/L)	400	450	500

Um experimento fatorial com k fatores, cada um deles com 2 níveis é denominado fatorial 2^k(JURAN et.al., 1951). Essa técnica consiste em realizar testes com cada uma das combinações da matriz experimental, para assim poder identificar as melhores condições experimentais do processo. O experimento foi realizado considerando dois parâmetros (dosagem e [H₂O₂]) e cada um desses parâmetros foi testado com níveis (-1, +1) com um ponto central (0). A Tabela13 mostra o experimento fatorial 2² e a resposta para cada ensaio em termos de % de descoloração e a Figura 23 representa os resultados do percentual de descoloração geograficamente.

Tabela 13 - Experimento fatorial 2^2 e resposta para cada ensaio de 15 mim, com 125W de potência de lâmpada e 750mL de volume efluente têtil.

Experimento	Dosagem das esferas (g)	[H ₂ O ₂] (mg.L ⁻¹)	% Descoloração
1	-	-	12,72
2	+	-	27,27
3	-	+	22,90
4	+	+	19,63
5	0	0	13,81

Figura 21- Representação geométrica dos resultados do percentual de descoloração.



Fonte: Autor.

Os resultados mostram que com concentrações de 400 mg. L⁻¹ de [H₂O₂] e dosagem de 1g, representados pelos níveis (-1) obtiveram o menor percentual de descoloração. No experimento 4, com os níveis máximos, não houve redução significativa, podendo ser atribuída as grandes concentrações de peróxido, que as em excesso acaba sequestrando radicais hidroxila formando radicais hidroperoxila, que apresenta menor potencial de redução. No nível central, o percentual de

redução também foi baixo. Apesar de haver um aumento no percentual de descoloração no experimento 3, o experimento 2 que mostrou o maior percentual, que foi no nível (+1) para dosagem das esferas e nível (-1) para $[H_2O_2]$. Sendo assim, dentre os níveis estabelecidos, e levando em conta os resultados do planejamento fatorial aplicado, as melhores condições foram de dosagem das esferas 2 g e $[H_2O_2]$ de 400 mg.L^{-1} . Após estabelecidas as condições ideais de operação, foram realizados os estudos do processo foto-Fenton heterogêneo.

4.4 PARAMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Após definido as melhores condições de operação sobre as variáveis: massa das esferas e $[H_2O_2]$, as mesmas foram aplicadas no reator fotoquímico para as análises físico-químicas a seguir apresentadas.

4.4.1 Remoção de Cor, Turbidez e Compostos Aromáticos

Além do impacto visual e estético causado pela alteração da cor nos corpos hídricos, a liberação desses efluentes coloridos para o meio ambiente, levará à eutrofização, à produção de subprodutos perigosos e tóxicos através de reações químicas, redução das taxas de fotossíntese e o comprometimento da produtividade aquática (DEHGHANIA, 2016).

A caracterização do efluente revelou que o processo de tratamento biológico da indústria não atende os valores exigidos pela legislação apresentando um valor de $825 \text{ mg.L}^{-1}\text{PtCo}$.

Após 105 minutos de ensaio foi alcançado um percentual de redução de 90,63%. A Figura 24 mostra a descoloração ao longo do tempo.

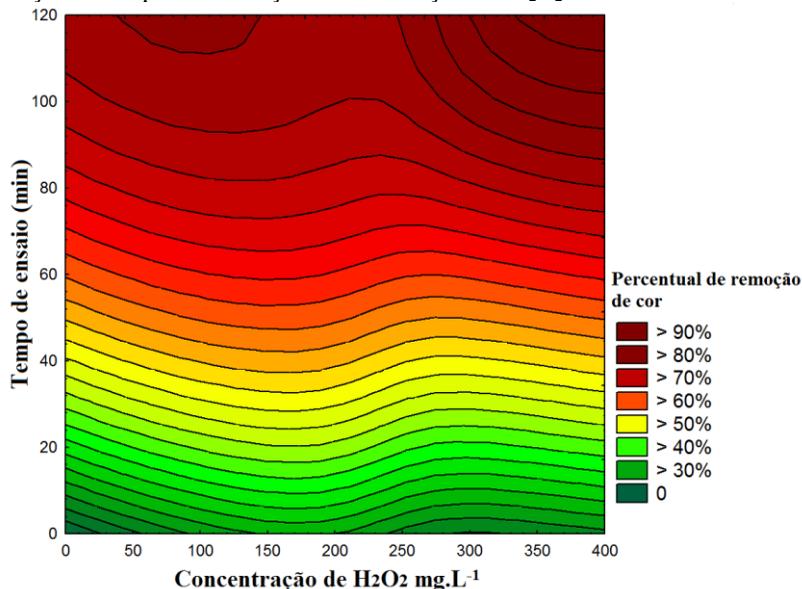
Figura 18- Descoloração do efluente ao longo do tempo.



Fonte: Autor

A Figura 25 apresenta o percentual de remoção de cor mostrada pela superfície de contorno, após a aplicação do processo foto-Fenton heterogêneo, em função do tempo de ensaio e consumo de peróxido de hidrogênio.

Figura 23- Superfície de contorno para variável- resposta de remoção da cor em função do tempo de irradiação e concentrações de H_2O_2 .



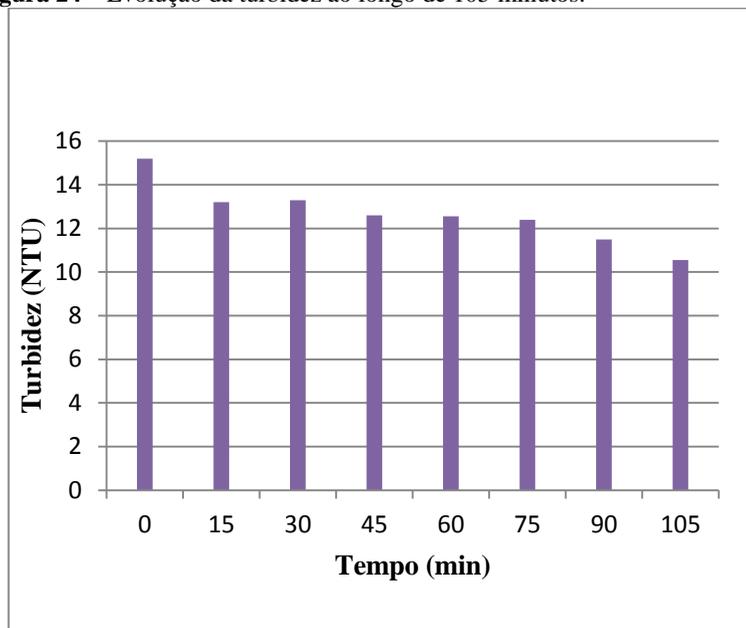
Souza e colaboradores (2010) em um estudo semelhante alcançaram 90% de descoloração do corante reativo Azul QR-19, utilizando processo foto-Fenton com esferas de quitosana.

Gusmão (2014) avaliou o processo de adsorção foto-oxidação com Quitosana-dióxido de titânio-óxido de ferro visando à remoção de corantes têxteis em meio aquoso e obtiveram uma descoloração de 94,8% de Azul de Remazol, 83,0% de Laranja 16, 85,6% de Amarelo 3-GP (85,6%) nos tempos de 80, 105 e 40 minutos, respectivamente.

A turbidez está relacionada à presença de material sólido em suspensão (silte, argila, sílica), material orgânico e inorgânico finamente dividido (que podem estar associados a material coloidal), microrganismos e algas (DEZOTTI, 2008).

Os valores de turbidez do efluente bruto da empresa já se mostraram baixos, entretanto, após a aplicação do processo foto oxidativo houve uma diminuição deste parâmetro (Figura 26). No final do tratamento a redução da turbidez foi de aproximadamente 31%.

Figura 24 – Evolução da turbidez ao longo de 105 minutos.

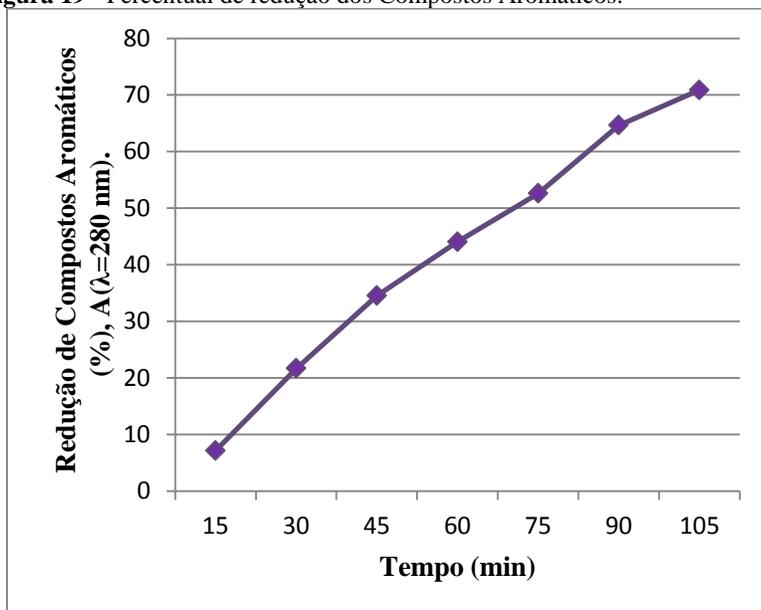


Fonte: Autor.

