

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE

UNICENTRO-PR

**MODIFICAÇÃO DA FIBRA DE ALGODÃO COM ÍONS FÉRRICOS
E SUA APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DE CORANTE PRETO
REATIVO 5 (RB 5)**

DISSERTAÇÃO

TAMARA MARIA DE ANDRADE

GUARAPUAVA-PR

2014

TAMARA MARIA DE ANDRADE

**MODIFICAÇÃO DA FIBRA DE ALGODÃO COM ÍONS FÉRRICOS E SUA
APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DE CORANTE PRETO REATIVO 5 (RB 5)**

Dissertação apresentada á Universidade Estadual do Centro-Oeste como requisito do Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química Aplicada, para obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara

Orientador

Prof. Dr. Fauze Jacó Anaissi

Co-Orientador

GUARAPUAVA-PR

2014

A553m Andrade, Tamara Maria de
Modificação da fibra de algodão com íons férricos e sua aplicação na
degradação de corante preto reativo 5 (RB 5) / Tamara Maria de Andrade. –
– Guarapuava, 2014
xvii, 67 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste,
Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em
Química Aplicada, 2014

Orientador: Sérgio Toshio Fujiwara
Co-orientador: Fauze Jacó Anaissi
Banca examinadora: Sandro Xavier de Campos, Eryza Guimarães de
Castro

Bibliografia

1. Química aplicada. 2. Fibra de algodão. 3. Corante preto reativo 5. I.
Título. II. Programa de Pós-Graduação em Química.

CDD 542

Dedico os méritos da realização e o título obtido desse trabalho, a Deus, aos meus pais, Tere e Aldoir, aos meus irmãos Thiago e Alcione, e ao meu namorado Ricardo. Amo todos vocês.

“O único lugar onde o sucesso vem antes do trabalho é no dicionário”.

Albert Einstein

Agradecimentos

Primeiramente agradeço A Deus, por me iluminar e proteger em todos os momentos da minha vida. Por me permitir chegar até aqui.

A minha família que eternamente amarei minha mãe Tere, meu pai Aldoir e meus irmãos Thiago e Alcione, por me apoiarem sempre, em todos os momentos sejam eles felizes ou não. Por me proporcionarem tantas oportunidades. Pela dedicação, amor, compreensão e pelas palavras de apoio nos momentos difíceis. Muito obrigada.

Ao meu lindo e amado namorado Ricardo, por me apoiar e incentivar todos os dias. Pelo amor, carinho e atenção que dedica a mim. Te amo.

Ao orientador Prof.º Dr. Sérgio Toshio Fujiwara, pelos longos anos de orientação, desde a graduação. Por proporcionar a realização dessa pesquisa e a conquista do título de mestre.

Ao co-orientador prof. Dr. Fauze Jacó Anaissi, pela ajuda, apoio e preocupação com o andamento do trabalho, pelas sugestões construtivas a este trabalho e pela disponibilização de um ambiente de trabalho.

A Prof. Dr.^a Eryza Guimarães de Castro, a Prof. Dr.^a Maria de Lurdes Felsner e ao Prof. Dr. Carlos Alberto Policiano, pelas participações em bancas de exame de qualificação, pelas contribuições e recomendações de aperfeiçoamento deste trabalho.

Aos colegas do LabMat, Andreia, Andressa, Cícero, Cristiane, Filipe, Janaina, Juan, Marcelo, Marins, Karine e Prof. Dr. Rafael. Em especial as minhas amigas Priscila Sabino e Mariane Dalpasquale por proporcionarem momentos de discussões científicas e momentos de descontração.

A CAPES, pelo auxílio financeiro através da bolsa de estudos.

A UNICENTRO, pela infra-estrutura cedida.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Sumário

LISTA DE ABREVIATURAS.....	iv
LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1. OBJETIVOS GERAIS	4
2.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1. RECURSOS HÍDRICOS	5
3.2. INDÚSTRIA TÊXTIL	5
3.3. CORANTES E SEUS IMPACTOS AO MEIO AMBIENTE.....	7
3.3.1. AS CORES.....	7
3.3.2. GRUPOS CROMÓFOROS E AUXOCROMOS.....	8
3.3.3. CLASSIFICAÇÃO DOS CORANTES.....	9
3.4. MÉTODOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO PARA EFLUENTES INDUSTRIAIS.....	13
3.5. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA'S).....	14
3.5.1. PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO – H ₂ O ₂	16
3.5.2. PROCESSO - H ₂ O ₂ /UV.....	17
3.5.3. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	18
3.5.4. PROCESSO FENTON (H ₂ O ₂ / Fe ²⁺) e FOTO-FENTON – (H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV)	19
3.6. FIBRA DE ALGODÃO	20
3.7. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	23
3.7.1. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM CHAMA (FAAS).....	23
3.7.2. ESPECTROSCOPIA NO UV-VIS:.....	24
3.7.3. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR):.....	25
3.7.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS):.....	25

