

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA
CURSO BACHARELADO EM QUÍMICA

PALOMA PATRÍCIA FALCHI

**PREPARO E APLICAÇÃO DE ESFERAS DE QUITOSANA CONTENDO FERRO
ZERO VALENTE NANOESTRUTURADO PARA A DEGRADAÇÃO DE CORANTE
AZÓICO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PATO BRANCO
2018

PALOMA PATRÍCIA FALCHI

**PREPARO E APLICAÇÃO DE ESFERAS DE QUITOSANA CONTENDO FERRO
ZERO VALENTE NANOESTRUTURADO PARA A DEGRADAÇÃO DE CORANTE
AZÓICO**

Projeto de Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Pato Branco, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Barreto Rodrigues

PATO BRANCO

2018

TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado Preparo e aplicação de esferas de quitosana contendo ferro zero valente nanoestruturado para a degradação de corante azóico foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N° 7.1.2018-B de 2018.

Fizeram parte da banca os professores.

Márcio Barreto Rodrigues

Péricles Inácio Khalaf

Mariana de Souza Sikora

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus e dedico essa conquista aos meus pais, sem vocês nada disso teria sido possível, essa vitória é nossa!

À minha mãe, Vilma Ostetti Furio, por todo amor, carinho, suporte emocional, por todos incentivos nas horas mais difíceis e principalmente por sempre acreditar em mim!

Ao meu pai, Luiz Carlos Falchi, por ter trabalhado muito para que esta etapa da minha vida fosse concluída e por ter me dado todo suporte e estrutura que eu precisei.

Ao meu orientador, Marcio Barreto Rodrigues, por não medir esforços para me ajudar, por sempre estar disponível e por toda a paciência que teve comigo durante todo esse processo, desde as iniciações científicas ao TCC.

A todo o pessoal da UTFPR, campus Pato Branco, por todo apoio durante esses anos de aprendizado em relação a vida acadêmica e pessoal.

Aos demais, amigos e família que de alguma forma contribuíram para a realização do meu sonho, muito obrigada!

“Não importa o quão lento você
caminhe, contanto que você não
pare.”

Confúcio

RESUMO

FALCHI, P. P. **Preparo e aplicação de esferas de quitosana contendo ferro zero valente nanoestruturado para a degradação de corante azóico**. 2018. 43 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2018.

A indústria têxtil está entre as indústrias mais poluentes do mundo, gerando elevadas quantidades de águas residuárias com compostos tóxicos e carcinogênicos de difícil tratamento pela maioria dos processos convencionais de remediação. Visando tratamentos alternativos que apresentem maior eficiência para degradação dos poluentes orgânicos tipicamente recalcitrantes, como por exemplo os corantes da classe azo, diversas pesquisas têm sido desenvolvidas. Nesse trabalho, foi avaliado o potencial de uso de ferro valência zero nanoestruturado (nFVZ) imobilizado em esferas de quitosana para a degradação de um corante têxtil pertencente a família azo (vermelho reativo 195). A caracterização das esferas de quitosana com nFVZ foram realizadas através de espectrometria de raios X e de infravermelho com transformada de Fourier ao passo que a espectrofotometria ultravioleta-visível foi utilizada para avaliar o percentual de descoloração e degradação do efluente sintético contendo o azo corante vermelho reativo 195. Ensaio envolvendo aplicação de esferas de quitosana, esferas de quitosana com nFVZ e combinações destas como peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta revelaram que a combinação entre nFVZ em matriz polimérica com peróxido de hidrogênio foi capaz de promover significativa descoloração simultaneamente a redução de ombro típico a compostos aromáticos no espectro ultravioleta visível, com apenas 30 minutos de tratamento.

Palavras-chaves: Processos oxidativos avançados, Ferro zero valente, Fenton Avançado, Vermelho Reativo 195.

ABSTRACT

FALCHI, P. P. **Preparation and application of nanostructured iron zero valent containing chitosan beads for the degradation of azo dye.** 2018. 43 p. Completion of course work, Federal Technological University of Paraná. Pato Branco, 2018.

The textile industry is among the world's most polluting industries, generating high wastewater molecules with long-term toxic and carcinogenic compounds by most conventional remediation processes. Aiming the alternative treatments that are more effective for the degradation of typically recalcitrant organic pollutants, as is the case of azo class, several researches have been carried out. In this work, the potential of using nanostructured zero valence iron (nFVZ) immobilized on chitosan spheres was evaluated for a degradation of a textile dye belonging to the azo family (reactive red 195). The characterization of the catalyst was carried out by X-ray and spectroscopy of infrared with Fourier transform while ultraviolet-visible spectrophotometry was used to evaluate the percentage of discoloration and degradation of the synthetic effluent containing the reactive red 195 dye. Assays involving application of chitosan beads, chitosan beads with nFVZ and combinations of these as hydrogen peroxide and ultraviolet radiation revealed that the combination between FVZ in polymer matrix with hydrogen peroxide was able to promote significant discoloration simultaneously the reduction of typical shoulder to aromatic compounds in the spectrum ultraviolet light, with only 30 minutes of treatment.

Key-words: Advanced oxidatives processes, Iron zero valent, Advanced fenton, Reactive red 195.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química da Quitina	18
Figura 2 – Estrutura química da Quitosana	18
Figura 3 – Representação esquemática das ligações cruzadas entre duas cadeias da quitosana com glutaraldeído	19
Figura 4 – Fluxograma resumido da primeira etapa do trabalho	25
Figura 5 – a) Esferas de Quitosana. b) Esferas de Quitosana com nFZV.....	30
Figura 6 – Comparação das análises de DRX. (—) Esferas de Quitosana (—) Esferas de Quitosana com nFZV.....	31
Figura 7 – Comparação das análises de Infravermelho com Transformada de Fourier. (—) Esfera de Quitosana com Ferro zero valente e (—) Esfera de Quitosana .	32
Figura 8 – Reator fotoquímico utilizado durante os ensaios de degradação do corante. a) Antes do tratamento. b) Após um dos tratamentos contendo esferas de quitosana com nFZV.	34
Figura 9 – Comparação do percentual de descoloração do corante após 30 e 60 minutos de tratamento utilizando diversos processos.....	35
Figura 10 – Comparação dos Espectros de UV-Vis utilizando o suporte de quitosana com e sem nFZV após 1 hora de tratamento	36
Figura 11 – Varredura realizada no UV-Vis da degradação do corante utilizando esferas de Quitosana/ Fe^0/H_2O_2	37
Figura 12 – Comparação dos Espectros de UV-Vis utilizando as esferas de quitosana após 1 hora de tratamento	38
Figura 13 – Comparação dos Espectros de UV-Vis utilizando nFZV no suporte de quitosana em ensaios com e sem peróxido de hidrogênio após 1 hora de tratamento	39
Figura 14 – Comparação dos Espectros de UV-Vis de todos os ensaios utilizando nFZV no suporte de quitosana após 1 hora de tratamento	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características do Corante Vermelho Reativo 195.....	21
Tabela 2 – Condições utilizadas nos ensaios de degradação do corante.....	27

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

DRX – Difractometria de Raios X

Fe⁰ – Ferro metálico

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

nFZV – Ferro zero valente nanoestruturado

pH – Potencial Hidrogeniônico

POA – Processo oxidativo avançado

RR195 – Vermelho reativo 195

UV – Ultravioleta

UV-Vis – Espectrofotometria de Radiação Ultravioleta Visível

$\lambda_{\text{máx}}$ – Comprimento de onda máximo

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 GERAL	15
2.2 ESPECÍFICOS.....	15
3 REFERENCIAL TEÓRICO	16
3.1 INDÚSTRIA TÊXTIL.....	16
3.2 TRATAMENTO DOS EFLUENTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL.....	16
3.2.1 Tratamento Biológico.....	17
3.2.2 Tratamento Utilizando Adsorção	17
3.3 ADSORVENTE – QUITOSANA	17
3.3.1 Reticulação das Esferas de Quitosana	19
3.4 CORANTES	20
3.4.1 Azo Corantes	20
3.4.2 Corantes Reativos	21
3.4.3 Corante Vermelho Reativo 195	21
3.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA's).....	21
3.5.1 Processo Fenton.....	22
3.5.2 Processo Fenton Avançado	23
4 MATERIAL E MÉTODOS	25
4.1 PREPARO DO FERRO ZERO VALENTE IMOBILIZADO EM ESFERAS DE QUITOSANA.....	25
4.1.1 Síntese das Esferas de Quitosana com ferro valência zero nanoestruturado (nFZV).....	25
4.1.2 Reticulação das Esferas de Quitosana	26
4.2 ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO DE CORANTE EM EFLUENTE SINTÉTICO.....	26
4.3 CARACTERIZAÇÃO.....	27
4.3.1 Difractometria de Raios X (DRX)	27
4.3.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	28
4.3.3 Espectrofotometria de Radiação Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	28
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
5.1 PREPARO DAS ESFERAS	30
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	30
5.2.1 Análises de Difractometria de Raios X.....	30

5.2.2 Análises de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	32
5.3 APLICAÇÃO DAS ESFERAS SINTETIZADAS NO TRATAMENTO DO CORANTE TÊXTIL.....	33
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	41
7 REFERÊNCIAS.....	42

1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural de grande importância e finito, estima-se que exista cerca de 0,01% de água potável disponível para suprir todo o consumo mundial (1). O abastecimento público, as aplicações industriais e as atividades como a agropecuária destacam-se como os principais meios de consumo dessa porcentagem de água potável, e a utilização desse recurso de maneira irracional tem gerado elevadas quantidades de poluentes e resíduos, além de efluentes contaminados que convencionalmente são descartados sem o tratamento apropriado prejudicando os ecossistemas aquáticos (2).

A indústria têxtil se destaca entre as mais poluentes, pois gera um elevado volume de águas residuais contendo grandes quantidades de matéria orgânica e corantes que dificultam o tratamento desses efluentes complexos (3). Alguns métodos convencionais têm sido utilizados para o tratamento desses efluentes, como por exemplo os tratamentos biológicos, pois conseguem remover a carga orgânica destes efluentes, normalmente utilizando sistemas de lodos ativados (4). Esta é considerada uma metodologia barata, porém esse procedimento requer um longo período de tratamento e normalmente é ineficiente na remoção dos corantes de fibras têxteis, pois estes são resistentes à degradação biológica (5).