Salgado et al., (2009) estudaram os processos de oxidação avançada, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, fotólise (UV) e $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, para descoloração de um efluente de lavanderia industrial, que inicialmente apresentava elevada turbidez (228,8 NTU), após a aplicação dos tratamentos, relataram valores 13,7 NTU para a fotólise (UV), 3,65 NTU para $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ e de 14,3 NTU para o processo Fenton, apesar de o último apresentar valores semelhantes, o efluente relatado pelos autores, não havia passado por nenhum tratamento preliminar.

A determinação dos compostos aromáticos foi realizada mediante a leitura da absorbância na faixa do UV em 280 nm, que é o comprimento que representa a maior absorção do efluente. A Figura 27 mostra a evolução a porcentagem de redução dos compostos aromáticos.

Figura 19 - Percentual de redução dos Compostos Aromáticos.



Fonte: Autor.

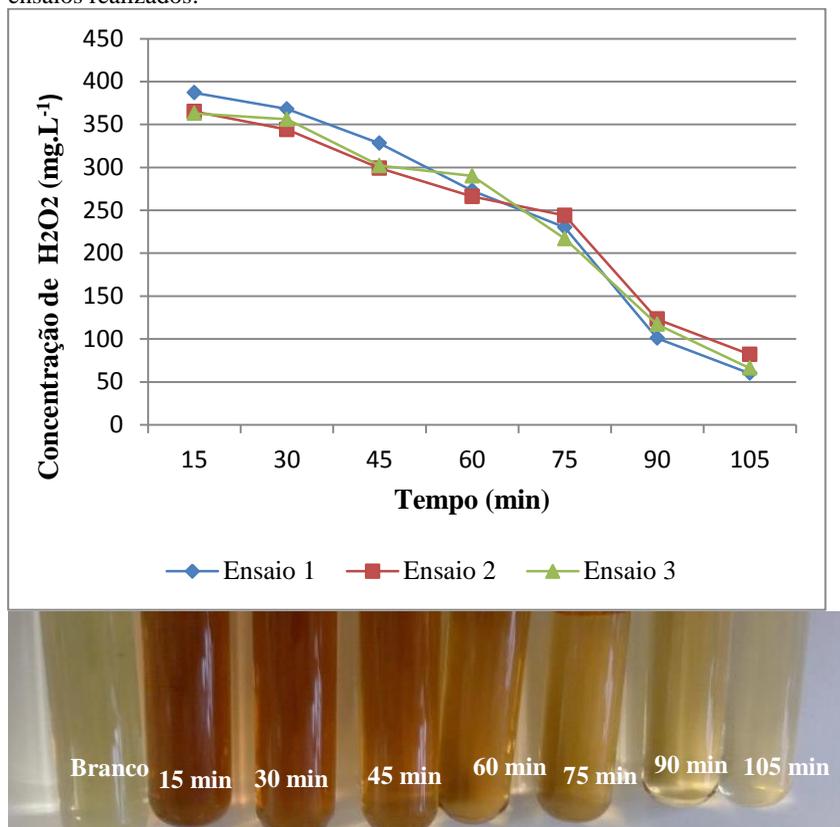
O efluente estudado apresentou inicialmente uma absorvância elevada e após o tratamento (105 min) observou-se uma redução de 70,87%. Esses resultados indicam que o processo modificou a estrutura destes compostos, transformando-os em fragmentos menores.

4.4.2 Peróxido residual e Cinética de decomposição do H_2O_2

Para esse estudo, a concentração inicial de H_2O_2 foi de $400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e foi monitorado durante 105 minutos. A Figura 28 apresenta o perfil de decaimento da concentração de H_2O_2 durante o tratamento do efluente com o processo foto-oxidativo, realizado em triplicata, bem como os frascos mostrando a coloração indicativa da presença de H_2O_2 .

É possível observar a coloração mais intensa nos primeiros frascos, indicando a presença de maiores concentrações de H_2O_2 , que foi diminuindo ao longo do tempo pelo consumo durante o processo.

Figura 20- Decréscimo da concentração de H_2O_2 durante 105 minutos de tratamento e coloração indicativa da presença de H_2O_2 no efluente, para os 3 ensaios realizados.



Fonte: Autor.

Durante o tratamento não houve a necessidade de reposição de H_2O_2 , pois o mesmo, ao final do ensaio, apresentou concentração média de 70 mg.L^{-1} na solução. Souza (2009) monitorando a concentração de peróxido em seu estudo similar a esse, sobre o processo foto-Fenton aplicado a um efluente de papel e celulose, apresentou redução de peróxido, em 60 minutos de tratamento, de 90%, sendo necessária a reposição do mesmo. Entretanto, a concentração inicial utilizada foi de 100 mg.L^{-1} .

Para se obter a velocidade média de decomposição do H_2O_2 foi realizado um cálculo da razão entre a variação da concentração de H_2O_2

pelo intervalo de tempo de ensaio, como mostra a equação 14. De acordo com Nogueira (2010) as equações ou leis de velocidade determinadas por experimentos cinéticos apontam a variação da concentração de uma espécie molecular em relação ao tempo como uma função matemática da constante de velocidade e da concentração da espécie. Por meio da equação 14 foi encontrada a ordem da cinética de reação.

$$\frac{1}{ca} - \frac{1}{ca_0} = K \times t \quad (14)$$

Onde:

Ca = concentração final do H₂O₂ (mg.L⁻¹)

Ca₀ = concentração inicial do H₂O₂ (mg.L⁻¹)

K = constante de velocidade

T = tempo da reação (s)

Os cálculos revelaram que a constante cinética da reação do H₂O₂ era de segunda ordem, a partir disso foram calculadas as constantes de velocidades, como mostra a equação 15.

$$-ra = k \times Ca^2 \quad (15)$$

Onde:

- ra = velocidade da reação (mg H₂O₂ min⁻¹ L⁻¹)

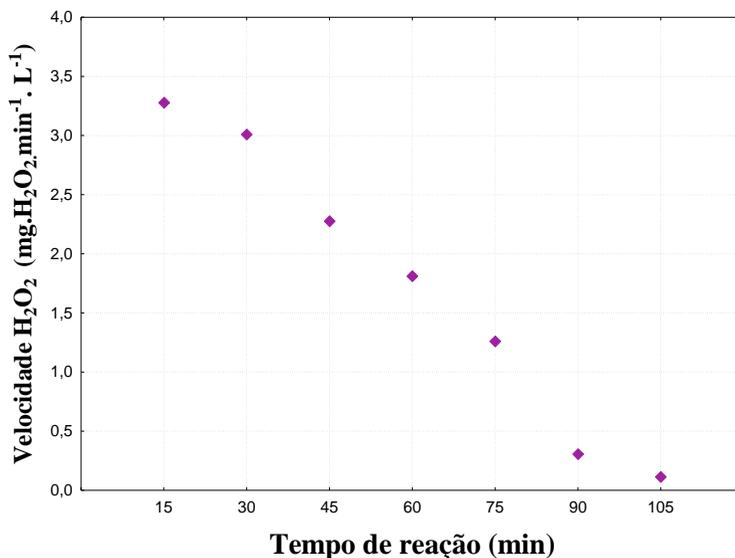
K = constante específica da reação

Ca = concentração final do H₂O₂ (mg.L⁻¹)

A Figura 29 mostra a velocidade média de decomposição do H₂O₂ durante os 105 minutos de ensaio.

Os cálculos da constante específica de reação (K) mostraram que a velocidade de decomposição do H₂O₂ foi maior nos primeiros minutos de tratamento, seguindo uma tendência de linearidade. Nos primeiros 15 minutos de ensaio, a velocidade média foi de 3,3 mg de H₂O₂.L¹.min⁻¹, já no tempo de 105 minutos houve um decaimento e resultou em uma velocidade média de 0,11 mg de H₂O₂.L¹.min⁻¹. Estes resultados eram previstos, pois a velocidade das reações químicas são maiores quando há maior disponibilidade do reagente (FOGLER, 2009).

Figura 21- Velocidade média de decomposição do peróxido de hidrogênio.



Fonte: Autor.