3.7.5. TERMOGRAVIMETRIA – ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (TG/DTA):	26
4. PARTE EXPERIMENTAL	27
4.1. MATERIAIS E REAGENTES	27
4.2. METODOLOGIAS	27
4.2.1. ATIVAÇÃO DA FIBRA DE ALGODÃO	27
4.2.2. MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA SUPERFÍCIE DA FIBRA DE ALGODÃO	28
4.3. TÉCNICAS E EQUIPAMENTOS PARA CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL	28
4.3.1. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM CHAMA (FAAS)	28
4.3.2. ESPECTROSCOPIA NO UV-Vis – SÓLIDO	28
4.3.3. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)	29
4.3.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)	29
4.3.5. TERMOGRAVIMETRIA – ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (TG/DTA)	29
4.4. ESTUDO DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE RB5	29
4.4.1 ESTUDO DE OTIMIZAÇÃO DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS	30
4.4.2 REATOR FOTOQUÍMICO	31
4.4.3 PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO RESIDUAL	32
4.4.4. LIXIVIAÇÃO DE FERRO	33
4.4.5. MONITORAMENTO ESPECTROSCÓPICO DO CORANTE PRETO REATIVO 5 POR PROCESSO FOTO-FENTON	33
4.4.6. ESTUDO DE REUTILIZAÇÃO DO MATERIAL FAM	34
4.4.7. MONITORAMENTO ESPECTROSCÓPICO DO CORANTE PRETO REATIVO 5 POR PROCESSO H ₂ O ₂ / UV	34
4.5. TESTE DE ADSORÇÃO	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
5.1. APRESENTAÇÃO DOS MATERIAIS	35
5.2. QUANTIFICAÇÃO DE FERRO – ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM CHAMA (FAAS)	36
5.3. ESPECTROSCOPIA NO UV-Vis - SÓLIDO	37
5.4. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)	38
5.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)	40

5.6. TERMOGRAVIMETRIA – ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (TG/DTA).....	41
6. PROCESSO FOTO-FENTON	43
6.1. ESTUDO DE OTIMIZAÇÃO DAS VARIÁVEIS OPERACIONÁIS	43
6.2. MONITORAMENTO ESPECTROSCÓPICO DO CORANTE PRETO REATIVO 5 POR PROCESSO FOTO-FENTON.....	47
6.3. ESTUDO DE REUTILIZAÇÃO DO MATERIAL FAM COM AVALIAÇÃO DE H ₂ O ₂ RESIDUAL E FERRO LIXIVIADO	50
6.4. MONITORAMENTO ESPECTROSCÓPICO DO CORANTE PRETO REATIVO 5 POR PROCESSO H ₂ O ₂ / UV.....	54
7. TESTE DE ADSORÇÃO	55
8. CONCLUSÕES	56
9.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57

LISTA DE ABREVIATURAS

BC: Banda de Condução

BV: Banda de Valência

ECS: Eletrodo de Calomelano Saturado

EDS: Espectroscopia de Energia Dispersiva

ETAD: Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry

FAA: Fibra de Algodão Ativada

FAAS: Espectrometria de Absorção Atômica em Chama

FAB: Fibra de Algodão Branca

FAM: Fibra de Algodão Modificada

FTIR: Infravermelho com Transformada de Fourier

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

POA's: Processos Oxidativos Avançados

RB5: Reactive Black 5

TG/DTA: Análise Térmica Simultânea

UV-Vis: Ultravioleta – Visível

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- I Corante vermelho congo. Fonte: [37]	9
Figura 2- Estrutura molecular corante ácido violeta. Fonte [37].....	10
Figura 3- (VIII) Corante fluoreste. Fonte: [35]	11
Figura 4- Estrutura química do corante preto reativo 5.....	12
Figura 5 - Número de publicações por ano indexados na base de dados da Ciência do Finder Scholar recuperado usando a palavra-chave “processos oxidativos avançados”. Fonte: [54].....	16
Figura 6- Representação esquemática de uma região de "bandgap" de um semicondutor. BV: banda de valência; BC: banda de condução.....	18
Figura 7 - Estrutura da celulose. Fonte: [68].....	21
Figura 8 - Estrutura Da Celulose Mostrando Ligações De Hidrogênio A) Intramolecular; e B) Intermolecular. Fonte: [69]	22
Figura 9. Estrutura do corante preto reativo 5 (RB5)	30
Figura 10 - Representação Esquemática Do Reator Fotoquímico. Fonte: [29].....	31
Figura 11 - Fluxograma representativo do estudo de degradação através do processo foto-Fenton	32
Figura 12 - Imagem fotográfica dos materiais.....	35
Figura 13 - Espectro eletrônico do FAB e FAM	37
Figura 14 - FTIR Espectros de FAB, FAA e FAM, a) 3990 – 405 cm ⁻¹ ; b) 1200 – 405 cm ⁻¹	38
Figura 15 - FTIR Espectros de FAM e fam após quatro reusos, a) 3990 – 405 cm ⁻¹ ; b) 1200 – 405 cm ⁻¹	39
Figura 16 - Imagens De MEV De FAB e FAM e Seus Respectivos EDS.....	40
Figura 17 - Curvas TG/DTG – DTA para a) FAB, b) FAA 3 c) FAM.....	42
Figura 18 - Imagens de a) MEV e b) EDS do material FAM residual após análise TG/DTA.	43
Figura 19 - Gráfico dos efeitos principais: (a) pH; (B) concentração de H ₂ O ₂ (mg/L) e (c) massa de material FAM (g).....	45
Figura 20 - Interpretação geométrica dos experimentos em ph 2.....	47
Figura 21 - Monitoramento espectroscópico da degradação do corante RB5	48