Estudos apontam que cerca de 15 a 20% dos corantes utilizados são despreendidos das fibras têxteis durante a etapa de tingimento (3), destes destacam-se os corantes azóicos, classe que representa cerca de 60% dos corantes utilizados no mundo, possuem efeito mutagênico e carcinogênico causando um elevado risco ambiental se for indevidamente tratado (5,6). A fim de otimizar os métodos de tratamentos em efluentes contendo azo corantes, diversos estudos têm sido realizados visando a degradação desses compostos orgânicos e o tratamento desses efluentes.

Uma linha de pesquisa que tem se destacado é a utilização de nanopartículas de ferro zero valente (nFZV) pois estas conseguem degradar compostos fenólicos, corantes e metais pesados (7). Este processo é relativamente novo, possui alta rentabilidade e facilidade de síntese. As nanopartículas de ferro zero valente apresentam elevada superfície de contato e alta reatividade sendo possível

mineralizar os corantes do tipo azo e conseqüentemente auxiliar no tratamento do efluente têxtil.

Porém, quando essas partículas estão dispersas no sistema tendem a ser instáveis, podendo sofrer passivação ou auto-agregação magnética, reduzindo sua reatividade (8). Uma maneira de minimizar esses efeitos consiste na imobilização das nanopartículas de ferro zero valente em uma matriz polimérica. A quitosana é uma matriz polimérica aplicável neste tipo de tratamento por possuir um elevado potencial de adsorção e reatividade, além de possuir alta seletividade em relação aos poluentes orgânicos (9).

A combinação da quitosana com o ferro zero valente tem potencial para gerar um material com elevado poder de adsorção e degradação do corante vermelho reativo 195 (RR195). Adicionalmente, a quitosana apresenta grupamentos amina que são facilmente cationizados e conseguem degradar corantes aniônicos por meio de atração eletrostática tornando-se assim uma alternativa aos tratamentos convencionais de efluentes têxteis (4).

Neste contexto, o presente trabalho de conclusão de curso teve por objetivo o preparo e estudos de aplicação de um material a base de ferro valência zero imobilizado em esferas de quitosana para a degradação de corante têxtil do tipo azo tipicamente encontrado em efluentes da indústria têxtil.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

O objetivo deste trabalho contempla a aplicação de esferas de quitosana contendo ferro valência zero nanoestruturado aplicado na degradação do azo corante têxtil Vermelho Reativo 195.

2.2 ESPECÍFICOS

- Sintetizar as esferas de quitosana;
- Sintetizar as esferas de quitosana com nFZV;
- Caracterizar as esferas sintetizadas de quitosana utilizando as técnicas de DRX e FTIR;
- Caracterizar as esferas sintetizadas de quitosana com nFZV por meio das técnicas de DRX e FTIR;
- Aplicar os as esferas sintetizadas na degradação do efluente sintético;
- Caracterizar o efluente tratado por meio da técnica de UV-Vis.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

A indústria de tingimento têxtil no Brasil ocupa os primeiros lugares de empregos diretos, sendo uma das principais economias do país (3). De acordo com a ABIT, 2014 o Brasil se enquadra como sendo o quinto maior produtor têxtil do mundo, e essa indústria se destaca entre os 8 setores mais importantes da atividade industrial (10). Além disso, a indústria têxtil é considerada uma das principais fontes poluidoras de água (11), pois utiliza grandes volumes de água doce ao longo da sua cadeia produtiva, desde processos de tingimento e acabamento até na dissolução de corantes e produtos químicos.

De acordo com Marín (11), considera-se que em média 200 litros de água são utilizados para produzir apenas 1 kg de produto têxtil e que após ocorrer o processamento de 12 a 20 toneladas de produtos têxteis é gerado cerca de 1000 a 3000 m³ de águas residuárias. Acarretando em um forte impacto sobre as questões ambientais, particularmente afetando o ecossistema aquático devido a elevada quantidade de efluentes complexos que são gerados contendo corantes, compostos fenólicos, metais pesados entre outros(12).

3.2 TRATAMENTO DOS EFLUENTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL

As águas residuárias geradas pela indústria têxtil possuem relativa complexidade, pois essa indústria utiliza uma elevada quantidade de produtos químicos durante seu processamento, como os corantes, dispersantes e controladores de pH, que são usados diariamente e em elevadas quantidades dificultando a escolha do tratamento mais adequado para aplicar no efluente gerado (13).

Atualmente, várias metodologias têm sido empregadas no tratamento destes efluentes, entre estas destacam-se os métodos químicos, físicos e biológicos (4). Podendo citar como alguns dos métodos empregados em águas residuárias os

tratamentos envolvendo membrana de filtração, degradação fotoquímica ou tratamento com lodos ativados.

3.2.1 Tratamento Biológico

Um dos tratamentos biológicos mais utilizado é o tratamento empregando lodos ativados. Esse sistema consegue remover grande parte da matéria orgânica, porém os corantes utilizados no tingimento de fibras têxteis costumam ser resistentes a esse tipo de tratamento, o que necessariamente implica na liberação de resíduos líquidos fortemente coloridos sem o tratamento adequado (14).

3.2.2 Tratamento Utilizando Adsorção

A adsorção é um processo que possui vantagens e relativa eficiência para remoção de contaminantes orgânicos de efluentes coloridos, utilizando adsorventes empregados em operações simples (9). Diversos adsorventes são testados com a finalidade de diminuir as concentrações de matéria orgânica em soluções aquosas, como o carvão ativado, turfa, quitina e a sílica. Porém, a quantidade de corantes adsorvidos nestes não é muito elevada, além disso normalmente é necessário empregar técnicas complementares para otimizar o processo de tratamento, tornando-o inviável. Visando uma maior eficiência dos processos de adsorção, pesquisas estão sendo realizadas para desenvolver adsorventes mais eficazes, com baixo custo e elevada capacidade de adsorção, e um desses adsorventes que tem se destacado é a quitosana (9,15).

3.3 ADSORVENTE – QUITOSANA

A quitosana (Figura 2) é um polímero natural facilmente extraído através da desacetilação da quitina (Figura 1). É atóxica, biocompatível e biodegradável, possui uma cadeia linear de β -(1 \rightarrow 4) acetil-d-glucosamina (16), com elevado potencial de adsorção de uma ampla gama de moléculas, incluindo compostos fenólicos, corantes e metais pesados (17,18).

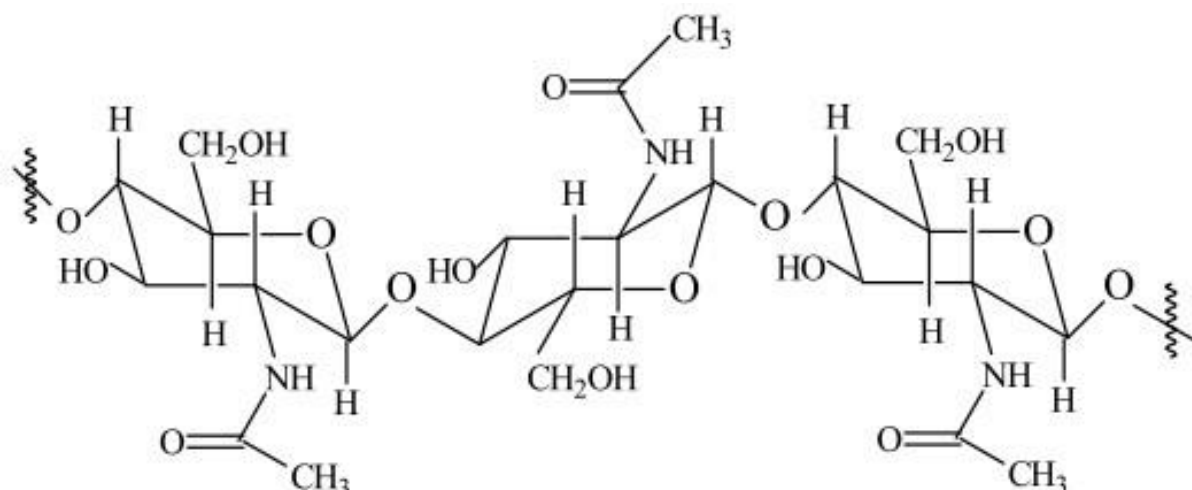


Figura 1 – Estrutura Química da Quitina

Fonte: Disponível em Souza, 2009 (19).

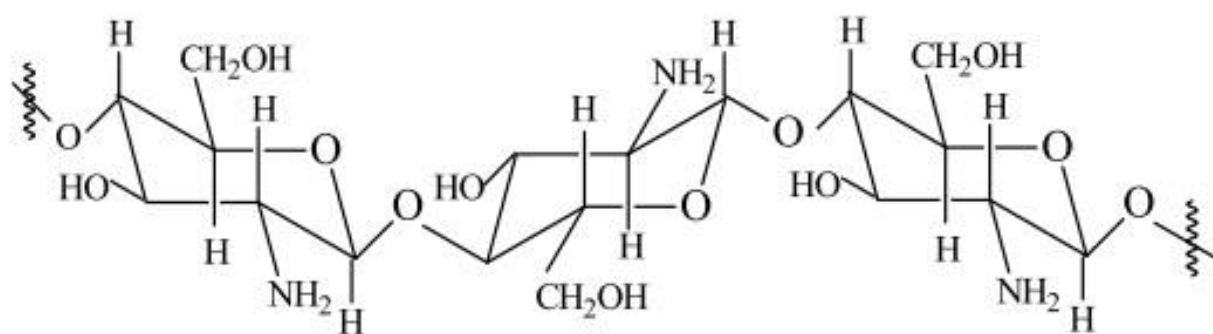


Figura 2 – Estrutura Química da Quitosana

Fonte: Disponível em Souza, 2009 (19).

A quitosana possui grupamentos amina e hidroxila que podem ser quimicamente modificados e possuem locais quelantes (11). Além disso, esses grupamentos amina são facilmente cationizados e conseguem adsorver fortemente corantes aniônicos, como o corante vermelho reativo 195, através da atração eletrostática (20). Por possuir várias propriedades físicas, químicas e biológicas que a tornam quimicamente viável, a quitosana é considerada um suporte ideal para imobilização de materiais (21,22).

3.3.1 Reticulação das Esferas de Quitosana

Afim de otimizar suas propriedades, tais como tamanho do poro, resistência mecânica e estabilidade química, técnicas de reticulação são comumente aplicadas. O desenvolvimento dessas técnicas tem sido importante por proporcionar um aumento na sorção do material, facilitar a separação dos produtos e aumentar a estabilidade em solventes orgânicos (23,24).