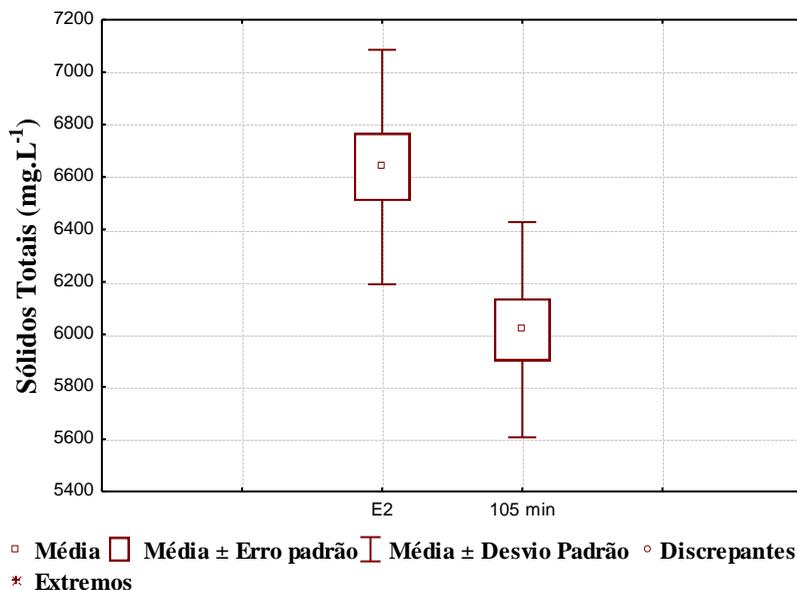
4.4.3 DBO₅, Sólidos e pH

Quanto ao parâmetro DBO₅, após a aplicação do processo foto-Fenton Heterogêneo houve uma redução de aproximadamente 58%. Entretanto, segundo a Resolução CONAMA n° 430, de 13 de maio de 2011, a remoção mínima de DBO para lançamento é de 60%. Em um estudo utilizando efluente têxtil pré-tratado biologicamente (lodos ativados) submetido ao processo foto-Fenton, Araújo (2002) relatou uma redução de DBO₅ de 30,2%, durante 1 hora de tratamento. Afirmando que, apesar da biodegradabilidade do efluente ter aumentado, indicando que houve a quebra de moléculas contaminantes em fragmentos menores, o efluente têxtil ainda possui moléculas refratárias à oxidação biológica.

De acordo com Braille; Cavalcanti (1979), a composição média dos efluentes da indústria têxtil pode ser dada por: sólidos totais na faixa de 1000 a 1600 mg.L⁻¹; sólidos em suspensão, de 30 a 50 mg.L⁻¹. Entretanto essa caracterização apenas define as ordens de grandeza das características dos efluentes, pois a composição do efluente depende do processo e do tipo de fibra processada. A concentração média de sólidos

totais encontrado no efluente pós-tratamento biológico estudado foi em média de 6638,18 mg.L⁻¹. Na Figura 30 apresenta-se um gráfico *box plot* das concentrações de ST antes e após o tratamento foto-oxidativo.

Figura 22- Gráfico *box plot* destacando os valores médios de ST em E2 e pós processo oxidativo.

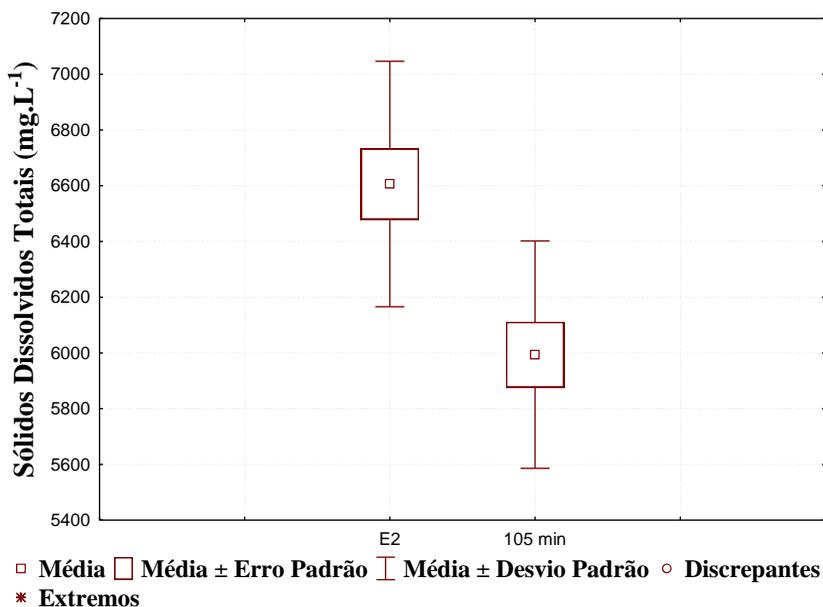


Fonte: Autor.

Após o tratamento, obteve-se um valor de 6017,5 mg.L⁻¹, indicando que houve uma redução pouco significativa de apenas 9,70%. Contudo, a maior parte dos sólidos evidenciada é composta por SDT, os quais são expressos no gráfico *box plot* apresentado na Figura 31.

Segundo Giordano (2009), o parâmetro SDT indica que parte da matéria orgânica e inorgânica presente no efluente está dissolvida, além de representar parcela mais difícil de remoção, pois corresponde à matéria recalcitrante do efluente têxtil. O efluente ainda, após a aplicação do tratamento, apresentou concentração de SDT em média 5993,88 mg.L⁻¹ correspondendo a uma redução de 12,70%, também pouco significativa. Em relação aos SST, a concentração média pós-tratamento biológico foi de 31,9 mg.L⁻¹.

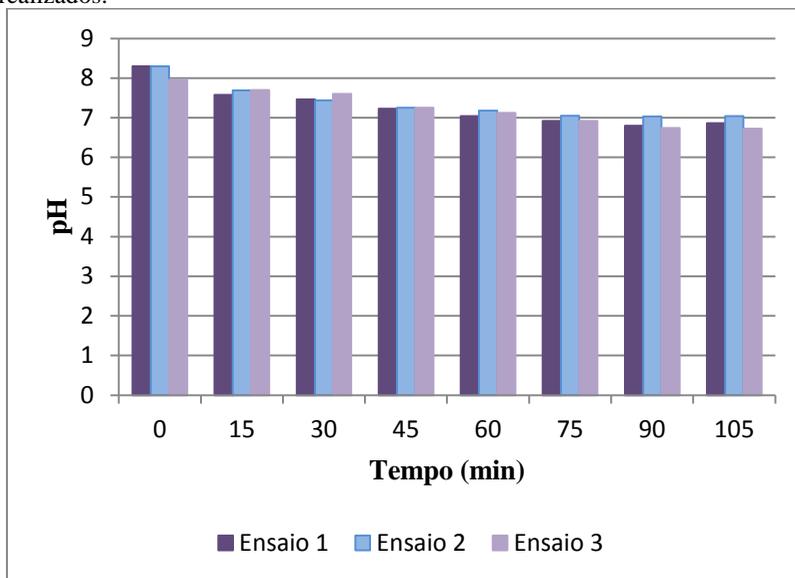
Figura 23- Gráfico *box plot* destacando os valores médios de SDT em E2 e pós processo oxidativo.



Fonte: Autor.

A literatura reporta que para processos foto-Fenton o valor ideal do pH, a fim de evitar a precipitação do ferro, deveria estar na faixa de 2,5 a 3,5 (HASSAN; HAMEED, 2011). Entretanto, se tratando da reação heterogênea, o qual utiliza catalisador heterogêneo, não requer controle rígido de pH, pois o ferro encontra-se impregnado no catalisador evitando a coagulação e complexação. Portanto nesse estudo, a fim de verificar a eficiência de tratamento do processo no efluente têxtil, foi realizado com o pH de 8,30. Sendo assim, os resultados mostram que foi possível ampliar a faixa operacional do pH, mantendo-o com valores elevados ao longo do processo e aos 105 minutos o efluente apresentou um pH médio de 6,87. A Figura 32 mostra a variação do pH, nos 3 ensaios realizados, ao longo do tempo.

Figura 24- Variação do pH ao longo do processo foto-oxidativo nos 3 ensaios realizados.



Fonte: Autor.

4.5 ENSAIOS DE TOXICIDADE

4.5.1 Ensaios com *Daphnia magna*

Segundo Oliveira e colaboradores (2010), as avaliações ecotoxicológicas podem envolver testes de toxicidade aguda ou crônica. Esses testes são realizados em laboratório com condições controladas, por isso não mostram o real efeito que determinada substância, ou conjunto de substâncias, pode causar no ambiente. No entanto, esses resultados servem para avaliar a qualidade da água ou de efluentes e prever possíveis efeitos prejudiciais aos sistemas biológicos.

Os ensaios de toxicidade com *D. magna* foram realizados com as amostras do efluente pós biológico (E2) e com o efluente pós processo foto oxidativo do tempo de 105 minutos. Os resultados se encontram na Tabela 14.

Tabela 14- Características dos efluentes e sua resposta a toxicidade em relação a CE50%.

Amostra	pH	Temperatura °C	Média CE_{50,48h} ± DP (%)
Bruto (Pós- Biológico)	7,84± 0,02	20±2	63,12 ± 2,21
Pós-processo foto oxidativo	7,9 ±0,06	20±2	76,57 ± 6,84

O pH de ambos efluentes se manteve neutro, e segundo a NBR 12713 (ABNT, 2009), em pH neutro (entre 6 e 9), não é necessário o seu ajuste e a temperatura deve estar entre 18 e 22 °C para ser considerada ótima.