Figura 22 – Comparação entre a remoção de cor (595 nm) e degradação do fragmento aromático (310 nm) da solução de corante rb5 por meio da oxidação por processo foto-Fenton.....	49
Figura 23 - Espectro de absorvância do peróxido de hidrogênio. Fonte: [94].....	50
Figura 24 - Espectros de monitoramento da degradação do Corante rb5: a) 1º uso; b) 2º reuso; c) 3º reuso 3; d) 4º reuso do material FAM	51
Figura 25 - Lixiviação do ferro para o meio reacional durante a degradação do corante RB5 No: A) 1º uso; B) 2º reuso; C) 3º reuso 3; D) 4º reuso do material FAM.....	52
Figura 26 - Gráfico de acompanhamento da eficiência do material fam em seus 4 reusos.	53
Figura 27 - Monitoramento espectroscópico da degradação do corante preto reativo 5 por H ₂ O ₂ / uv.....	54
Figura 28 - Monitoramento espectroscópico da adsorção dos materiais desenvolvidos. ..	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- alguns exemplos de produtos químicos auxiliares utilizados no tingimento.	6
Tabela 2- Cores do espectro visível.....	7
Tabela 3- Exemplo de grupos cromóforos.	8
Tabela 4 - Processos de remoção de RB5 e seus respectivos pesquisadores.	13
Tabela 5 - Composição química da fibra de algodão.....	21
Tabela 6. Identificação dos materiais.....	28
Tabela 7. Planejamento fatorial 2 ³ para otimização das condições de degradação do corante preto reativo (RB5) por foto-Fenton.	30
Tabela 8. Quantificação de ferro no material FAM	36
Tabela 9 – Resultados do planejamento fatorial 2 ³ para degradação do corante preto reativo 5.....	44
Tabela 10 - Efeitos calculados para o planejamento fatorial e seus erros padrão.	46
Tabela 11 - Resultados de porcentagem degradação obtidos para cada reuso do material FAM	51
Tabela 12 - Valores residuais de H ₂ O ₂ ao final do processo de degradação.	53

RESUMO

Um novo material obtido através da imobilização dos íons férricos na superfície da fibra de algodão denominado FAM foi desenvolvido como uma alternativa promissora para atuar como suporte catalítico de íons férricos para aplicação em processos de degradação foto-Fenton. Através das análises de espectroscopia na região do infravermelho, espectrometria de absorção atômica em chama, microscopia eletrônica de varredura e análises térmicas, verificou-se que a imobilização dos íons férricos na fibra foi efetiva sem a destruição da superfície da fibra. A fim de elucidar a potencialidade do material como catalisador da degradação de corantes por processo foto-fenton e estabelecer as condições otimizadas foi executado um planejamento fatorial para investigar a influência do pH da solução de corante, a massa do material modificado e a concentração de H_2O_2 . Valores com pH ácido, massa de material e concentração de H_2O_2 elevados, apresentaram bons resultados. Sendo destacado para estudo em maior escala o experimento 07 (pH 2, 70 mg L^{-1} de H_2O_2 e 1,5 g de FAM), o qual resultou em 93% de eficiência na degradação do corante, mostrando que o material possui potencial para tal finalidade.

ABSTRACT

A new material obtained by immobilising the ferric ions on the surface of cotton fiber was called FAM developed as a promising alternative to act as a catalytic support of ferric ions for use in photo-Fenton degradation . According to analyzes of infrared spectroscopy spectrometry, flame atomic absorption, scanning electron microscopy and thermal analysis, immobilization of ferric ions in the fiber was effective without destroying the surface of the fiber. To elucidate the potential of the material as a catalyst for degradation of dyes by photo - Fenton process and establish the optimized conditions, a factorial design was performed investigating the pH of the dye solution, the mass of the modified material and the concentration of H_2O_2 . Acid pH values, quantity of material and high concentration of H_2O_2 , showed good results . Being assigned to the study on a larger scale experiment 07 (pH 2 , 70 mg L^{-1} of H_2O_2 and 1,5 g of FAM), which resulted in a 93 % efficiency in dye degradation, showing that the material has the potential to this purpose

1. INTRODUÇÃO

A crescente comercialização de produtos têxteis está diretamente ligada ao alto consumo de água e produtos químicos, gerando assim, elevadas quantidades de águas residuais. Na maioria das vezes, essas águas residuais, conhecidas também como efluentes têxteis são caracterizados pela presença de baixas concentrações de metais, elevada alcalinidade, demanda biológica de oxigênio, demanda química de oxigênio, óleos sulfonados, sólidos suspensos, e cor intensa em função da presença de corantes [1-3], além de causar efeitos mutagênicos nos seres humanos [4-5] e problemas para a vida aquática [6].

A origem sintética e a complexidade dos corantes são dois fatores que influenciam fortemente o tratamento dos efluentes têxteis, especialmente os corantes do tipo azo, os quais são amplamente usados atualmente em função de sua cor estável e por reagir favoravelmente com a fibra. Essa família de corantes (azo) caracteriza-se por apresentar um ou mais grupos azo (-N=N-), que são os grupos cromóforos, responsáveis pela cor [7-10]. Para este estudo foi selecionado o corante Preto Reativo 5 (RB5) como um representante dos corantes azo presentes nos efluentes industriais, devido ao seu elevado uso industrial.