O agente reticulante escolhido para a matriz de quitosana foi o glutaraldeído, este agente bifuncional é utilizado em imobilização e reticulação de proteínas. A quitosana é estável em pH neutro ou alcalino, porém se dissolve em meio ácido. A reticulação com glutaraldeído as tornam mais resistentes do ponto de vista físico, químico e microbiológico (25), a ligação entre o grupo amino e o grupo aldeído do glutaraldeído eleva a resistência da quitosana a extremos de pH e temperatura (19). Na figura 3 é possível observar como ocorre a reticulação entre o glutaraldeído e a quitosana.

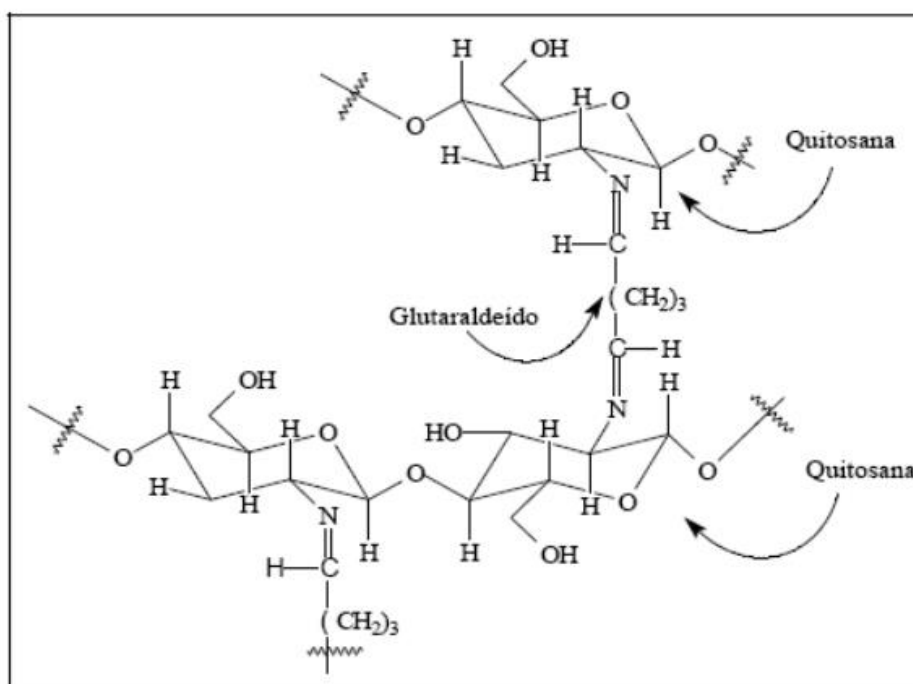


Figura 3 – Representação esquemática das ligações cruzadas entre duas cadeias da quitosana com glutaraldeído.

Fonte: Disponível em Souza, 2009 (19).

3.4 CORANTES

Os corantes são substâncias químicas orgânicas utilizados com a finalidade de conferir cor a algo. Existem diversos aspectos na constituição química dos corantes, como o tamanho da molécula e os grupos funcionais, por exemplo. Os grupos funcionais podem ser classificados em quatro classes: o cromóforo é responsável pela cor, o auxocromo proporciona intensidade as cores, o grupo de ligações proporciona a característica de ligação com a fibra e o grupo de solubilizantes que proporcionam a solubilidade (26,27).

Os corantes podem ser classificados de acordo com a sua estrutura química ou com o método utilizado durante sua fixação, podendo-se citar os corantes reativos, azóicos, dispersivos etc. (28). Anualmente, é produzido cerca de um milhão de toneladas de corantes no mundo, dos quais os corantes azo são a maior classe de corantes aplicados no processamento têxtil, representando cerca de 50 a 70% (26).

3.4.1 Azo Corantes

Os corantes azóicos são representados por diversos produtos químicos sintéticos constituídos por um ou mais grupos azo ($-N = N-$) ligados a um núcleo aromático. Esses compostos aromáticos complexos são responsáveis por algumas propriedades dos corantes, como a sua coloração intensa, solubilidade em água e recalcitrância em condições naturais (29).

Cerca de 500 tipos de corantes da classe azo que possuem compostos carcinogênicos e mutagênicos são reconhecidos como contaminantes perigosos (11) e devem ser removidos das águas residuárias antes de ocorrer a descarga do efluente. Os resíduos gerados pelos corantes também podem gerar subprodutos de aminas aromáticas perigosas por meio de transformações químicas que podem ocorrer no meio aquático, resultando muitas vezes em moléculas mais prejudiciais ao meio ambiente do que a molécula antecessora de corantes (11).

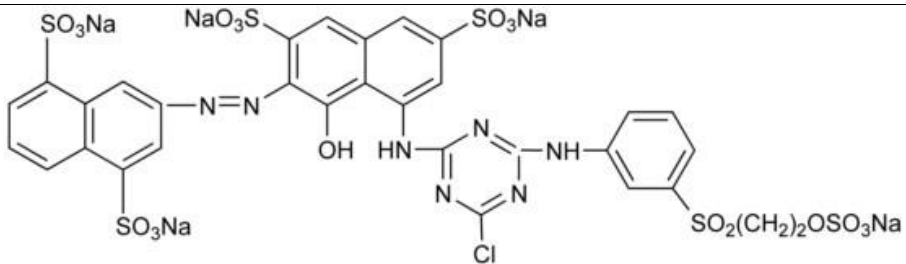
3.4.2 Corantes Reativos

Os corantes reativos possuem um grupo cromóforo, grupo ponte, grupo reativo à fibra e grupo de solubilização. O princípio do tingimento é a adsorção do corante e a reação com a celulose formando uma ligação covalente. Segundo SALEM apud Marín (26,30), no Brasil cerca de 40% dos corantes utilizados para tingimentos em celulose são de caráter reativo. Estes são empregados por possuírem maior solidez com a fibra e uma ampla gama de cores.

3.4.3 Corante Vermelho Reativo 195

O Corante Vermelho Reativo 195 (RR195) é um dos azo corantes reativos que são constantemente usados na etapa de tingimento têxtil (31). É caracterizado por ser um corante aniônico e azóico, sendo constituído por cinco grupos sulfônicos e um grupo azóico. Possui coloração persistente e dificilmente é removível da água devido sua boa solubilidade, causando dificuldade no tratamento da remoção da cor utilizando processos convencionais (32,33).

Tabela 1 - Características do Corante Vermelho Reativo 195

Estrutura Química	
Grupo Cromóforo	Mono azo
Massa molecular (g mol ⁻¹)	1136,30
Número CAS	93050-79-4
Nome Comercial	Vermelho Reativo BF-4B

Fonte: Adaptado de Perng et.al., 2014 (34).

3.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA's)

Devido à maioria dos compostos orgânicos serem resistentes aos tratamentos convencionais, como os biológicos e químicos, diversos têm sido os estudos de novas tecnologias com a finalidade de remediar com mais eficácia os efluentes têxteis, entre estas destaca-se o uso de Processos Oxidativos Avançados (POA's) (35). Estes processos têm atraído o interesse de muitos pesquisadores, pois através da geração de radicais hidroxila, espécies oxidantes altamente reativas, é possível mineralizar a maior parte de compostos orgânicos tóxicos e resistentes (36).

Diversos são os POA's, entre estes destacam-se os processos Fenton, Foto-Fenton e Fenton Avançado. Essa técnica já foi empregada em diversas pesquisas, como na de Salvador, et. al. (7), onde o autor empregou as técnicas de Fenton e Foto-Fenton para degradar e descolorir os corantes azoicos reativos Azul QR-19 e Laranja reativo 16, obtendo rápidos e eficientes percentuais de descoloração dos corantes estudados.

3.5.1 Processo Fenton

Esse sistema de tratamento consiste na reação entre ferro (II) em solução aquosa e peróxido de hidrogênio, onde é possível gerar os radicais hidroxila e estes têm propriedades para oxidar os poluentes orgânicos, ou seja, os corantes em solução aquosa. Dos POA's citados anteriormente, o Fenton tem merecido atenção devido a sua alta eficiência, baixo custo e simplicidade operacional.



Como observado na Equação 1, neste processo além de ocorrer a produção de radicais hidroxila também é produzido íons hidroxila e íons de ferro (III). A principal desvantagem do processo de Fenton é que os íons ferrosos são consumidos mais rapidamente do que são gerados. Sendo assim, é necessário a adição de mais íons ferro (II) para manter a produção moderada de radicais hidroxila e isto resulta em uma grande quantidade de lama de hidróxido férrico que terá que ser tratada (37).

A aplicação do sistema Fenton pode ser observada na pesquisa de Ali. et. al., onde este empregou a técnica para descolorir e degradar o corante laranja de metila

e obteve um percentual de descoloração de 99% com apenas 30 minutos de tratamento em meio ácido (38).

3.5.2 Processo Fenton Avançado

O processo de Fenton Avançado consiste em aliar o Processo Fenton com o tratamento usando ferro metálico. Sendo assim, o uso de ferro zero-valente no processo de Fenton para realizar degradação de poluentes, incluindo corantes, tornou-se de considerável interesse (5,38). Este processo possui diversas vantagens, entre elas a possibilidade de degradar os corantes tornando-os com baixa toxicidade, o investimento no tratamento é relativamente barato e possui facilidade de operação (35).

O tratamento é feito a partir da oxidação em meio acidificado do ferro metálico, onde são gerados íons ferrosos (Equações 2 e 3) o que pode ocasionar na reação de Fenton em presença de peróxido de hidrogênio (Equação 4). Na reação de Fenton além de íons e radicais hidroxila é produzido Ferro (III). No processo de Fenton esse íon iria reagir com o hidróxido resultando em uma lama de hidróxido férrico. Porém, utilizando o Processo de Fenton Avançado, nesta reação o ferro (III) produzido consegue reagir com o ferro metálico novamente e produzir ferro (II) (Equação 5), levando o processo a uma reação Fenton em cadeia (39).



Além de evitar o carregamento desnecessário nos sistemas aquáticos, em relação ao Processo Fenton a concentração de ferro (II) e ferro (III) nos efluentes tratados por este método é significativamente menor, pois ocorre a produção de baixas concentrações de ferro no efluente, dispensando tratamentos adicionais (40).

Os radicais hidroxila assim gerados pelo processo de Fenton são espécies altamente oxidativas que reagem com os poluentes tóxicos presentes nas águas residuais, rompendo assim os compostos orgânicos grandes e tóxicos em moléculas

menores, de baixa toxicidade e estáveis. Como o mecanismo de oxidação em ambas as técnicas envolve a formação de radicais hidroxila, a união dos dois métodos gera resultados sinérgicos (35).