Por meio dos testes de toxicidade aguda com microcrustáceo *D. magna* é possível observar a letalidade ou imobilidade após 48 horas de exposição. Esse teste também revela a concentração efetiva da amostra que causa efeito em 50% (CE50%) dos organismos testados. Portanto o valor da CE 50% demonstra uma relação inversa à toxicidade, ou seja, quanto maiores os valores numéricos, menores toxicidades.

Como observado na Tabela 14, o processo foto oxidativo promoveu uma menor toxicidade em relação a CE 50%. O efluente E2 apresentou uma média de CE50% de 63,12% e após 105 minutos de tratamento a CE 50% foi de 76,57%.

De acordo com Tonkes et al., (1999); Canton (1991), a classificação de toxicidade dos efluentes em relação a CE 50% pode ser definida conforme apresentado na Tabela 15. Conforme descrito nessa classificação, os dois efluentes apresentam características consideradas levemente tóxicas.

Tabela 15- Classificação da toxicidade em relação a CE50%.

Valor de CE 50%	Classificação da amostra
<1	Muito tóxica
1-10	Moderadamente tóxica
10-100	Levemente tóxica
>100	Não tóxica

Fonte: Adaptado Tonkes et.al., (1999); Canton (1991).

Os resultados foram convertidos em unidade tóxica (UT) com a finalidade de facilitar a compreensão da toxicidade, pois a UT apresenta uma relação direta com o grau de toxicidade da amostra, ou seja, quanto maior seu valor, maior sua toxicidade. A unidade tóxica foi calculada conforme Baptista (2001), como mostra a equação (16).

$$UT = \frac{100}{CE\ 50\%} \quad (16)$$

Além da U.T, outro fator importante que foi considerado é o Fator de Diluição (FD), que corresponde à diluição em que não houve efeito tóxico. Na Tabela16 os valores de UT e FD são apresentados.

Tabela 16- Valores da unidade tóxica e Fator de Diluição.

Amostra	U.T	FD
Bruto (Pós- Biológico)	1,58	4
Pós-processo foto oxidativo	1,30	4

A Portaria 017/2002- FATMA, estabelece um limite máximo de toxicidade aguda (*D. magna*) para efluente têxtil de FD igual a 2. O efluente pós-processo foto oxidativo não atendeu a Portaria, pois obteve um FD igual a 4, superior ao exigido pela FATMA (Atual IMA). Possivelmente os corantes têxteis degradados foram convertidos em produtos intermediários, os quais, por vezes podem apresentar características tóxicas. Uma situação semelhante foi relatada por Zanella

(2010) onde aplicou o processo foto-Fenton em banhos de tingimento e, apesar da remoção quase completa de cor e eficiência na remoção de compostos orgânicos, ainda apresentou leve toxicidade avaliada pela *D. magna*, ainda foi elevada. Segundo Lanzer et al., (2007) a remoção da cor de um efluente não pode ser interpretada necessariamente como detoxificação.

4.5.2 Ensaios com *Lactuca sativa*

A avaliação da germinação contabilizou as sementes que germinaram, dentre as 40 que compreendem a duplicata, nos diferentes tempos de tratamento aplicados. Foram consideradas germinadas as sementes nas quais visivelmente houve o aparecimento da radícula da planta. A fim de verificar o comportamento dos efeitos tóxicos ao longo do processo, foram realizados ensaios com todas as amostras dos tempos 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 minutos incluindo E2.

Os resultados de toxicidade obtidos mostraram que E2 apresentou percentual de germinação absoluta de 65%. No efluente tratado pelo processo foto oxidativo até os 75 minutos de ensaio, o percentual de germinação em média foi abaixo de 50%. Somente a partir de 90 minutos a toxicidade diminuiu em relação a E2, conforme a Tabela 17. Palácio et al., (2012) verificaram que o efluente bruto pós-tratado por processo foto-Fenton com luz artificial, apresentou apenas 20% de germinação, indicando que o tratamento oxidativo produziu intermediários responsáveis pela elevação da toxicidade.

Tabela 17- Percentual de germinação das sementes *L. sativa* ao longo de 105 minutos de ensaio.

Tempo	Média (%)	Desvio Padrão
Controle	85	7,07
Bruto (E2)	65	14,14
15 min	15	7,07
30 min	12,5	3,54
45 min	13,4	4,94
60 min	35	7,07
75 min	47,5	17,68
90 min	70	14,14
105 min	72,5	10,61

Nesse estudo, foi possível observar que houve redução da toxicidade do efluente. Entretanto não foram alcançados índices de germinação acima de 80%. De acordo com Young (2012), esse percentual é o mínimo aceitável para que sejam desconsiderados os possíveis efeitos negativos sobre a germinação. A Figura 33 mostra as sementes geminadas de E2 e do tempo 105 minutos.

Figura 25- Germinação das sementes em a) Branco b) E2 e c) no efluente pós processo oxidativo (105 minutos).

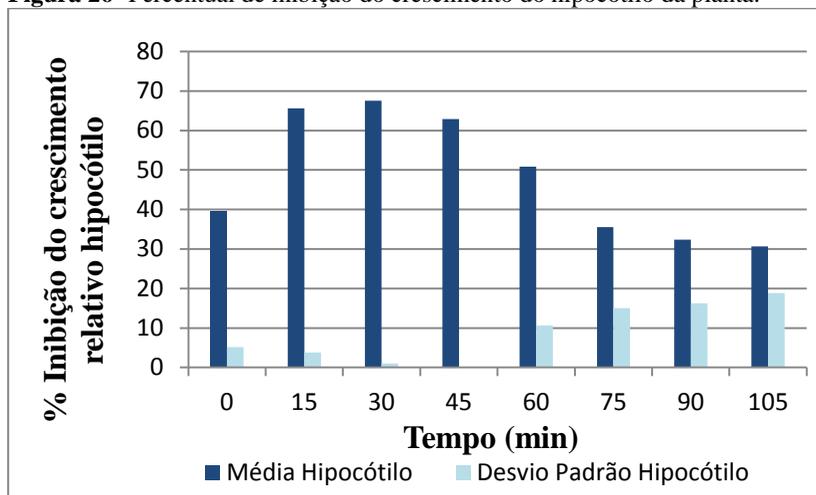


Fonte: Autor.

O comprimento do hipocótilo das plantas controle foi em média de 19,5 mm com desvio padrão de 0,09. Giroletti (2017) relatou uma média 29,3 mm com desvio padrão de 0,3 para o controle, avaliando a toxicidade em efluentes da indústria de papel e celulose pós-tratamento UV/H₂O₂. Nesse estudo, em E2, a média e o desvio padrão do comprimento do hipocótilo foi de 10,34 mm e 0,30 respectivamente. A Figura 34 mostra o percentual de inibição do crescimento do hipocótilo. A partir de 60 minutos de ensaio o percentual decresce até 105 minutos.

Observa-se também que até a concentração de 276 mg.L⁻¹ de H₂O₂ em média (equivalente ao tempo de 60 minutos de tratamento), promoveu-se uma notável inibição no crescimento do hipocótilo. Possivelmente as maiores concentrações de H₂O₂ contribuíram para a formação de algum subproduto tóxico (não identificado) que atuou durante o tempo em que a disponibilidade de H₂O₂ era maior, diminuindo sua ação na medida em que o tempo de irradiação foi prolongado e a concentração de H₂O₂ reduzida.

Figura 26- Percentual de inibição do crescimento do hipocótilo da planta.



Fonte: Autor

A média do comprimento da radícula das plantas controle foi de 28,8 mm com desvio padrão de 0,03. Moraes et al., (2015) relataram um comprimento de 21,1mm nas radículas controle, em seu estudo sobre a influência do H_2O_2 sobre aspectos fisiológicos e efeitos inibitórios para *Lactuca sativa*. Almeida; Corso (2016) reportaram acréscimos de 51,8 e 69% de inibição do crescimento radicular em mudas expostas a soluções tratadas durante 24 e 240 h, respectivamente, no estudo da toxicidade do corante *Acid Blue 161* pós-tratamento biológico. Entretanto, no mesmo estudo, após 336h de tratamento, a toxicidade diminuiu aproximadamente 30%.