Os Processos Oxidativos Avançados (POA's) surgem como uma alternativa de tratamento dos efluentes, em decorrência da alta resistência dos poluentes (compostos orgânicos e inorgânicos) a tratamentos convencionais químicos e biológicos [11-12]. Os POA's consistem na geração de radical hidroxila, os quais são espécies altamente oxidantes geradas no meio reacional capazes de mineralizar a maior parte dos compostos orgânicos. Dentre todas as técnicas POA, as mais estudadas recentemente são a fotodecomposição do peróxido (H_2O_2/UV) [13], fotólise do ozônio (O_3/UV) [14], fotocatalise heterogênea (semicondutor/ UV) [15], reação de Fenton e Foto-Fenton ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$) [16-17].

A reação Fenton (Reação 1) é um processo de oxidação catalítica homogênea, obtido a partir da adição de peróxido de hidrogênio e íons férricos no meio contendo o poluente orgânico [18].



Quando a reação fenton é associada à radiação ultravioleta (UV), é denominada então como foto-fenton. Por ter a ação da radiação UV, este processo tem sua eficiência

melhorada significativamente. Este comportamento ocorre principalmente devido a redução fotoquímica do Fe (III) a Fe (II) (Reação 2), gerando assim mais radicais hidroxila [19].



Nesse sentido, o uso da fibra de algodão como suporte para o catalisador (Fe^{3+}) imobilizado, é uma alternativa visto que, a celulose é um dos mais abundantes e renováveis biopolímeros na natureza. Uma vez que esse material apresenta-se em pequenas fibras de celulose muito puras, e com alta capacidade de fixação a imobilização dos íons férricos se torna possível [20].

Em função da legislação (CONAMA nº 430) [21] que impõem limite máximo de 15 mg.L^{-1} de ferro no efluente tratado e da necessidade cada vez maior da ação de reutilizar materiais, no caso da reação fenton e foto-fenton, o metal ferro, é que muitos pesquisadores vem propondo o desenvolvimento de catalisador heterogêneo [22].

As técnicas de caracterização são utilizadas tanto para controlar esse limite de 15 mg.L^{-1} de ferro no efluente tratado, quanto para caracterizar o material onde o catalisador íon férrico foi imobilizado. Dispõe como técnicas no geral então:

- *Espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS)*: Esta é classificada como um método instrumental de análise química direcionada especificamente para análise elementar quantitativa [23 – 24].

- *Espectroscopia no UV-Vis*: É largamente utilizada para a determinação quantitativa de um grande número de espécies inorgânicas, orgânicas e biológicas [23].

- *Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)*: Fornece evidências sobre a presença dos diferentes grupos funcionais na estrutura orgânica devido à interação das moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética em um processo de vibrações molecular [23 – 24].

- *Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)*: É por intermédio da microscopia eletrônica de varredura que é possível a observação de amostras sólidas com um aumento de centenas de milhões de vezes

(alta ampliação e resolução). A imagem obtida é de caráter virtual, pois o que se obtém é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons. [23 – 24].

○ *Termogravimetria – Análise térmica diferencial (TG/DTA)*: Denominam-se métodos térmicos de análise as técnicas em que as variações de propriedades físicas ou químicas de uma substância são medidas em função da temperatura. Os métodos que envolvem mudanças no peso ou na energia se enquadram nesta definição [23 – 24].

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVOS GERAIS

Imobilizar os íons férricos na superfície da fibra e verificar a eficiência do material modificado na degradação do corante preto reativo 5 (RB5).

2.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Imobilizar os íons férricos na superfície de algodão.
- Caracterização morfológica e espectroscópica do material obtido, por meio das seguintes técnicas:
 - Espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS)
 - Espectroscopia no UV-Vis
 - Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)
 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)
 - Termogravimetria – Análise térmica diferencial (TG/DTA)
- Desenvolvimento do planejamento fatorial, para otimização das variáveis operacionais (pH, massa do material modificado e concentração de peróxido de hidrogênio) para aplicação do material desenvolvido como catalisador na degradação do corante Preto Reativo 5 (RB5).
- Avaliar a estabilidade do material após sucessivos estudos de degradação, levando-se em consideração o efeito de lixiviação do ferro para fase líquida e o consumo de peróxido residual.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. RECURSOS HÍDRICOS

Dos 1.386 milhões de Km³ de água encontrados em todo o planeta, 97,5% é considerado como imprópria para consumo (massa líquida dos oceanos, mares e lagos salgados). Os 2,5 % restante corresponde às águas doces, contudo 90 % desse valor estão localizados nos mananciais subterrâneos, e o restante localizado na superfície [25-26].

Segundo TOLEDO (2004) [25] o consumo de todo esse recurso hídrico próprio para uso está dividido entre a agricultura (70%), setor industrial (22%) e uso doméstico (8%), sendo que até 2025 as indústrias serão responsáveis por 24% do consumo mundial de água.

Em específico a indústria têxtil tem o consumo aproximadamente de 15% da água, sendo considerado um setor de contaminação médio em sua totalidade, em função da etapa de tinturaria e acabamento [25-26].

3.2. INDÚSTRIA TÊXTIL

Desempenhando um importante papel na economia mundial, a indústria têxtil têm gerado elevados números de efluentes caracterizados pela presença de grandes quantidades de compostos orgânicos e variados produtos químicos (Tabela 1). Esses podem causar sérios danos quando não removidos e tratados adequadamente antes de serem lançados em água naturais [27].