Zhang, et. al. (38) e Fu, et.al. (35), estudaram a aplicação do processo Fenton avançado. Zhang, et.al. aplicou a técnica no tratamento do corante laranja ácido 7 em meio ácido e obteve em apenas 30 minutos um percentual de descoloração superior a 90% e uma redução significativa do grupo cromóforo do corante através da análise de UV-Vis (38).

Fu, et. al., empregou a técnica no processo de descoloração do corante Vermelho ácido 73 e obteve um percentual de descoloração de 96,8% durante 30 minutos de tratamento em meio ácido, além disso o conteúdo de matéria orgânica teve uma redução de 38,2% em apenas 1 hora de tratamento, sugerindo a mineralização de quase 40% dos compostos poluentes (7).

4 MATERIAL E MÉTODOS

A presente pesquisa foi composta por duas etapas, a primeira executada através do preparo das esferas de quitosana com ferro zero valente e a segunda etapa onde foi realizada a aplicação das esferas sintetizadas na degradação do efluente têxtil sintético contendo o corante RR195.

4.1 PREPARO DO FERRO ZERO VALENTE IMOBILIZADO EM ESFERAS DE QUITOSANA

Nesta etapa ocorreu a síntese de esferas de ferro zero valente imobilizadas nas esferas de quitosana, conforme ilustrado no fluxograma abaixo.

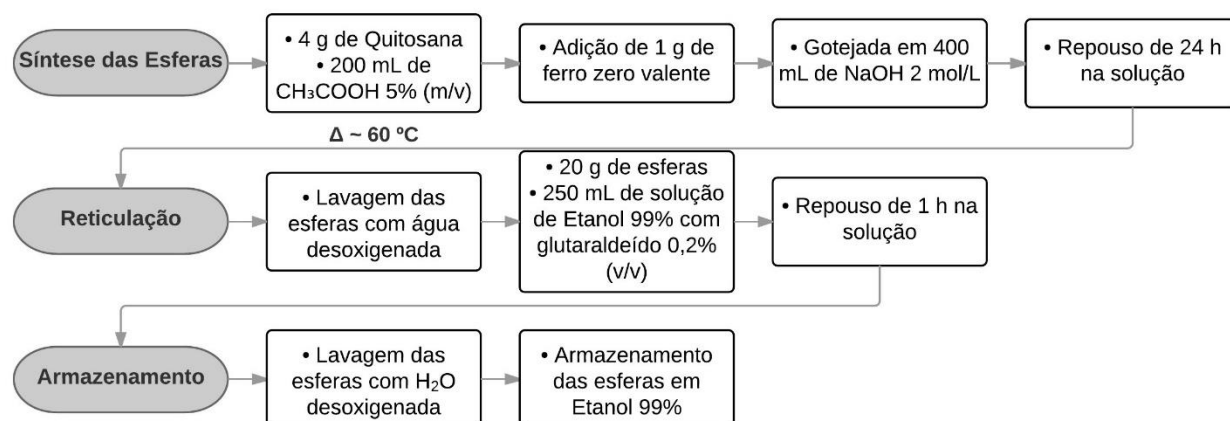


Figura 4 - Fluxograma resumido da primeira etapa do trabalho.

Fonte: Própria.

4.1.1 Síntese das Esferas de Quitosana com ferro valência zero nanoestruturado (nFZV)

Na primeira etapa, preparou-se 200 mL de uma solução aquosa de ácido acético 5% (m/v) e esta foi aquecida até atingir 60 °C para otimizar o processo de solubilização com a quitosana. Em seguida adicionou-se gradativamente a quitosana comercial até resultar na formação de uma solução polimérica homogênea.

Posteriormente, foi realizada a adição de 1 g de ferro zero valente, previamente sintetizado de acordo com a metodologia descrita por Barreto-Rodrigues et al. (40), que possibilita a obtenção de partículas com diâmetro médio de 60 nm. Em seguida a solução polimérica contendo o ferro metálico foi adicionada ainda quente em uma bureta de 25 mL e em seguida foi gotejada em um béquer contendo 400 mL de uma solução de NaOH 2 mol/L com agitação constante.

A bureta foi posicionada a 25 cm de distância entre a ponta da bureta e o nível da solução para ocorrer uma melhor formação da esfera ao ser gotejada. Após finalizar o processo de gotejamento, as esferas permaneceram em repouso durante 24 horas na solução de hidróxido de sódio para completar a precipitação. Para finalizar esta etapa, as esferas foram lavadas abundantemente com água mili-Q ultrapura e etanol absoluto, até ocorrer a neutralidade da lavagem.

4.1.2 Reticulação das Esferas de Quitosana

Para iniciar o processo de reticulação, adicionou-se 20 g de esferas em 250 mL de uma solução etanólica de glutaraldeído 0,2% (v/v) sendo esta deixada em repouso durante 1 h. Por fim, as esferas foram lavadas três vezes com água mili-Q ultrapura para retirar o excesso do reticulante e foram armazenadas em um recipiente contendo etanol 99% sob refrigeração.

4.2 ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO DE CORANTE EM EFLUENTE SINTÉTICO

Na segunda etapa da pesquisa, foi realizada a degradação/descoloração do efluente sintético composto por uma solução aquosa com o corante RR195 25 mg/L utilizando um reator fotoquímico convencional, irradiado por lâmpada UV com 5 watts de potência, refrigerado por camisa de recirculação de água e com agitação constante proporcionada por agitador magnético. Foram executados diversos ensaios em duplicada da degradação do corante têxtil utilizando os parâmetros dispostos na tabela 2. Após os tratamentos, as amostras foram preparadas para análise através de ajuste de pH e filtração dos precipitados gerados.

Tabela 2 – Condições utilizadas nos ensaios de degradação do corante.

Ensaio	Condição
Quitosana/Fe ⁰	3 g/250 mL, 60 minutos, pH 3
Quitosana/Fe ⁰ /UV	3 g/250 mL, 60 minutos, pH 3
Quitosana/Fe ⁰ /UV/H ₂ O ₂	3 g/250 mL, 60 minutos, pH 3, 1 mL de H ₂ O ₂
Quitosana/Fe ⁰ /H ₂ O ₂	3 g/250 mL, 60 minutos, pH 3, 1 mL de H ₂ O ₂
Quitosana/UV/H ₂ O ₂	3 g/250 mL, 60 minutos, pH 3, 1 mL de H ₂ O ₂
Quitosana	3g/250 mL, 60 minutos, pH 3
H ₂ O ₂	60 minutos, pH 3, 1 mL de H ₂ O ₂
UV	60 minutos, pH 3

Fonte: Própria.

4.3 CARACTERIZAÇÃO

As amostras preparadas foram analisadas através de técnicas de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Difratomia de Raios X (DRX) enquanto que as amostras de efluente sintético de corante têxtil foram analisadas através de Espectrofotometria Ultravioleta Visível (UV-Vis).

4.3.1 Difratomia de Raios X (DRX)

O método de Difração de Raios X (DRX), é um dos métodos mais importantes em que é possível determinar as estruturas de produtos sólidos, através de uma melhor compreensão das propriedades físicas destes materiais. É considerado o único método analítico capaz de fornecer informações qualitativas e quantitativas sobre os compostos presentes em uma amostra sólida, através da emissão de radiação eletromagnética de comprimento de onda curto, produzida pela desaceleração elétrons de alta energia ou pela transição eletrônica de elétrons dos orbitais internos dos átomos (40).

Esta etapa foi realizada no laboratório de Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Pato Branco, em um equipamento da

marca Rigaku® modelo Mini Flex 600, com radiação de cobre, comprimento de onda de 1,54Å, análise de 2θ de 10° a 90° , velocidade de 2° por minuto e passo de $0,02^\circ$.

4.3.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas no laboratório de Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, e o equipamento utilizado foi o Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier Perkin Elmer Frontier com uma faixa de varredura de 400 a 4000 cm^{-1} , resolução de 2 cm^{-1} e 32 acumulações.

A espectroscopia no infravermelho constitui uma poderosa ferramenta para identificação de compostos inorgânicos e orgânicos puros, pois as espécies moleculares absorvem a radiação infravermelha. Com exceção das moléculas quirais no estado cristalino, cada espécie apresenta um espectro infravermelho de absorção que é único. A codificação deste equipamento é obtida dividindo-se a fonte de radiação em dois feixes cujos caminhos ópticos podem ser variados periodicamente para fornecer padrões na interferência e a Transformada de Fourier é então aplicada no processo dos dados obtidos da amostra (40).

4.3.3 Espectrofotometria de Radiação Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

As análises de UV-Vis foram realizadas no laboratório de Biotecnologia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Pato Branco, e o equipamento utilizado foi o Espectrofotômetro de UV-Vis da marca Thermo Scientific modelo Genesys 10S com faixa de varredura de 200 a 600 nm.

A espectroscopia molecular baseada na radiação ultravioleta, visível é amplamente utilizada para a determinação quantitativa de um grande número de espécies inorgânicas, orgânica e biológicas. A absorção da radiação ultravioleta e visível por moléculas geralmente ocorre em uma ou mais bandas de absorção eletrônicas, cada uma das quais é constituída de muitas linhas discretas, mas próximas umas das outras. Cada linha se origina da transição de um elétron de um estado funda-

mental para um dos muitos estados vibracionais e rotacionais associados com cada estado excitado de energia eletrônica (16).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 PREPARO DAS ESFERAS

A amostra utilizada de nFZV foi previamente sintetizada e utilizada para produzir as esferas da Figura 5, onde na primeira figura (a), encontra-se apenas as esferas de quitosana sintetizadas ainda em solução de hidróxido de sódio e na segunda imagem (b) é possível observar as esferas de quitosana contendo nFZV.