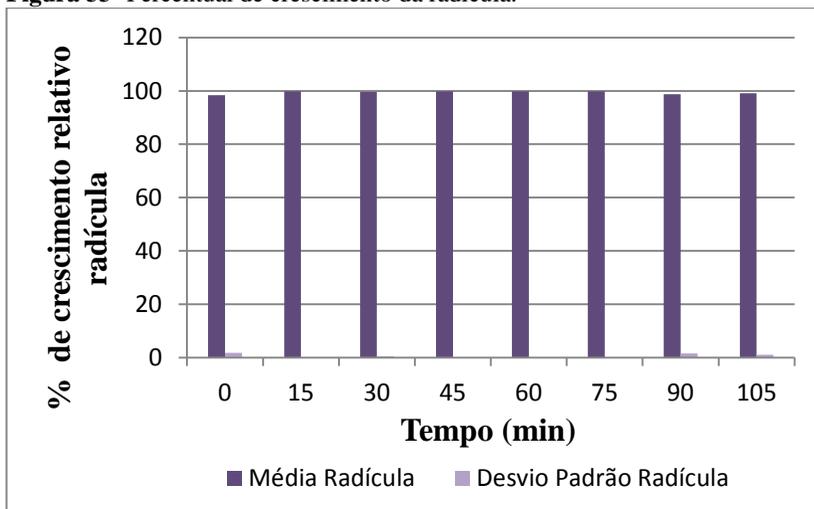
Em relação ao desenvolvimento da radícula não foram detectadas alterações consideráveis quando exposto às diferentes amostras do efluente tratado, conforme mostra a Figura 35.

A espécie *Lactuca sativa* mostrou-se capaz de se estabelecer em meio potencialmente tóxico e a se desenvolver parcialmente, apresentando efeitos letais (inibição da germinação) e sub-letais (inibição do desenvolvimento das radículas).

Os resultados mostram que o efluente (E2) apresentou percentual de germinação de 65%, entretanto após o tratamento, percentual médio de germinação absoluta atingiu 72,5%. Garcia (2009) avaliou a toxicidade de efluentes têxteis após tratamento com TiO_2/H_2O_2 e concluiu que o processo aumentou a toxicidade durante um certo

tempo de exposição, todavia ao final do processo, todas as amostras tratadas apresentaram toxicidade inferior à do efluente bruto.

Figura 33- Percentual de crescimento da radícula.



Fonte: Autor

Analisando os dois testes realizados, com o microcrustáceo *D. magna* e com a semente de alface *L. sativa*, pode-se observar que em ambos o efluente, E2 apresentou toxicidade e após o tratamento, apesar de não se enquadrar como uma amostra não tóxica, a toxicidade diminuiu. Ao longo do processo, pode-se atribuir a toxicidade as concentrações de peróxidos de hidrogênio, mas à medida que o tempo de radiação aumentou, o residual de peróxido diminuiu progressivamente. Possivelmente ocorreu a degradação dos corantes têxteis e esses por sua vez, formaram produtos intermediários que mantiveram auxiliaram nos valores de toxicidade do efluente.

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A avaliação dos resultados obtidos no estudo da aplicação das esferas de quitosana no processo foto-Fenton heterogêneo permitiu concluir que:

- ✓ As esferas de quitosana se mostraram fisicamente resistentes, suportando variações de temperatura e pH satisfatoriamente. Apresentaram-se como bom catalisador sólido para o processo heterogêneo. Permitindo ampliar, portanto, a faixa operacional do pH do processo heterogêneo.
- ✓ O planejamento experimental permitiu identificar, dentre os níveis escolhidos, as melhores configurações para remoção da cor, sendo $[H_2O_2]$ de 400 mg.L^{-1} e dosagem das esferas de 2 g.
- ✓ A cor desapareceu progressivamente e ao tempo de 105 minutos de tratamento foram atingidos valores médios de 90,63% de remoção.
- ✓ Foi aplicado uma concentração de 400 mg.L^{-1} de peróxido de hidrogênio, e durante o ensaio não foi necessário repô-lo, pois após 105 minutos ainda havia residual do oxidante. A velocidade média de decomposição do H_2O_2 foi mais rápida nos primeiros minutos de tratamento onde se encontravam maiores concentrações de peróxido.
- ✓ A toxicidade com ambos os organismos testes aplicados (*D. magna* e *L. sativa*) mostrou que o tratamento proposto reduziu a toxicidade do efluente. Entretanto não o suficiente para atingir as normas de toxicidade para emissão de efluente têxtil da Portaria nº 017/02 da FATMA (Atual IMA)., apresentando FD igual a 4.

Fundamentado nas conclusões desse estudo, algumas sugestões de trabalhos futuros são relatadas, como:

- ✓ Definir outros níveis de $[H_2O_2]$ e dosagem das esferas para otimização do estudo, bem como testar a reutilização das esferas.
- ✓ Investigar e identificar a presença de possíveis compostos intermediários formados durante a aplicação do processo e aumentar o tempo de ensaio para verificar se a toxicidade atinge os padrões da legislação.
- ✓ Avaliar o uso de lâmpadas com diferentes potências e ver a influencia estrutural nas esferas bem como na eficiência de tratamento.

6 REFERÊNCIAS

ABRAHÃO, A.J.; SILVA, G. A. Influência de alguns contaminantes na toxicidade aguda de efluentes da indústria têxtil. *Revista Química Têxtil* 67, pp. 8-34. 2002.

ALMEIDA, E.J.R.; CORSO, R.C. Acid Blue 161: Análise de descoloração e toxicidade após tratamento microbiológico. *Water, Air, & Soil Pollution*. v, 227, 2016.

AMARANTE, S.F.; GARCIA, C.A.; BARBOSA, C.D.A.E.S. Estudo da adsorção de poluentes orgânicos em materiais poliméricos. *Scientia Plena*. v.12 n.5, 2016.

AMORIM, C.C.; LEÃO, M.M.D.; MOREIRA, R. F. P. M.; FABRIS, J. D.; HENRIQUES, A. B. Performance of blast furnace waste for azo dye degradation through photo-Fenton-like processes. *Chem. Eng. J.*, v. 224, p. 59–66, 2013.

ANDRADE, L. F.; DAVIDE, L. C.; GEDRAITE, L. S. The effect of cyanide compounds, fluorides, aluminum, and inorganic oxides present in spent pot liner on germination and root tip cells of *Lactuca sativa*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v.73, p.626-31, 2010.

ARAGÃO, E.F. O Fiar e o Tecer: 120 anos da Indústria Têxtil no Ceará/ Elizabeth Fiúza Aragão (coord.). Fortaleza: SINDITÊXTIL/FIEC, 2002.

ARAÚJO, K.S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A.C.; MALPASS, G.R.P. Advanced oxidation processes: a review of fundamentals and applications in the treatment of urban and industrial wastewaters. *Rev. Ambiente. Água* v.11 n.2 Taubaté, 2016.

ARAÚJO, R.N. Degradação do corante azul reativo 19 usando UV; H₂O₂; UV/H₂O₂; Fenton e foto-Fenton. Aplicação em efluentes têxteis. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E CONFECÇÃO (ABIT). Indústria Têxtil e de Confecção Brasileira. Brasília. ABIT, p.44, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda - Método de ensaio com *Daphnia* spp. (Cladocera, Crustacea): NBR 12.713. Rio de Janeiro: ABNT, 2003a.

AZBAR, N.; YONAR, T.; KESTIOGLU, K. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere*, v. 55, n. 1, p. 35-43, 2004.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 2, n. 1, p. 557-572, 2014.

BAÊTA, B.E.L. Tratamento de efluentes de indústria têxtil utilizando Reatores Anaeróbios de Membranas Submersas (SAMBR) com e sem carvão ativado em pó (CAP). 105 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). Minas Gerais, 2012.

BALCI, B.; KESKINKAN, O.; AVCI, M. Use of BDST and an ANN model for prediction of dye adsorption efficiency of *Eucalyptus camaldulensis* barks in fixed-bed system. *Expert Syst Appl*, v. 38, p. 949–956, 2011.

BAPTISTA, I.E. Avaliação da toxicidade de efluentes gerados em um indústria têxtil catarinense. 156 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

BARROS, Jr., L.M. Estudo da influência de compostos recalcitrantes na remoção de matéria orgânica biodegradável no tratamento de efluente de refinarias de petróleo. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2008.

BARTIKO, D.; JULIO, M. D. Construção e emprego de diagramas de coagulação como ferramenta para o monitoramento contínuo da floculação em águas de abastecimento, *Revista Ambiente & Água*, vol. 10, n. 1, p. 71-81, 2015.

BAUR, L. Estudo e identificação de nitrogênio em efluentes de curtume. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2012.

BELTRAME, L.T.C. Caracterização de efluente têxtil e proposta de tratamento. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Natal, p. 161, 2000.

BERGER, J.; REIST, M.; MAYER, J.M.; FELT, O.; PEPPAS, N.A.; GURNY, R. Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications. *Eur J Pharm Biopharm.* V. 57, n.1, p.19-34, 2004.

BEZERRA, F.D. Análise retrospectiva e prospectiva do setor têxtil no brasil e no nordeste. *Informe Macroeconomia, Indústria e Serviços*, n. 2. Fortaleza, 2014.

BITENCOURT, M. P. - Reaproveitamento do Lodo Gerado no Processo de Tratamento dos Efluentes de Lavanderia (Tingimento e Lavagem). Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, 2002.

BOZZI, A.; YURANOVA, T.; MIELCZARSKI, J.; KIWI, J. Evidence for immobilized photoFenton degradation of organic compounds on structured silica surfaces involving Fe recycling. *New Journal of Chemistry*, v. 28, p. 519-526, 2004.