De todo o processo da indústria têxtil, o gerador de efluentes é a etapa de beneficiamento do substrato têxtil, sendo que o tingimento e a lavagem são os maiores consumidores de água e conseqüentemente geradores de grandes volumes de resíduos. Isso porque nessas etapas, banhos correntes são aplicados com a finalidade de eliminar o excesso de corante original e não fixado a fibra. Nessa etapa estima-se que 20% da carga do corante são perdidos, conferindo ao efluente uma cor intensa, criando esteticamente e ambientalmente um problema [27-29].

Tabela 1- alguns exemplos de produtos químicos auxiliares utilizados no tingimento.

DESCRIÇÃO	COMPOSIÇÃO	FUNÇÃO
Sais	Cloreto de sódio Sulfato de sódio	Retardante: Aumenta a força iônica do meio, facilitando a montagem do corante e diminui a quantidade de corante perdido durante o tingimento.
Ácido	Acético e sulfúrico	Controle de pH: para que ocorra a reação fibra/corante.
Base	Hidróxido de sódio Carbonato de sódio	Controle de pH: para que ocorra a reação fibra/corante.
Sequestrantes	EDTA	Sequestrante. Evita que altos teores de metais na água precipitem os corantes ou manchem os tecidos.
Dispersantes e Surfactantes	Aniônico, catiônico e não aniônico	Amaciante, dispersante de corante. Usados para dispersar corantes não solúvel em água.
Agentes Oxidantes	Peróxido de nitrogênio Nitrito de sódio	Insolubilizante de Corante. Fazem com que o corante solubilizado se torne novamente insolúvel por oxidação.
Agentes Redutores	Hidrossulfito de sódio Sulfeto de sódio	Remoção de corantes não reagidos. Eliminam os corantes não fixados às fibra através da solubilização destes, evitando a formação de manchas por lavagem.
“carries”	Organoclorados	Facilitam o transporte do corante á fibra, aumentando a absorção por inchamento.

Fonte: [30 - 31]

3.3. CORANTES E SEUS IMPACTOS AO MEIO AMBIENTE

Desde o principio da civilização, o homem vem tentando reproduzir e aperfeiçoar as cores que tem observado na natureza. Para tal objetivo, conseguiu desenvolver métodos de isolamento de corantes e pigmentos de fontes naturais, principalmente fonte animal e vegetal.

Desde os últimos 100 anos a disponibilidade comercial de corantes é enorme, chegando a milhões. Deste número, cerca de 10.000 são produzidos em escala industrial, contudo estima-se que atualmente 2.000 tipos de corantes estão disponíveis para a indústria têxtil. Diferentes corantes com diferentes características são necessários em função de cada tipo de fibra a ser colorida [32].

3.3.1. AS CORES

A radiação eletromagnética, pode ser observada sob diferentes formas, ou seja, em diferentes faixas espectrais: visível, infravermelho, ultravioleta, ondas rádio, etc. As ondas vão desde muito longas (baixas frequências), que são as ondas de rádio, passando pelas ondas infravermelhas e de luz visível até chegar a comprimentos muito curtos (frequências muito altas) como os raios gama e raios X [33].

A luz visível corresponde à região do espectro eletromagnético que é percebida pelos olhos humanos e cujo comprimento de onda varia entre 380 e 750 nm. Cada cor corresponde a uma parcela dessa faixa de comprimento de onda (Tabela 2). Assim, a cor de um material é definida pelas médias das frequências dos pacotes de onda que as suas moléculas constituintes refletem. Um material apresentará determinada cor se este não absorver justamente os raios correspondentes à frequência daquela cor em questão. De forma geral, um material é vermelho se absorve preferencialmente todas as frequências luminosas fora da faixa do vermelho [33-34].

Tabela 2- Cores do espectro visível.

COR	COMPRIMENTO DE ONDA (nm)	FREQUÊNCIA (THz)
Violeta	~380 - 440	~790 - 680
Azul	~440 - 485	~680 - 620
Ciano	~485 - 500	~620 - 600
Verde	~500 - 565	~600 - 530
Amarelo	~565 - 590	~530 - 510
Laranja	~590 - 625	~510 - 480
Vermelho	~625 - 740	~480 - 405

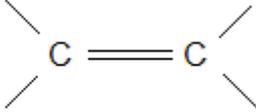
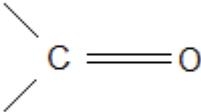
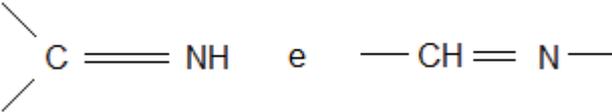
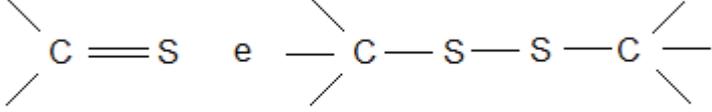
Fonte: [34]

3.3.2. GRUPOS CROMÓFOROS E AUXOCROMOS

A capacidade dos corantes de absorver luz visível seletivamente ocorre devido a presença de grupos cromóforos, fato que justifica a cor dos corantes. Sendo que essa cor pode ser intensificada ou modificada pela presença de grupos auxocromos [35].

É na parte cromógena (corpo aromático) do corante, que está localizado o grupo cromóforo, um radical químico como os apresentados na Tabela 3.

Tabela 3- Exemplo de grupos cromóforos.