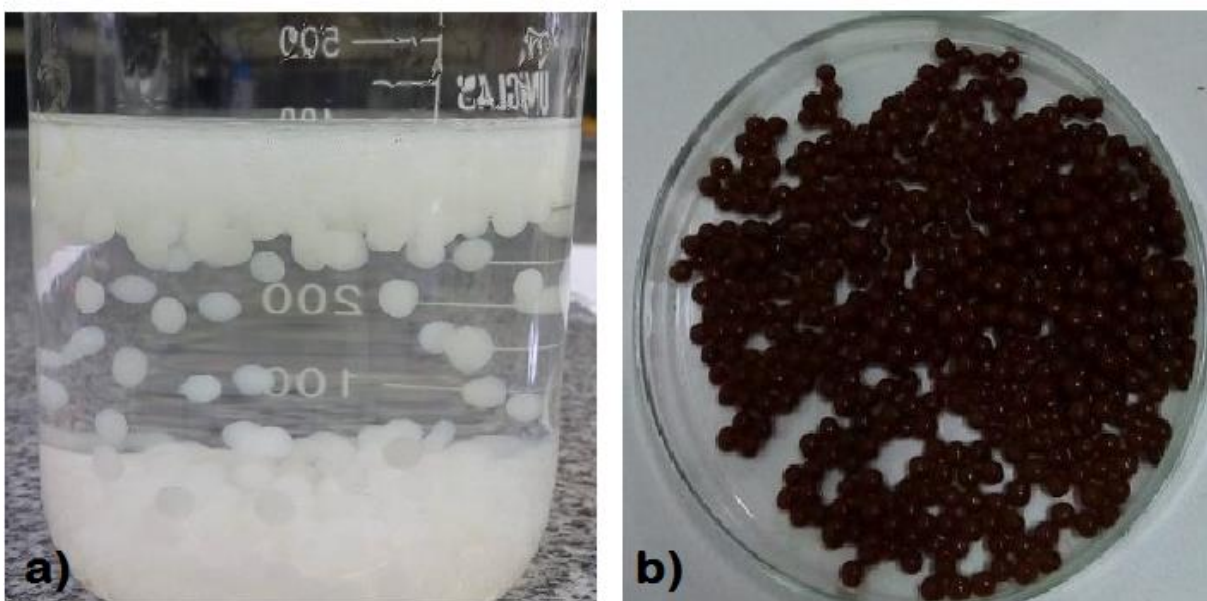


Figura 5 – a) Esferas de Quitosana. b) Esferas de Quitosana com nFZV.

Fonte: Própria.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

5.2.1 Análises de Difratometria de Raios X

Na figura 6, é possível observar uma comparação das análises de DRX para as amostras de esferas de quitosana pura e incorporada com nFVZ. Muito embora no DRX do material imobilizado seja possível observar um sinal típico para FVZ em $2\theta = 45^\circ$ não foi possível confirmá-lo em função da sua sobreposição com pico

similar no difratograma da quitosana. Além disso, os sinais presentes em 30° e 35° são obtidos pela presença de óxidos de ferro, o que representa que a amostra de nFZV sofreu oxidação durante o processo de secagem.

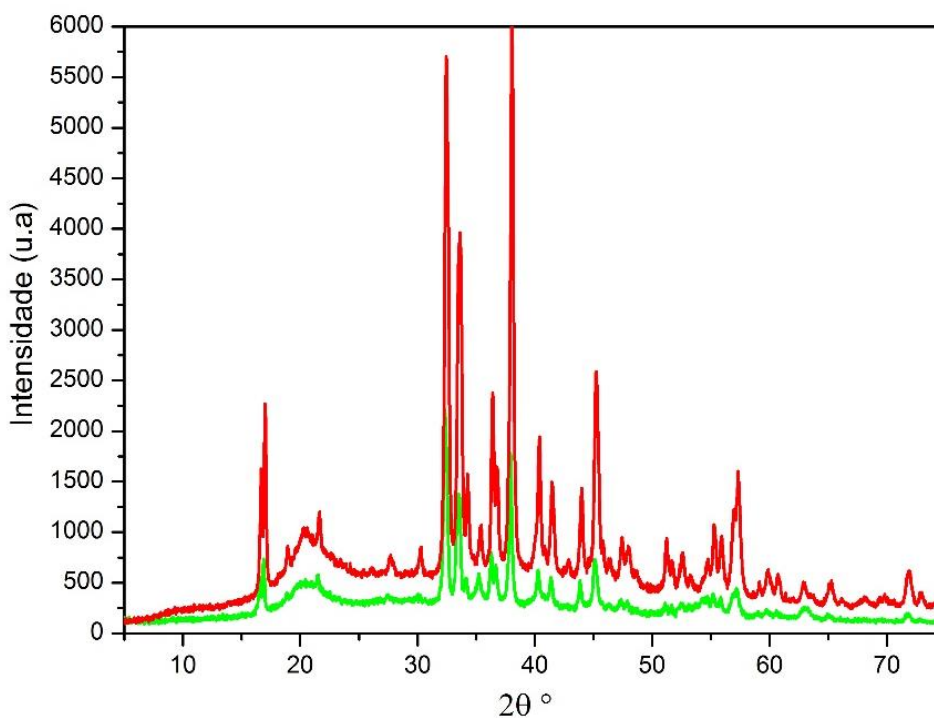


Figura 6 – Comparação das análises de DRX. (—) Esfera de Quitosana (—) Esfera de Quitosana com nFZV.

Fonte: Própria.

Outro aspecto relevante que cabe observar é que o difratograma da quitosana sugeriu uma cristalinidade atípica, pois de acordo com Dantas et al., (41) três morfismos típicos podem ser atribuídos a quitosana: a cristalina anidra, a não-cristalina e a cristalina hidratada, sendo todas passíveis de identificação via DRX. A forma hidratada de quitosana revela um pico agudo no ângulo $2\theta = 10,4^\circ$ e um pico fraco em $2\theta = 20-22^\circ$.

A forma anidra, é caracterizada por um pico principal agudo em $2\theta = 15^\circ$ e um adicional no ângulo $2\theta = 20^\circ$ e, a forma amorfa possui apenas um pico agudo em $2\theta = 20^\circ$. Uma possível explicação seria uma contaminação com sais residuais da etapa de preparo e/ou reticulação que eventualmente se agregaram aos interstícios, poros ou cavidades da matriz de quitosana. De outro do modo, segundo Uragami et. al. (11,42), a cristalinidade pode ser atenuada por interações intra e intermolecular entre ligações de hidrogênio, grupos amina, álcool e amida presentes na molécula

de quitosana.

5.2.2 Análises de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As principais bandas observadas nos espectros IV das amostras de quitosana foram a banda de estiramento axial de OH entre 3440 a 3500 cm^{-1} , a qual geralmente aparece sobreposta à banda de estiramento N-H e podem ser atribuídos as vibrações de estiramento da água e grupos hidroxila adsorvidos na superfície das esferas; sinais em 1038, 1089 e 1169 cm^{-1} que podem ser atribuídos em função do acoplamento das vibrações de ν C-O, C-C e δ C-O-H e as bandas em $\sim 2920 \text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídos as vibrações de estiramento dos grupos CH_2 e CH_3 da superfície das esferas de quitosana com nFZV.

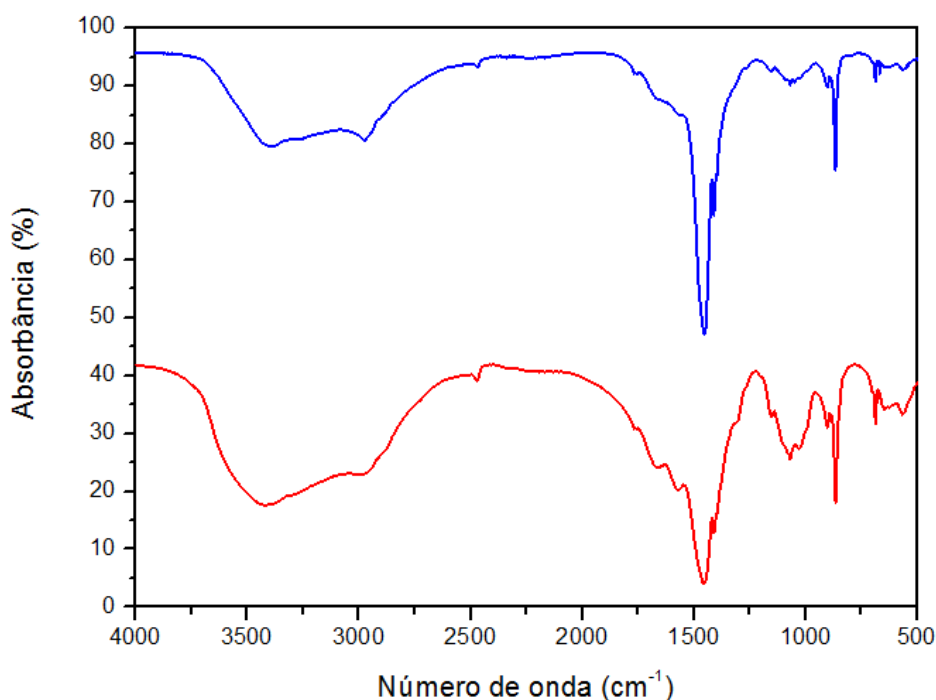


Figura 7 – Comparação das análises de Infravermelho com Transformada de Fourier. (—) Esfera de Quitosana com Ferro zero valente e (—) Esfera de Quitosana.

Fonte: Própria.

Vale ressaltar que, comparativamente a trabalhos literatura da (3) a banda aguda típica em 1490 cm^{-1} , normalmente atribuída a deformação angular da ligação de hidrogênio nos grupos N-metil da estrutura do polímero apresenta-se com intensidade relativamente acentuada, corroborando com a hipótese de contaminação, reticulação incompleta ou problemas na etapa de lavagem, pois na faixa de 1540 cm^{-1} é possível também ocorrência de vibração em função do grupo carbonila oriundos dos residuais de ácido acético e glutaraldeído.

5.3 APLICAÇÃO DAS ESFERAS SINTETIZADAS NO TRATAMENTO DO CORANTE TÊXTIL

Utilizando a metodologia descrita anteriormente, foram realizados diversos ensaios de tratamento com o corante RR195. O volume da solução contendo o corante e a concentração foram definidas para todos os ensaios como sendo 250 mL de solução aquosa do corante presente no reator numa concentração de 25 ppm. A quantidade de esferas, tanto de quitosana quanto de quitosana com nFZV, foi fixada como sendo 12g/L nos ensaios em que foram utilizadas e a quantidade de peróxido de hidrogênio utilizada quando necessário foi de 1200mg/L. Na figura 8, é possível observar o sistema de tratamento antes e após o tratamento.



Figura 8 – Reator fotoquímico utilizado durante os ensaios de degradação do corante. a) Antes do tratamento. b) Após um dos tratamentos contendo esferas de quitosana com nFZV.

Fonte: Própria.

Foram executados diversos ensaios de degradação do corante têxtil utilizando os parâmetros dispostos na tabela 2. Após os tratamentos, as amostras sofreram neutralização do pH e os precipitados gerados foram filtrados para posteriormente realizar as análises de UV-Vis, onde foram realizadas varreduras com o comprimento de onda variando entre 200 a 600 nm.