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

BRANCHER, M. Avaliação da degradação fotocatalítica de H₂S em um reator anular. 142 p. Dissertação de Mestrado, Programa de PósGraduação de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2012.

BRASIL. Decreto nº 14.250, de 5 de junho de 1981. Regulamenta dispositivos da Lei nº 5.793, de 15 de outubro de 1980, referentes à Proteção e a Melhoria da Qualidade Ambiental. Florianópolis, 05 de junho de 1981.

BRASIL. Decreto nº 24.643, de 10 de julho de 1934. Decreta o Código de Águas. Rio de Janeiro, 10 de julho de 1934.

BRASIL. Lei nº 5.793, de 16 de outubro de 1980. Dispõe sobre a proteção e melhoria da qualidade ambiental e dá outras providências. Florianópolis, 16 de outubro de 1980.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 20, de 18 de junho de 1986 publicado no DOU de 30/07/86. Dispõe sobre o art. 7º, inciso LX, do decreto 88.351, de 1º de junho de 1983, e o que estabelece a resolução CONAMA nº 003, de 5 de junho de 1984, 18 de junho de 1986.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005 publicada no DOU nº 053, de 18/03/2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências, 17 de março de 2005.

BRASIL. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Complementa e altera a resolução nº 357/2005. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do CONAMA, 13 de maio de 2011.

BUTTON, S.T. Método para planejamento experimental e análise de resultados. São Paulo, 2011.

CALDEIRA, A.; SILVA, A.C.B.; ANICETO, E.; BORBA, C.M.; PETRUZ, C. Nanotecnologia: inovação para a competitividade na cadeia produtiva têxtil brasileira. Revista Estratégia e Negócios. v.8, n.3, 2015.

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

CHAVES, J.A.P. Adsorção de corantes têxteis sobre a quitosana: condições, modelagem e otimização. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

CHEN, Q.; WU, P.; LI, Y.; NENGWU, Z.; DANG, Z. Heterogeneous photo-Fenton photodegradation of reactive brilliant orange X-GN over iron-pillared montmorillonite under visible irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, v.168,p. 901-908, 2009.

CORAL, L.A. Avaliação da pré-ozonização no controle de cianobactérias e degradação de microcistinas. 216 p. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental). Programa de Pós-Graduação de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2012.

COSTA, C.R.; OLIVI, P.; BOTTA, M. R.; ESPINDOLA, E.L.G.A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. *Química Nova*, Vol. 31, n. 7, 1820-1830, 2008.

COSTA, S.; BERMAN, D.; HABIB, R. L. 150 Anos da indústria têxtil brasileira. Rio de Janeiro: SenaiCetiq/Texto&Arte, 2000.

DANTAS, M.J.L.; FIDÉLES, T.B.; CARRODEGUAS, R.G.; FOOK, M.V.L. Obtenção e caracterização de esferas de quitosana/hidroxiapatita gerada in. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 11, n. 1, p.18–24, 2016.

DEHGHANIA, M.H.; KARIMIA, B.; RAJAEIC, M.S. The effect of aeration on advanced coagulation, flotation and advanced oxidation processes for color removal from wastewater. *Journal of Molecular Liquids*, v. 223, p. 75-80, 2016.

DEZOTTI, M. (coord.). Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos. Série Escola Piloto de Engenharia Química COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro: Epapers, 360p, 2008.

DIAS, K.B.; SILVA, D.P.; FERREIRA, L.A.; FIDELIS, R.R.; COSTA, J.L.; SILVA, A.L.L.; SCHEIDT, G.N. Chitin and chitosan: Characteristics, uses and production current perspectives. *Journal of Biotechnology and Biodiversity*, v. 4, p. 184-191, 2013.

DI FILIPPO, L.D.; CORRÊA, M.A. BORGES, V.L.I.; SPAGNOL, C.M.; SALGADO, H.R.N.; ROSSANEZI, G. OLIVEIRA, A.G. Obtenção e caracterização físico-química de micropartículas poliméricas contendo ácido ascórbico e nicotinamida para aplicação dérmica. Ciências Farmacêuticas básica e aplicada. Araraquara, v. 37 Supl. 1, 2016.

DOTTO, G. L., et al. Use of chitosan solutions for the microbiological shelf life extension of papaya fruits during storage at room temperature. LWT - Food Science and Technology, v. 64, p. 126-130, 2015.

DUARTE, L. C.; JUCHEM, P.L.; PULZ, G. M.; BRUM, T.M.M.; CHODUR, N.; LICCARDO, A.; FISCHER, A.C.; ACUAN, R.B. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. Pesquisas em Geociências, v.30, p. 3-15, 2003.

DURIGAN, M.A.B.; VAZ, S.R.; ZAMORA, P.P. Degradação de poluentes emergentes por processos Fenton e foto-Fenton. Química Nova, São Paulo, v.35, n. 7, p. 1381-1387, 2012.

ESTADO DE SANTA CATARINA. Portaria da Fundação do Meio Ambiente nº 17, de 18 de abril de 2002. Estabelece os Limites Máximos de Toxicidade Aguda para efluentes de diferentes origens e dá outras providências. Fundação do meio ambiente de Santa Catarina (FATMA).

ESTADO DE SANTA CATARINA. Portaria GM n 13 de 15 de janeiro de 1976. Enquadra os cursos d'água do Estado de Santa Catarina, 15 de janeiro de 1976.

FARIAS S.S.; SIQUEIRA, S.M.C.; CRISTINO, J.H.S.; ROCHA, J.M. biopolímeros: uma alternativa para promoção do desenvolvimento sustentável. Revista Geonorte, edição especial 5, v.7, N.26, p.61- 77, 2016.

FÁVERE, V. T.; RIELLA, H. G.; ROSA, S. Chitosan-n-2-hydroxypropyl trimethyl ammonium chloride as adsorbent for the removal of the reactive dye from aqueous solutions. Química Nova, Vol.33 n.7. São Paulo, 2010.

FENG, Y. WU, D.L.; DUAN, D.; MA, L.M. Fenton-como uma oxidação de efluentes refractários químicos usando a pirita. *Adv. Mater*, p. 2518-2525, 2012.

FIESC - FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SANTA CATARINA. Indústria Têxtil e do Vestuário de SC. 2012. Disponível em: <http://www2.fiescnet.com.br/web/pt/site_topo/pei/info/textil-e-vestuario> Acesso em: 21 set, 2013.

FURLAN, F.R. Avaliação da Eficiência do Processo de Coagulação-Floculação e Adsorção no Tratamento de Efluentes Têxteis. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 2008.

GARCIA J. C.; SIMIONATO J.I.; ALMEIDA V.C.; PALÁCIO S.M.; ROSSI F.L.; SCHNEIDER M. V.; SOUZA N. E. Evolutive Follow-up of the Photocatalytic Degradation of Real Textile Effluents in TiO₂ and TiO₂/H₂O₂ Systems and their Toxic Effects on *Lactuca sativa* Seedlings. *Journal Brazilian Chemical Society*, v.20, p.1589-1597, 2009.

GARRIDO-RAMIREZ, E.G.; THENG, B.K.G, MORA, M.L. Argilas e minerais óxidos como catalisadores e nanocatalisadores em reações semelhantes a Fenton - uma revisão. *Appl. Clay Sei*, v. 47, p. 182-192, 2010.

GHERARDI-GOLDSTEIN, E.; BERTOLETTI, E.; ZAGATTO, P. A.; ARAÚJO, R. P. A.; RAMOS, M. L. L. C. Procedimentos para Utilização de Testes de Toxicidade no Controle de Efluentes Líquidos, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB): São Paulo, 1990.

GIORDANO, G. Tratamento e controle de efluentes industriais. Apostila da ABES. Mato grosso, 2004.

GIROLETTI, C. L. Processo oxidativo avançado UV/H₂O₂ aplicado como pós-tratamento de águas residuárias da indústria de papel e celulose. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 105p. 2017.

GOLSALVES, A.A.; ARAÚJO, C.R.M.; SOARES, N.A.; GOULART, M.O.F.; ABREU, F.C. Different Strategies for Crosslinking of chitosan. *Química Nova*, v. 34, n. 7, p.1215-1223, 2011.

GONZÁLEZ-BAHAMÓNA, L. F.; MAZILLET, F.; BENÍTEZA, L. N.; PULGARÍN, C. Photo-Fenton degradation of resorcinol mediated by catalysts based on iron species supported on polymers. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 217, p.201–206, 2011.

GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B. *Corantes Têxteis*. Química Nova. Vol 23. N1. São Paulo, 2000.

GUIBAL, E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. *Separat. Purific. Technol.* v. 38, p. 43-74, 2004.

GUIMARÃES, J. R.; MANIERO, M. G.; ARAÚJO, R. N. A comparative study on the degradation of RB-19 dye in an aqueous medium by advanced oxidation processes. *J. of Environ. Manage.*, v. 110, p. 33-39, 2012.