GRUPOS CROMÓFOROS	
Nitroso	$-\text{NO}$ ou $(=\text{N}-\text{OH})$
Nitro	$-\text{NO}_2$ ou $(=\text{NO}.\text{OH})$
Azo	$-\text{N}=\text{N}-$
Etileno	
Carbonila	
Carbonylo-nitrogênio	
Enxofre	

A capacidade de conferir cor aos cromógenos é dada ao deslocamento de bandas de absorção no espectro visível ou ao aparecimento destas bandas. Por apresentarem capacidade de redução, a cor pode desaparecer quando ocorre a remoção do elétron de ressonância. Nestes casos, os grupos cromógenos podem não ter afinidades químicas suficientes para fazer a cor aderir às fibras têxteis, para isso usa grupos auxiliares, ou auxocromos (em geral formadores de sal) como o: $-\text{NH}_2$, o $-\text{OH}$, e os seus derivados, ou os radicais solubilizantes, como o $-\text{COOH}$ ou $-\text{SO}_3\text{H}$ [36].

3.3.3. CLASSIFICAÇÃO DOS CORANTES

Os corantes podem ser classificados de acordo com a finalidade ou natureza química, ou ainda de acordo com a forma de fixação da molécula do corante na fibra. Essa fixação pode envolver basicamente 4 tipos de interações: ligações iônicas, de hidrogênio, de Van Der Waals e covalentes [37].

Quando classificados de acordo com a forma de fixação, eles podem ser reativos, diretos, azoicos, aniônicos (ácidos e básicos), a cuba, de enxofre, dispersivos, pré-metalizados e branqueadores [37-39].

Corantes Diretos: Usados para tingir fibras de celulose, tais como algodão e viscose por meio de interações de Van der Waals, são compostos solúveis em água e de relativa facilidade de aplicação. Esses corantes conferem cores escuras e brilhantes, contudo a resistência à lavagem é limitada fazendo-se necessário o uso de fixadores químicos, tais como banho aquoso com um eletrólito que aumente a força iônica do meio, e conseqüentemente a afinidade pela fibra [40-41].

Esta classe de corantes é constituída principalmente por corantes contendo mais de um grupo azo (diazó, triazo e etc). . Na Figura 1, exemplo de um corante direto.

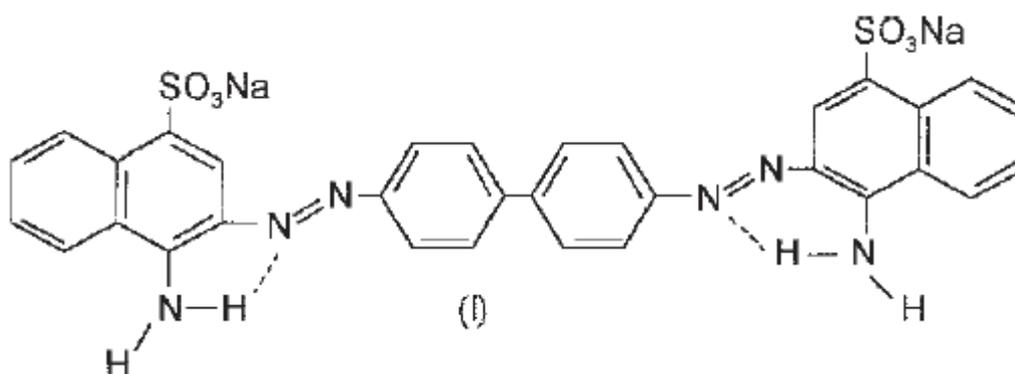


Figura 1- I Corante vermelho congo. Fonte: [37]

Corantes Azóicos: Essa classe de corante é obtida de forma sintética diretamente sob as fibras no momento do tingimento. O processo ocorre por meio da impregnação da fibra com um composto solúvel em água (agente de acoplamento - naftaleno) que apresenta alta afinidade por celulose, seguindo então pela adição de um sal diazônio (RN_2^+), este ao reagir com o agente de acoplamento, produzindo então o corante insolúvel em água. Esse método permite um tingimento com alto padrão de fixação, alta resistência à luz e a lavagem [37].

Os corantes azoicos correspondem de 60 a 70% de todos os corantes produzidos no mundo. Quase sempre apresentam os grupos azo ligados a dois sistemas aromáticos.

Por permitir uma troca de substituintes (auxocromos) ligados aos anéis aromáticos, proporciona uma ampla variedade de tons [42].

Corantes Básicos: São, na sua maioria, derivados amino ou aminossustituídos, frequentemente da classe dos triarilmetanos ou dos xantenos. Apresentam aplicação principal em fibras sintéticas como acrílico, conferindo cor brilhante e boa resistência, além de elevado número de cores [37].

Corantes Ácidos: São usados para tingir fibras sintéticas e naturais (animais) de poliamida, em soluções ácidas. O termo corante ácido corresponde a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Os corantes ácidos (Figura 2) caracterizam-se por substâncias com estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona, nitro e nitroso, que fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação [37].