O percentual de descoloração do corante pode ser analisado observando as técnicas empregadas neste projeto, as demais técnicas que não estão presentes na figura abaixo não apresentaram redução no percentual de descoloração, ou seja, gerou amostras fortemente coloridas. A Figura 9, mostra que as eficiências de descoloração do grupo cromóforo ($\lambda_{\text{máx}} = 542 \text{ nm}$) para o processo que associa as esferas de quitosana e ferro com luz UV e H_2O_2 foi a mais eficiente, chegando a alcançar níveis de descoloração superiores a 90% com apenas trinta minutos de tratamento.

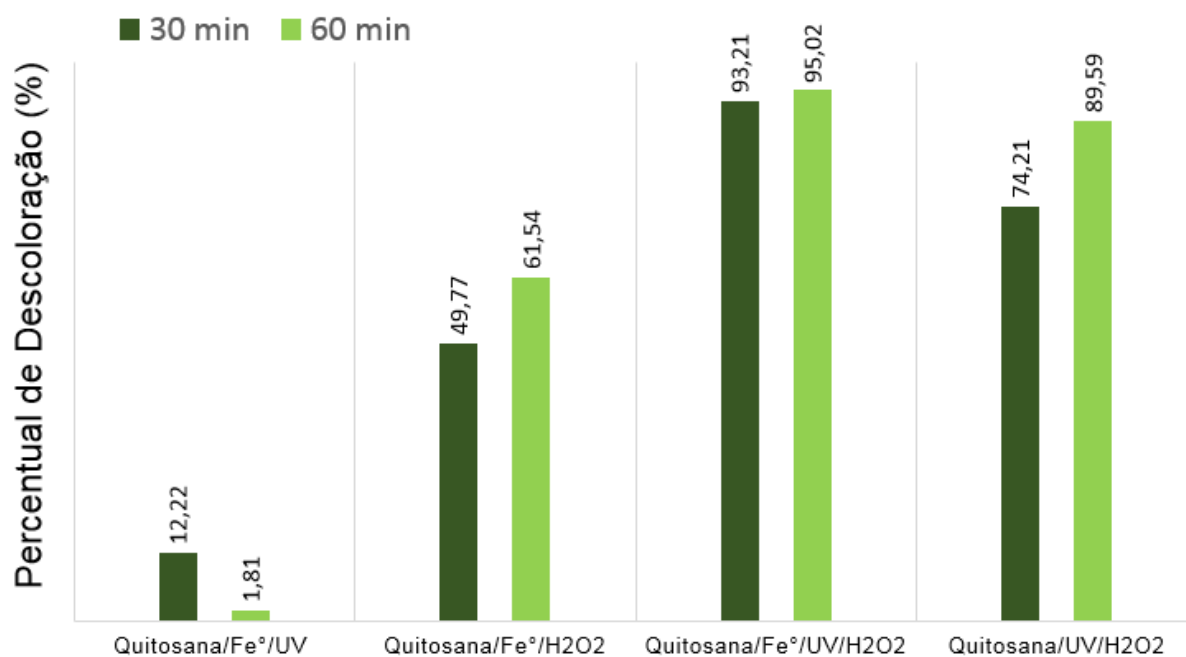


Figura 9 – Comparação do percentual de descoloração do corante após 30 e 60 minutos de tratamento utilizando diversos processos.

Fonte: Própria.

Ao comparar o terceiro e o quarto tratamento da figura acima, nota-se facilmente que a descoloração promovida pela adsorção das esferas de quitosana, UV e peróxido embora significativas, são relativamente menores em relação ao processo que integra a ação das esferas de quitosana com nFZV, UV e H₂O₂.

Outra maneira de analisar essas técnicas é realizar um estudo comparativo entre os dois melhores procedimentos empregados no tratamento do corante, realizando uma varredura de 200 a 600 nm das amostras após 1 hora de tratamento, sendo que a única diferença entre esses ensaios é a presença ou ausência de ferro metálico na matriz polimérica.

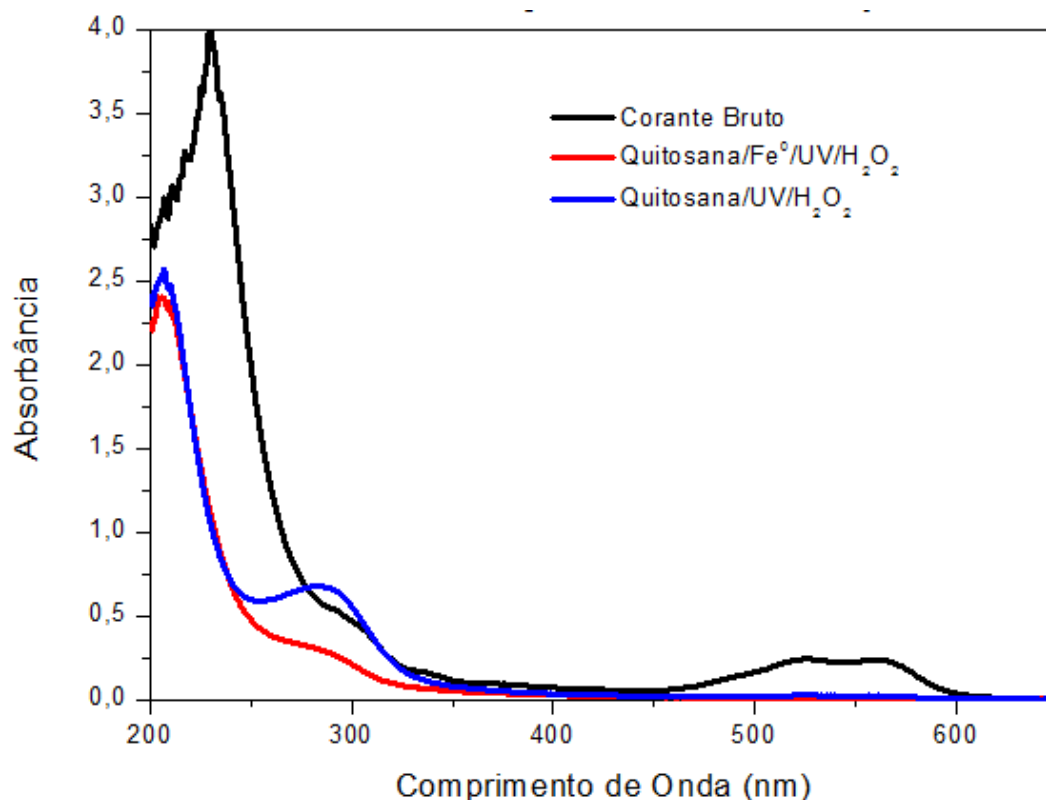


Figura 10 – Comparação dos Espectros de UV-Vis utilizando o suporte de quitosana com e sem nFZV após 1 hora de tratamento.

Fonte: Própria.

Através do espectro presente na figura 10, é possível notar uma significativa redução das absorbâncias do grupo cromóforo em ambos os ensaios, comparado a absorções do corante sem tratamento. Além disso, na análise envolvendo as esferas de quitosana com nFZV é possível observar uma redução significativa do ombro localizado em 250-300 nm, sugerindo que além da descoloração do efluente possa ter ocorrido clivagem do anel aromático. Resultados similares foram observados por Souza et al., ao utilizar o processo Fenton para o tratamento do corante laranja reativo 16 (43).

A varredura das amostras do corante que foram tratadas com esferas de Quitosana/Fe⁰/H₂O₂, como observado na Figura 11, mostra uma significativa redução do sinal de absorbância em $\lambda = 542$ nm. Este comprimento de onda é caracterizado como pertencendo ao grupo cromóforo do corante vermelho reativo 195 sendo que a redução desta banda indica que houve a ruptura da mesma provocando a descoloração do corante em um curto intervalo de tempo (1,44).

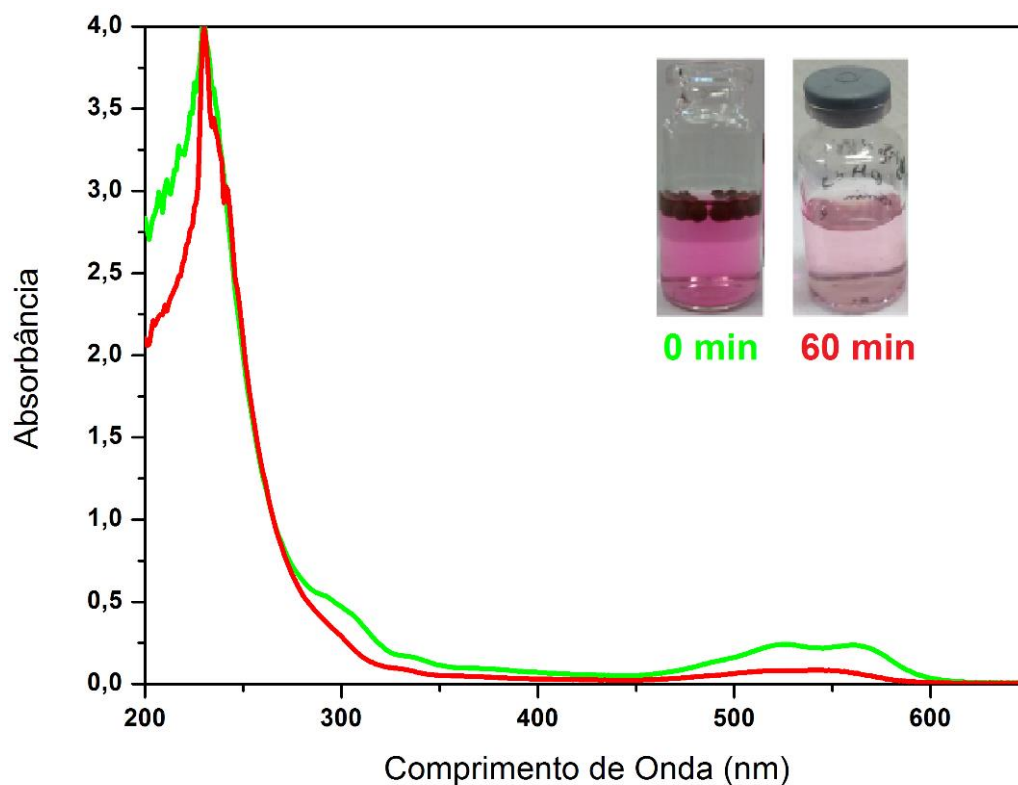


Figura 11 – Varredura realizada no UV-Vis da degradação do corante utilizando esferas de Quitosana/ $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$.

Fonte: Própria.