GUSMÃO, L. L. Tratamento de efluentes de indústria têxtil pelo processo de adsorção-fotooxidação empregando-se o composto magnético Quitosana-TiO₂-Óxido de ferro. Dissertação (Mestrado em Agroquímica). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2014.

HARNEY- RAMIREZ, J.; LAMPINEM, M. VICENTE, M.A.; COSTA, C.A.; MADEIRA, L.M. Experimental Design to Optimize the Oxidation of Orange II Dye Solution Using a Clay-based Fenton-like Catalyst. *Ind. Engineering Chemical. Res.* p. 284-294, 2008.

HASSAN, H.; HAMEED, B.H. Fe–clay as effective heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of Reactive Blue 4. *Chemical Engineering Journal*, v. 171, p. 912– 918, 2011.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced Chemical Oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, v. 31, 361-377, 1993.

HUANG, X.; HOU, X.; ZHAO, J.; ZHANG, L. Hematite facet confined ferrous ions as high efficient Fenton catalysts to degrade organic

contaminants by lowering H_2O_2 decomposition energetic span. Applied. Catalyses. B: Environmental. v. 181, p. 127-137, 2016.

IEMI – Instituto de Estudos de Marketing Industrial. Relatório Setorial da Indústria Têxtil Brasileira, 2002. Disponível em: < www.textilia.net> Acesso em 30/11/2016.

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

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

JERÔNIMO, C.E.M.; FERNANDES, H.G.; MELO, H.S.N.; SOUSA, J.F. Estudo Comparativo de técnicas fotoquímicas aplicados ao tratamento de efluentes do beneficiamento da castanha de caju. Revista Holos, v. 1. p. 96-104, 2014.

JURAN, J.M.; FRANK, M.; GRZYNA, J. R.; BINGHAM, J.R. Quality control handbook. 3 ed. New York, MC Grow- Hill. p 1-49, 1951.

JUSTINO, N.M. Processo foto-Fenton solar mediado por ferrioxalato ($FeOx/H_2O_2/UV$) aplicado ao tratamento de efluente têxtil. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, 2016.

KARTHIKEYAN, S. GUPTA, V.K. BOOPATHY, R. TITUS, A. SEKARAN, G. A new approach for the degradation of high concentration of aromatic amine by heterocatalytic Fenton oxidation: kinetic and spectroscopic studies. J Mol Liquids, v. 173 pp. 153–163, 2012.

KWAN, W. P.; VOELKER, B. M. M. Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems. Environ. Sci. Technol. v. 37, 1150-1158, 2003.

LAGUNAS, F. G.; LIS, M. J. Tratamento de efluentes na indústria algodoeira. Química têxtil, n.50, p.6-15, 1998.

LANZER, R.; MÜLLER, M.; DUMCKE, M.; RASERA, K. Comparação de Testes Ecotoxicológicos com *Biomphalaria tenagophila* (Orbigny, 1835) e *Daphnia magna* (Straus, 1820) Utilizando Remazol Brilliant Blue R e Água de Arroio Urbano, J. Braz. Soc. Ecotoxicol., v. 2, n. 1, p. 27-32, 2007.

LIU, T.; YOU, H.; CHEN, Q. Heterogenous photo-Fenton degradation of polyacrylamide in aqueous solution over Fe (III)-SiO₂ catalyst. Journal of Hazardous Materials, v.162, p.860-865, 2009.

LIU, X.; GUAN, Y.L., YANG, D.Z., et al. Antibacterial action of chitosan and carboxymethylated chitosan. J. App. Polym. Sci. v. 79, p. 1324-1335, 2001 .

LOPES, C.N. Remoção de cor de efluentes têxteis através do processo de nanofiltração. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 1999.

MAHMOODI, N. M.; SALEHI, R.; ARAMI, M.; BAHRAMI, H. Dye removal from colored textile wastewater using chitosan in binary systems. Desalination. n.267,p.64-72, 2011.

MAJETI, N.V.; KUMAR, R. A review of chitin and chitosan applications, Reactive & Functional Polymers, 46, 1-27, 2000.

MARTINO, A.D.; SITTINGERC, M.; RISBUD, M.V. Chitosan: A versatile biopolymer for orthopaedic tissue-engineering. Biomaterials, 26, 5983-5990, 2005.

METCALF; EDDY. Wastewater Engineering – Treatment, disposal and reuse. 3. ed. New York: McGraw-Hill, 1991.

MATTAR, M.S.; COSTA, H.B.; BELISÁRIO, M. Emprego de bioadsorventes na remoção de corantes de efluentes provenientes de indústrias têxteis. Revista Analytica, n. 60, p. 2-6. São Paulo, 2012.

MELLO, R.S. Remoção de quitosana em sílica gel para o estudo da adsorção de Cr (VI) na interface sólido-líquido. Efeito das condições de reação e modelos de adsorção. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2006.

MENDEZ-PAZ, D.; OMIL, F.; LEMA, J.M. Anaerobic treatment of azo dye acid orange 7 under fed-batch and continuous conditions. *Water Research*, v. 39, n. 5, p. 771-778, 2005.

MENON, B. C. Avaliação do processo de eletrocoagulação associado ao processo oxidativo uv/H_2O_2 aplicados no tratamento de efluente têxtil. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Programa de Pós-Graduação de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2017.

MOREIRA, I.M. Síntese e caracterização de foto catalisadores aplicados a desinfecção do ar de ambientes internos climatizados. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Programa de Pós-Graduação de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2011.

MOURA, J. Avaliação da hidrólise alcalina da quitina e elaboração de filmes de quitosana para aplicação na adsorção do corante reativo preto 5. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade federal do Rio Grande, Rio Grande, 2014.

MORAES, R.M.; BARBOSA, S. FIHO, P.R.S.; CARVALHO, M.; NOGUEIRA, M.L. Aspectos fisiológicos, metabólicos e alterações no ciclo celular de *lactuca sativa* L. (asteraceae) em resposta ao cobre, peróxido de hidrogênio e óxido nítrico. Dissertação (Mestrado) em Ecologia e Tecnologia Ambiental pela Universidade Federal de Alfenas, Alfenas-MG, 20015.

NAGEL-HASSEMER, M.E. Oxidação Fotoquímica – UV/H₂O₂ - para Degradação de Poluentes em Efluentes da Indústria Têxtil. 175p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2006.

NETO, C. G. T.; DANTAS, T.N.C.; FONSECA, J.L.C.; PEREIRA, M.R. Permeability studies in chitosan membranes. Effects of

crosslinking and poly(ethylene oxide) addition. *Carbohydrate Research*, v. 340, n.17, p.2630-2636, 2005.

NEYENS, L.C.A.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, v.98, p 33-50, 2003.

NGAH, W.S.W.; ENDUAL, C.S.; MAYAMAR, R. Removal of copper (II) ions from aqueous solution into chitosan and cross-linked chitosan beads. *React. & Funct. Polym.* v.50, p.181-190, 2002.

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

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.

OKUYAMA, K.; NOGUCHI, K.; KANENARI, M. et al. Structural diversity of chitosan and its complexes. *Carbohydr. Polym.* v. 41, 237-247,2000.

OLIVEIRA, G. A. R.; FERRAZ, E. R. A.; CHEQUER, F. M. D.; GRANDO, M. D.; ANGELI, J. P. F.; TSUBOY, M. S.; MARCARINI, J. C.; MANTOVANI, M. S.; OSUGI, M. E.; LIZIER, T. M.; ZANONI, M. V. B.; OLIVEIRA, D. P. Chlorination treatment of aqueous samples reduces, but does not eliminate, the mutagenic effect of the azo dyes disperse red 1, disperse red 13 and disperse orange 1. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, v. 703, n. 2, p. 200-208, 2010

OLIVEIRA, L.C.A.; RIOS, R.V.R. A; FABRIS, J.D.; SAPAG, K.; GARG, V.K.; LAGO, R.M. Clay-iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Applied Clay Science*,v. 22,p. 169-177, 2003.

OLIVEIRA, P. H. de; EPAMINONDAS, M. E. R. Conhecimento, Inovação e Estratégia competitiva: um estudo no setor atacadista da moda. *Revista Eletrônica de Estratégia & Negócios*, v. 7, n. 1, p. 82-104, 2014.

OROS, G.FORGACS, E.; CSERHATI, T. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment international*, v.30, n.7, p.953-971,2004.

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

PADOVAN, R. N. Desempenho do acoplamento de um reator de lodo ativado à fotocatalise heterogênea (TiO₂/UV) no decoloramento de um efluente industrial. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Carlos. São Carlos, 2010.

PALACIO, S.M.; NOGUEIRA, D.A.; MANENTI, D.R.; MÓDONES, A.N.; QUINONES, F.R.E.; BORBA, F.H. estudo da toxicidade de efluente têxtil tratado por foto-fenton artificial utilizando as espécies lactuca sativa e artemia salina. *Engevista*, v. 14, n. 2. p. 127-134, 2012.