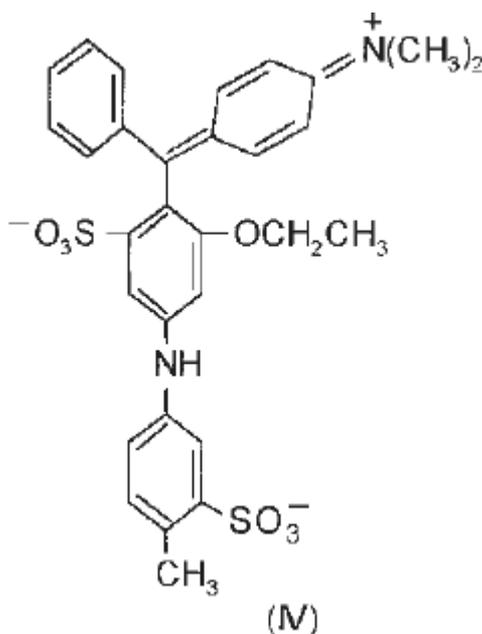


Figura 2- Estrutura molecular corante ácido violeta. Fonte [37]

Corantes a Cuba: São aplicados praticamente insolúveis em água, porém durante o processo de tintura eles são reduzidos com ditionito, em solução alcalina, transformando-se em um composto solúvel (forma leuco). Posteriormente, a oxidação pelo ar, peróxido de hidrogênio, etc., regenera a forma original do corante sobre a fibra [37,40].

A maior aplicação deste tipo de corante tem sido a tintura de algodão, conferindo cores preto, verde oliva, azul marinho, marrom, mas por apresentar boas propriedades de fixação, outros materiais também têm sido utilizados. Entretanto, como a produção

química de hidrossulfito de sódio pode causar problemas ecológicos, o custo desta classe de corantes tem sido bastante alto [37,40].

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. Estes compostos têm sido utilizados principalmente na tintura de fibras celulósicas, conferindo cores preta, verde oliva, azul marinho, marrom, apresentando boa fixação. Entretanto, estes corantes usualmente apresentam resíduos altamente tóxicos [37].

Corantes Dispersos: Foram desenvolvidos para tingir especificamente acetato de celulose, nylon, poliéster e poliacrilina. Sua aplicação é feita por meio de suspensões coloidais ou dispersões aquosas sobre a fibra. Apresentam algumas limitações como baixa resistência à lavagem, tendem a sublimar e/ou desaparecer em contato com NO₂ ou ozônio atmosférico [37].

Corantes Pré-Metalizados: Usados principalmente para tingir fibras proteicas e poliamida. Possuem a capacidade de formação de complexos com íons metálicos, devido a presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao grupo cromóforo azo. Como previsto, apresenta a desvantagem ecológica em função de altas concentrações de metal nas águas de rejeito [37].

Corantes Branqueadores: A cor amarela das fibras têxteis em seu estado bruto é reduzida na indústria por meio da oxidação dessa matéria-prima através do uso de alvejantes químicos ou por corantes brancos (Figura 3).

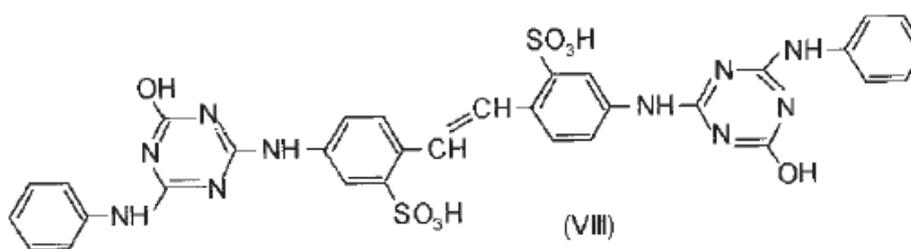


Figura 3- (VIII) Corante fluoreste. Fonte: [35]

Estes corantes branqueadores apresentam grupos carboxílicos, azometino (-N=CH-) ou etilênicos (-CH=CH-) aliados a sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e

anéis aromáticos que proporcionam reflexão por fluorescência na região de 430 a 440 nm quando excitados por luz ultra-violeta [37].

Corantes Reativos: Possuem um grupo eletrofílico (reativo) que permite a formação de ligações com grupos hidroxila das fibras celulósicas e com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas. Os principais corantes reativos contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clortriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos. Apresenta alta solubilidade em água, maior estabilidade da cor no tecido e elevada resistência a lavagem [37].

Os corantes reativos representam 20-30% dos corantes mais utilizados na atualidade. Apresentam baixa fixação em relação a outras classes de corantes, podendo ocorrer perda de até 50% do corante na etapa de fixação, deixando grandes concentrações de corante não-fixado nas águas residuais [35].

Ambientalmente essa classe de corante apresenta baixa biodegradabilidade, o que leva a dificuldades quanto à eliminação por tratamentos convencionais. Na forma não hidrolisada esses resíduos de corante reativo apresentam alta estabilidade hidrolítica em meio neutro, permitindo um tempo de vida de aproximadamente 50 anos em ambientes aquáticos, o que leva a uma grande preocupação quanto aos aspectos ecológicos [35].

- *Corante Preto Reativo 5 (RB5):* Este corante RB5 (Figura 4) é integrante do grupo dos corantes reativos. Apresenta dois grupos cromóforo azo que estão ligados aos grupos, benzeno e naftaleno da molécula do corante, e apresenta ainda como seu grupo reativo, a vinilsufona [43-44]. Em função da sua boa fixação de cor, elevada resistência à luz e lavagem, este corante é amplamente utilizado [43-19].