Através do espectro da Figura 12, é possível observar que o emprego das esferas de quitosana de maneira isolada, sem o emprego de peróxido de hidrogênio ou radiação UV, durante uma hora de tratamento do corante não é efetivo pois não houve redução do percentual de descoloração ou das bandas de absorção que representam o grupo cromóforo do corante, indicando que nestas condições a adsorção à superfície da quitosana é pouco significativa.

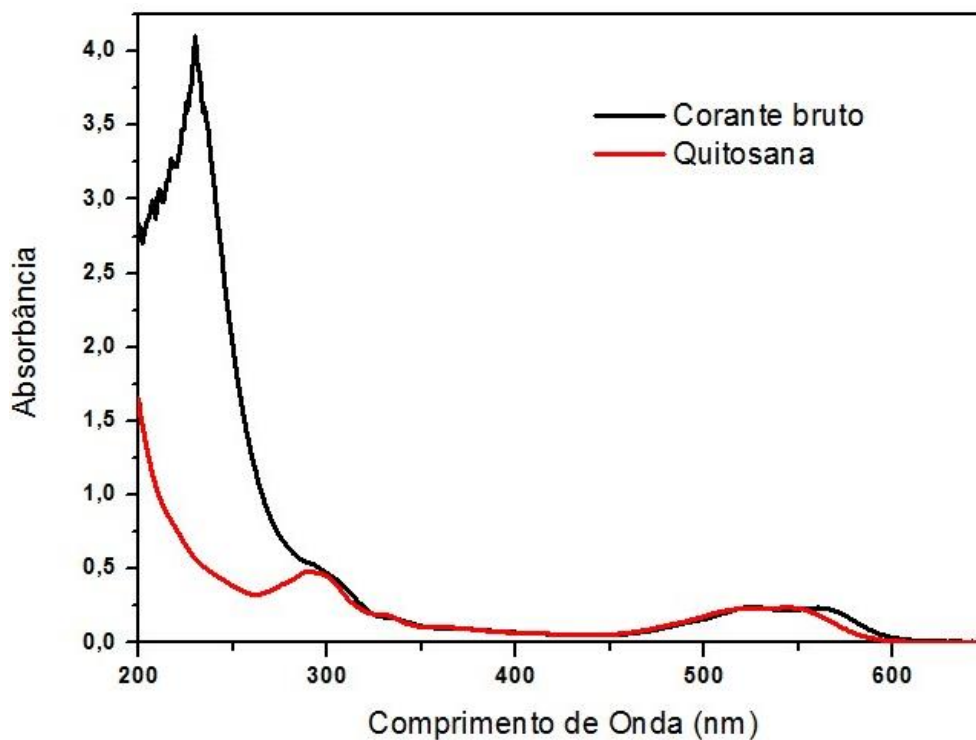


Figura 12 – Comparação dos Espectros de UV-Vis utilizando as esferas de quitosana após 1 hora de tratamento.

Fonte: Própria.

A partir das análises da Figura 13, é possível observar o papel significativo que o peróxido de hidrogênio desempenha na reação. O tratamento aplicando apenas as esferas de quitosana com nFZV não é favorável, pois é possível notar que ocorreu um grande aumento dos sinais de absorbância, possivelmente aumentando a toxicidade do efluente.

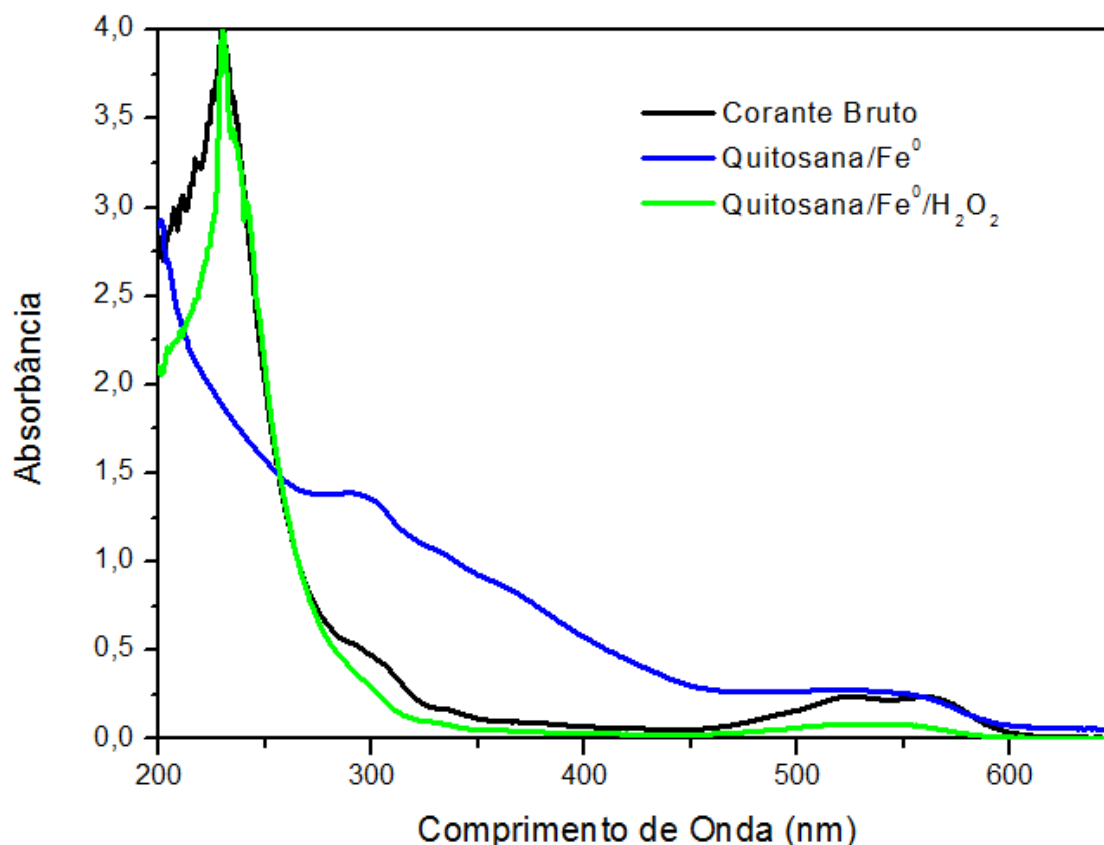


Figura 13 – Comparação dos Espectros de UV-Vis utilizando nFZV no suporte de quitosana em ensaios com e sem peróxido de hidrogênio após 1 hora de tratamento.

Fonte: Própria.

O emprego de peróxido de hidrogênio no tratamento em conjunto com as esferas de quitosana com nFZV mostra uma degradação favorável do corante após 1 hora de tratamento (Figura 13). Isso possivelmente ocorre devido a reação de Fenton avançado entre o peróxido de hidrogênio e o ferro metálico contido nas esferas de quitosana. Ao reagir com o peróxido, ocorre a oxidação do ferro zero valente liberando íons Fe^{+2} e Fe^{+3} para o sistema, e a partir destes desencadeia a reação Fenton, ocorrendo a liberação de radicais e íons hidroxila que conseguem degradar a maior parte dos compostos orgânicos (1,36).

Realizando uma comparação entre todas as análises que envolvem as esferas de quitosana com nFZV, apresentadas na Figura 14, conclui-se que os ensaios menos favoráveis foram os que envolviam apenas as esferas e o que envolvia as esferas em conjunto a radiação UV. A radiação ultravioleta é uma variável importante no tratamento de corantes, porém, quando utilizada de maneira isolada com o corante não apresentou resultados significativos no presente trabalho.

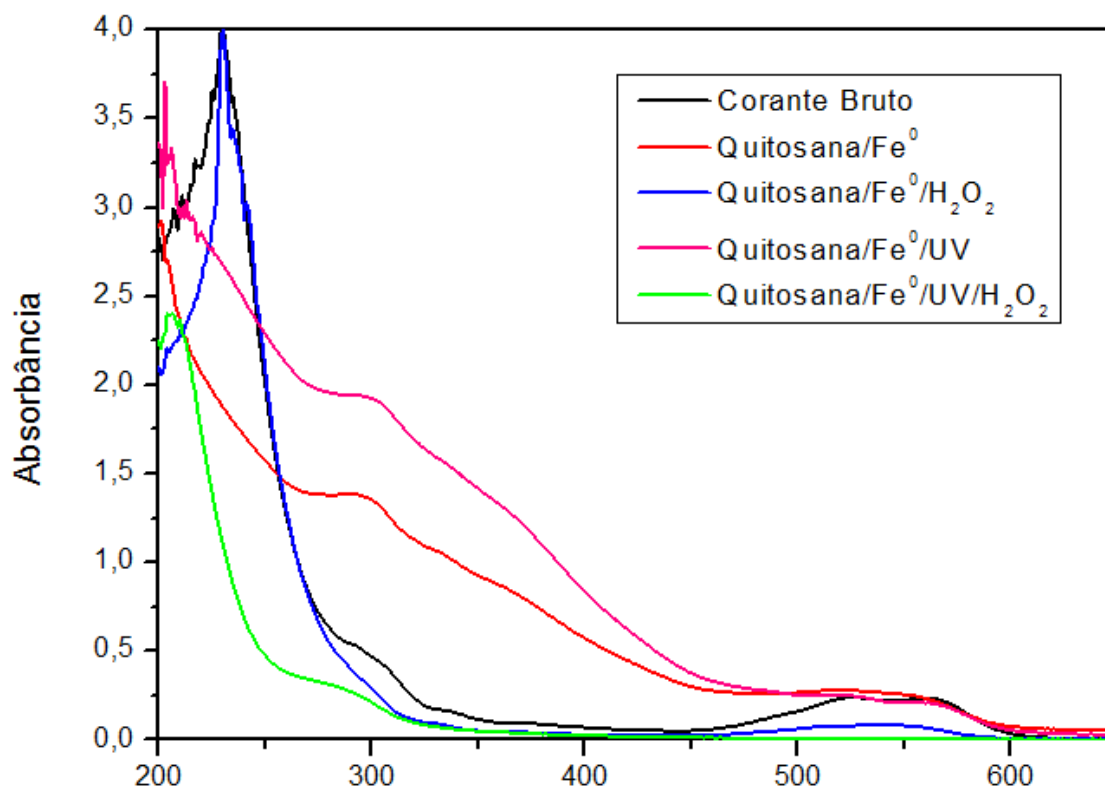


Figura 14 – Comparação dos Espectros de UV-Vis de todos os ensaios utilizando nFZV no suporte de quitosana após 1 hora de tratamento.

Fonte: Própria.