PASTRANA-MARTÍNEZ, L.M.; PEREIRA, N.; LIMA, R.; FARIA, J.L.; GOMES, H.T.; SILVA, A.M.T. Degradação de difenidramina por foto-Fenton usando nanopartículas de óxido de ferro recuperáveis magneticamente como catalisador. *Chemical Engineering*, v. 261, p. 45-52, 2015.

PERES, J.A.; LUCAS, M.S. (2011). *Processos de Oxidação Avançados: fundamentos teóricos e aplicações no tratamento de águas e efluentes*, Série didática, UTAD.

PRASHANTH, K.V. H.; THARANATHAN, R. N. Chitin/chitosan: modifications and their unlimited application potential: an overview. *Trends Food Science & Technology*, v. 18, p. 117–131, 2007.

RAMOS, I. R. A. Aplicação de Membranas Dinâmicas ao Tratamento de Efluentes da Indústria Têxtil. Dissertação (Mestrado em Tecnologia do Ambiente). Departamento de Engenharia Têxtil, Universidade do Minho, Portugal, 2002.

RIBEIRO, A. R. et al. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently

launched Directive 2013/39/EU. *Environment International*, v. 75, p. 33-51, 2015.

RINAUDO, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science*, v. 31, p. 603–632, 2006.

ROBERTS, G. A. F. *Chitin Chemistry*. Palgrave , Ohio, 2013.

SÁ, C. S. A.; SILVA, R. C.; SILVA, Í. O.; FELIPE, B. H. S.; NASCIMENTO, J. H. O.; LADCHUMANANANDASIVAM, R. Obtenção de quitosana a partir de exoesqueleto de camarão (*Litopenaeus vannamei*) para aplicações biomédicas. I Conferência Regional de Saúde Ambiental e do Trabalhador. Santa Cruz, RN, 2013.

SALGADO, B.C.B.; NOGUEIRA, M.I.C.; RODRIGUES, K.A.; SAMPAIO, G.M.M.S.; BUARQUE, H.L.B.; ARAÚJO, R.S. Decolorization of synthetic and laundry wastewater containing indigo and azo dyes by the Fenton, photolytic and UV/H₂O₂ processes. *Engenharia Sanitária e Ambiental*. v.14, n., p1-8, 2009.

SANTOS, A. B. dos. Avaliação técnica de sistemas de tratamento de esgotos. Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil. 206p, 2007.

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

SANTOS, P. K.; FERNANDES, K. C. FARIA, L. A. FREITAS, A.; SILVA, L. M. Descoloração e degradação do azo corante vermelho grlx-220 por ozonização. *Química Nova*, v.. 34, N.. 8, p.1315-1322, 2011.

SAVIN, I.-I.; BUTNARU, R. Wastewater Characteristics in Textile Finishing Mills. *Environmental Engineering Management Journal*, v. 7, p. 859-864, 2008.

SCHIGEMASA, Y.; USUI, H.; MORIMOTO, M.; SAIMOTO, H.; OKAMOTO, Y.; MINAMI, S.; SASHINA, H. Applications of chitin and chitosans. *Carbohydrate Polymers*, v.34, p. 237-239, 1999.

SEBRAE/SC. Santa Catarina em Números: Têxtil e Confeção/SEBRAE/SC. – Florianópolis: SEBRAE/SC, 2010.

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

SILVA, A.C.O. Estudo de adsorção do corante reativo Laranja 16 com quitosana e seus derivados. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2017.

SILVA, E.C. Remoção de azo-corantes de efluente aquoso modelo por adsorção em carvão ativado. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

SINTEX - Sindicato das Indústrias de Fiação, Tecelagem e do Vestuário de Blumenau. Dados Têxteis da Região de Blumenau – SC. Disponível em: www.sintex.org.br. 10.02, 2015.

SKORONSKI, E. Aplicação de lacases imobilizadas em quitosana na bioconversão de compostos fenólicos em reatores batelada e contínuo. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

SOUZA, C.R. Avaliação Da Remoção De Amoxicilina E Cefalexina Da Urina Humana Por Oxidação Avançada (H_2O_2/Uv) Com Vistas Ao Saneamento Ecológico. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Programa de PósGraduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2013.

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

SOUZA, K.V.; ZAMORA, P.G.P.; ZAWADZKI, S.F. Chitosan/Fe spheres on the Blue QR-19 dye degradation by photo Fenton processes using artificial or solar light. *Polímeros* v.20 n.3 São Carlos, 2010.

SPONZA, D.; ISIK, M. Reactor performances and fate of aromatic amines through decolorization of Direct Black 38 dye under anaerobic/aerobic sequential. *Process Biochem.* v.40, p.35–44, 2005.

TEXBRASIL. Disponível em: <<http://www.texbrasil.com>. Acesso em: 30 nov.2016.

THACHARODI, D.; PANDURANGA RAO,K. Liberação de nifedipina através de membranas de quitosana reticuladas. *International Journal of Pharmaceutics*. V. 96, P. 33-39, 1993

TIGRE, R.C.; SILVA, N.H.; SANTOS, M.G.; HONDA, N.K.; FALCÃO, E.P.; PEREIRA, E. C. Allelopathic and bioherbicidal potential of *Cladonia verticillaris* on the germination and growth of *Lactuca sativa*. *Ecotoxicol Environ Safety*, v 84, p. 125-132, 2012.

TOLEDO, A.M.N.; SOARES, L.A.S. Bionanopartículas: principais aspectos e aplicações da matéria orgânica em escala manométrica. *Holos*. v.1 p.340-349, 2015.

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*, 15, 306-312, 2005.

TSAI,W-C. ;IBARRA-BUSCANO,S. ; KAN,C. ; FUTALAN,C.M. ; DALIDA,M.L.P. ; WAN,M. Removal of copper, nickel, lead, and zinc using chitosan-coated montmorillonite beads in single- and multi-metal system. *Desalination and Water Treatment*, v. 57, p.9799-9812, 2015.

VASQUES, A.R.; SOUZA, S.M.A.G.; WEISSENBERG, L.; SOUZA, A.A.U.; VALLE, J.A.B. Adsorção dos corantes RO16, RR2 e RR141 utilizando lodo residual da indústria têxtil. *Eng. Sanit. Ambiental*. v.16 n.3 Rio de Janeiro, 2011.

VENKATA MOHAN, S.; RAO, N. C.; SARMA, P. N. Simulated acid azo dye (Acid black 210) wastewater treatment by periodic discontinuous batch mode operation under anoxicaerobic-anoxic microenvironment conditions. *Ecological Engineering*, v. 31, n. 4, p. 242– 250, 2007.

VILLEGAS-NAVARRO, A.; RAMIREZ, Y.M.; SALVADOR, M.S.S.B.; GALLARDO, J.M. Determination of wastewater LC50 of the different process stages of the textile industry. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, San Diego, v. 48, p. 56-61, 2001.

VON SPERLING, M. *Lodos Ativados*. 2 ed. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental UFMG. Belo Horizonte. 428p, 2002.

WANG, N.; ZHENG, T.; ZHANG, G.; WANG, P. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, n. 1, p. 762–787, 2016.

YANG, X.; XU, X. M.; XU, J.; HAN, Y.F. Iron oxychloride (FeOCl): An efficient fenton-like catalyst for producing hydroxyl radicals in degradation of organic contaminants. *Journal of the American Chemical Society*. v. 135, p. 16058-16061, 2013.

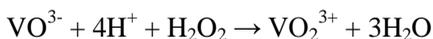
YOUNG, B. J.; RIERA, N. I.; BEILY, M. E.; BRES, P. A.; CRESPO, D. C.; RONCO, A. E. Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on *Lactuca sativa*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, n.76, p.182-186, 2012.

ZANELLA, G. Estudo de soluções para problemas de poluição na indústria têxtil utilizando-se processos oxidativos avançados. Tese (Tese Química Análítica). Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

APÊNDICE

APÊNDICE I Peróxido Residual

A determinação de peróxido residual foi realizada de acordo com metodologia proposta por Oliveira et al. (2001). O método baseia-se na reação entre o íon vanadato e peróxido de hidrogênio em meio ácido levando a uma coloração vermelha devido à formação do cátion peroxovanádio (VO_2^{3+}) conforme:



A solução de vanadato de amônio foi preparada dissolvendo-se 1,17 g metavanadato de amônio (NH_4VO_3) em 5,56 mL de H_2SO_4 9 mol.L⁻¹ em chapa aquecedora. Após diluída, completou-se o volume até 100 mL com água destilada. Para a leitura das concentrações de peróxido foram adicionados 4 mL de solução de vanadato e 2 mL de amostra em um tubo de ensaio. A coloração resultante Leitura em espectrofotômetro Hach modelo DR/5000 no comprimento de onda de 446 nm. Foi elaborada uma curva calibração com a solução de vanadato de amônio e concentrações conhecidas de peróxido de hidrogênio (0, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400 mg.L⁻¹).