Os tratamentos mais favoráveis foram os que envolviam as esferas de quitosana com nFZV e peróxido, e o tratamento utilizando esferas de quitosana com nFZV, peróxido e UV. Comparando os dois ensaios mais favoráveis, é possível observar uma redução significativa das absorbâncias do tratamento envolvendo todas as variáveis após 1 hora de tratamento.

A combinação das esferas de quitosana com nFZV, radiação UV e peróxido de hidrogênio desencadeia uma reação favorável de degradação do corante, pois além da produção de radicais hidroxila gerado da combinação de ferro metálico e peróxido de hidrogênio, a radiação ultravioleta catalisa esse processo gerando quantidades maiores de radicais hidroxila e conseqüentemente ocasiona em uma maior degradação e descoloração do efluente sintético (19).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Muito embora os ensaios de caracterização de FVZ immobilizado em esferas de quitosana tenham apresentado problemas na identificação de sinais típicos para Difractometria de Raios X e Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier, a imobilização na matriz polimérica foi considerada eficiente em função de não ter sido observado liberação das esferas em solução ou degradação significativa do polímero ao longo dos ensaios.

A partir dos ensaios realizados foi possível concluir que a combinação das esferas de quitosana com nFZV, peróxido de hidrogênio e radiação UV forneceu importantes reduções das absorbâncias gerando fragmentação do grupo cromóforo e uma possível clivagem do anel aromático, obtendo expressivas reduções do percentual de descoloração e degradação do corante têxtil.

Para a consolidação da proposta de uso de esferas de nFVZ immobilizadas em quitosana para degradação de corantes azo, sugere-se uma otimização do processo de obtenção das esferas de quitosana com nFZV bem aperfeiçoamento da etapa de lavagem.

Finalmente, considera-se também necessário análises específicas que permitam avaliar melhor a eficiência do tratamento como, demanda química de oxigênio, fenóis totais e ecotoxicidade.

7 REFERÊNCIAS

- 1 PEREIRA, W.S.; FREIRE, R.S. Ferro Zero: Uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 130–136, 2005.
- 2 BRITTO, J.M.; RANGEL, M.C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 114–122, 2008.
- 3 SOUZA, C.R.L.; TAUCHERT, E.; et al. **Degradação de corantes têxteis por processos fundamentos no uso de ferro metálico**. In: Congresso Brasileiro De Ciência E Tecnologia Em Resíduos E Desenvolvimento Sustentável, Florianópolis, 3146 - 3153, 2004.
- 4 SOUZA, C.R.L.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 226–228, 2005.
- 5 KERKEZ, D. V.; TOMAŠEVIĆ, D.D.; et al. Three different clay-supported nanoscale zero-valent iron materials for industrial azo dye degradation: A comparative study. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 5, p. 2451–2461, 2014.
- 6 SOMAYAJULA, A.; ASAITHAMBI, P.; et al. Ultrasonics Sonochemistry Sonoelectrochemical oxidation for decolorization of Reactive Red 195. **Ultrasonics - Sonochemistry**, v. 19, n. 4, p. 803–811, 2012.
- 7 BARRETO-RODRIGUES, M.; SILVEIRA, J.; et al. Synthesis , characterization and application of nanoscale zero-valent iron in the degradation of the azo dye Disperse Red 1. **Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 628–634, 2017.
- 8 AMBIKA, S.; DEVASENA, M.; et al. Assessment of meso scale zero valent iron catalyzed Fenton reaction in continuous-flow porous media for sustainable groundwater remediation. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, n. October 2017, p. 264–272, 2018.
- 9 CHIOU, M.-S.; HO, P.-Y.; ET al. Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. **Dyes and Pigments**, v. 60, n. 1, p. 69–84, 2004.
- 10 TÜRGAY, O.; ERSÖZ, G.; et al. The treatment of azo dyes found in textile industry wastewater by anaerobic biological method and chemical oxidation. **Separation and Purification Technology**, v. 79, n. 1, p. 26–33, 2011.

- 11 MARÍN, S.L.A. **Remoção dos corantes têxteis C.I. Reactive Blue 203 e C.I. Reactive Red 195 mediante o uso de bagaço de maçã como adsorvente.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2015.
- 12 ROSA, J.M.; OLIVEIRA, P.A.; et al. **Comparação Entre O Tratamento Biológico E Foto- Químico Do Efluente Da Indústria De Produção Têxtil.** In: Encontro Nacional De Engenharia De Produção, 29, Salvador, 2009.
- 13 GHOREISHI, S.M.; HAGHIGHI, R. Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent. **Chemical Engineering Journal**, v. 95, n. 1, p. 163–169, 2003.
- 14 MAHMOUD, M.E.; NABIL, G.M.; et al. Kinetics, isotherm, and thermodynamic studies of the adsorption of reactive red 195 A dye from water by modified Switchgrass Biochar adsorbent. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, xxx, xxx, xxx, 2015.
- 15 NGAH, W.S.W.; GHANI, S.A.; et al. Adsorption behaviour of Fe(II) and Fe(III) ions in aqueous solution on chitosan and cross-linked chitosan beads. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 4, p. 443–450, 2005.
- 16 DANTAS, M.J.L.; FIDÉLES, T.B.; et al. Obtenção e caracterização de esferas de quitosana / hidroxiapatita gerada in situ. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, n. 1, p. 18–24, 2016.
- 17 RAVI KUMAR, M.N.V. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive and Functional Polymers**, v. 46, n. 1, p. 1–27, 2000.
- 18 CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 9, p. 1061–1085, 2006.
- 19 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) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.
- 20 NOGUEIRA, E.; TORRES, A.; et al. Caracterização das esferas de quitosana. In: Congresso Brasileiro de Química, 53, Rio de Janeiro, p. 20–21, 2018.
- 21 RAMASUBRAMANIAM, S.; GOVINDARAJAN, C.; et al. Removal of cadmium (II) ions from aqueous solution using chitosan/starch polymer blend. **Composite Interfaces**, v. 21, n. 2, p. 95–109, 2014.

22 WAN NGAH, W.S.; ENDUD, C.S.; et al. Removal of copper(II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. **Reactive and Functional Polymers**, v. 50, n. 2, p. 181–190, 2002.

23 RORRER, G.L.; HSIEN, T.-Y.; et al. Synthesis of porous-magnetic chitosan beads for removal of cadmium ions from waste water. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 32, n. 1984, p. 2170–2178, 1993.

24 COSTA, E.S.; MANSUR, H.S. Preparação e caracterização de blendas de quitosana/poli(álcool vinílico) reticuladas quimicamente com glutaraldeído para aplicação em engenharia de tecido. **Química Nova**, v. 31, n. 6, 2008.

25 BEPPU, M.M.; ARRUDA, E.J.; et al. Síntese e caracterização de estruturas densas e porosas de quitosana. **Polímeros**, v. 9, n. 4, p. 163–169, 1999.

26 ZHANG, R.; YUAN, D.X.; et al. Kinetics and products of ozonation of C.I. Reactive Red 195 in a semi-batch reactor. **Chinese Chemical Letters**, v. 26, n. 1, p. 93–99, 2014.

27 FARABEGOLI, G.; CHIAVOLA, A.; et al. Decolorization of Reactive Red 195 by a mixed culture in an alternating anaerobic-aerobic Sequencing Batch Reactor. **Biochemical Engineering Journal**, v. 52, n. 2–3, p. 220–226, 2010.

28 KHAN, Z.; JAIN, K.; et al. Microaerophilic degradation of sulphonated azo dye - Reactive Red 195 by bacterial consortium AR1 through co-metabolism. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 94, p. 167–175, 2014.

29 KUMAR, R.; SINHA, A.; et al. Effective scrap iron particles (SIP) pre-treatment for complete mineralization of benzidine based azo dye effluent. **Arabian Journal of Chemistry**, xxx, xxx, xxx, 2017.

30 YUE, W.E.N. et.al. Effects of adsorption interferents on removal of Reactive Red 195 dye in waste water by chitosan. **Journal of Environmental Sciences**. v. 7, n. 5, p. 766–769, 2005.

31 BOSE, P.; GLAZE, W.H.; et al. Degradation of RDX by various advanced oxidation processes: II. Organic by-products. **Water Research**, v. 32, n. 4, p. 1005–1018, 1998.

32 LUCK, F.; DJAFER, M.; et al. Destruction of pollutants in industrial rinse waters by advanced oxidation processes. **Water Science and Technology**, v. 35, n. 4, p. 287–292, 1997.

- 33 ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 51–59, 1999.
- 34 PERNG, Y.-S.; BUI, H.-M. Decolorization of Reactive Red 195 solution by electrocoagulation process. **Journal of Vietnamese Environment**, v. 5, n. 1, p. 22–26, 2014.
- 35 ZHANG, H.; ZHANG, J.; et al. Degradation of C.I. Acid Orange 7 by the advanced Fenton process in combination with ultrasonic irradiation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 16, n. 3, p. 325–330, 2009.
- 36 SALVADOR, T.; MARCOLINO, L.H.; et al. Degradação de corantes têxteis e remediação de resíduos de tingimento por processos fenton, foto-fenton e eletro-fenton. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 932–938, 2012.
- 37 ALI, M.E.M.; GAD-ALLAH, T.A.; et al. Heterogeneous Fenton process using steel industry wastes for methyl orange degradation. **Applied Water Science**, v. 3, n. 1, p. 263–270, 2013.
- 38 FU, F.; WANG, Q.; et al. Effective degradation of C.I. Acid Red 73 by advanced Fenton process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n. 1–3, p. 17–22, 2010.
- 39 CHAKINALA, A.G.; GOGATE, P.R.; et al. Treatment of industrial wastewater effluents using hydrodynamic cavitation and the advanced Fenton process. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 15, n. 1, p. 49–54, 2008..
- 40 HOLLER, F.J.; SKOOG, D.A.; et al. **Princípios de Análise Instrumental**. 2009.
- 41 URAGAMI, T.; TOKURA, S. Material science of chitin and chitosan. **Kodansha**, 2006.
- 42 SANTOS, J.E. DOS; SOARES, J. da P.; et al. Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens. **Polímeros**, v. 13, n. 4, p. 242–249, 2003.
- 43 JIRASRIPONGPUN, K.; NASANIT, R.; et al. Decolorization and degradation of CI Reactive Red 195 by *Enterobacter* sp. **Thammasat Int J Sci Technol**, v. 12, n. 6, p. 6–11, 2007.
- 44 CRANE, R.A.; SCOTT, T.B. Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology. **Journal of Hazardous Materials**, v. 211–212, p. 112–125, 2012.