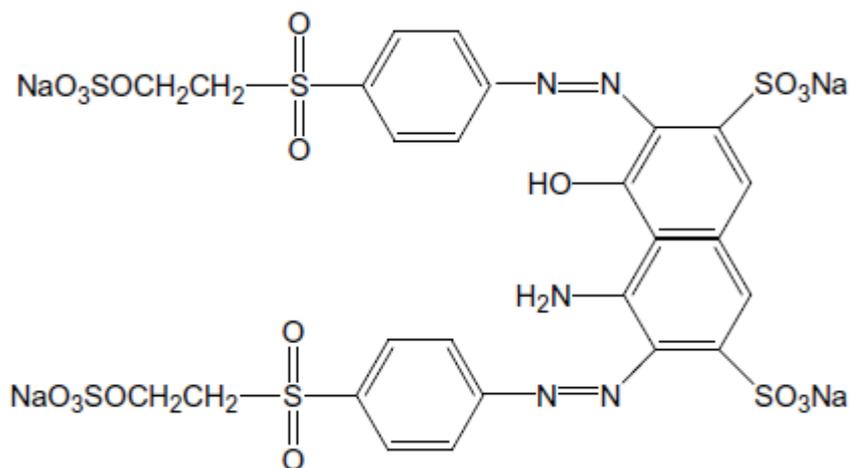


Figura 4- Estrutura química do corante preto reativo 5.

Alguns pesquisadores têm estudado tratamentos para a remoção do corante preto reativo 5 de soluções aquosas, conforme exemplos da Tabela 4:

Tabela 4 - Processos de remoção de RB5 e seus respectivos pesquisadores.

Processo	Autores
Adsorção	[44] Al-Degs <i>et al.</i> ; 2000
Adsorção	[45] Elizalde – Gonzáles <i>et al.</i> ; 2005
Adsorção	[46] Eren e Acar, 2007
Adsorção	[47] Faraji, <i>et al.</i> ; 2010
Fenton e Fenton-Like	[19] Liu, <i>et al.</i> ; 2011
Fenton-Like	[21] Daud e Hameed, 2011

3.4. MÉTODOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO PARA EFLUENTES INDUSTRIAIS

A remoção de corantes dos efluentes é difícil, pois eles são estáveis à luz, ao calor e são biologicamente não degradados. Com isso, a detecção de corantes a olho nu torna-se altamente perceptível, fazendo com que qualquer concentração, até mesmo 1 ppm (1mgL^{-1}), quando lançada em efluentes aquáticos cause mudanças na coloração dos rios [37]. Além disso, pode causar problemas carcinogênico e mutagênicos que corantes sintéticos podem causar aos seres vivos em geral. Contudo, o grau de contaminação leva em consideração o modo e tempo de exposição, ingestão oral, sensibilidade da pele e/ou vias respiratórias [48-49] e obviamente a classe do corante.

Mais de 90% dos 4.000 corantes testados pela associação internacional ETAD (Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry) apresentaram altos valores de toxicidade. As maiores taxas de toxicidade foram encontradas entre corantes diazo, básicos e diretos [2].

Para isso, algumas técnicas de tratamento de efluentes vêm sendo desenvolvidas e/ou melhoradas para que as taxas de toxicidade, remoção da cor, entre outros fatores do efluente, sejam melhoradas. Dentre as técnicas existentes, as frequentemente utilizadas pelas indústrias são as de pré-tratamento, sistemas físico – químico (adsorção, coagulação e/ou precipitação) seguido pelo tratamento de processos biológicos, frequentemente sistemas por lodo ativado [37].

A adsorção é um processo baseado na remoção da espécie de interesse por meio de um sólido denominado adsorvente. Esse sólido pode ser carvão ativado, sílica, resinas de troca iônica, bauxita. Essa técnica é efetiva quando usada principalmente em baixa escala de efluentes, contudo apresenta desvantagens por ser um processo lento e não econômico. Mas, tanto o processo de adsorção quanto os outros processos físico-químico, estão baseados na transferência de fase do poluente, persistindo ainda o problema ambiental [50,26].

Ao contrário dos processos físico-químicos, os processos biológicos, tais como lodo ativado, consistem na agitação dos efluentes na presença de microorganismos e ar, ocorrendo assim à oxidação da matéria orgânica. É comumente utilizado pelas indústrias por apresentar maior eficiência no processo de degradação e por proporcionar uma capacidade de remediar uma ampla gama de compostos orgânicos poluentes. Mas infelizmente, o processo biológico apresenta alguns inconvenientes, como serem susceptível à composição do efluente (carga de choque), alguns poluentes como organoclorados e nitroaromáticos não são efetivamente degradados pelos microorganismos e acabam sendo adsorvidos nos flocos de lodo, requer um rigoroso controle das condições de pH, temperatura e nutrientes. Além de necessitar de uma grande área territorial para instalação, esse sistema gera um grande volume de lodo residual [26].

Devido a esses fatores, cada vez mais se têm a necessidade de desenvolver técnicas que degradem completamente e que possam ser capaz de mineralizar (converter poluentes orgânicos em CO₂, H₂O e ácidos minerais, como HCl) os compostos orgânicos poluentes. Nesse sentido, surgiram os processos oxidativos avançados (POA's), que se baseiam na geração de espécies fortemente oxidantes no meio reacional, capazes de degradar rapidamente os poluentes orgânicos [26].

3.5. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA'S)

Os processos oxidativos avançados surgiram como uma alternativa para as tecnologias de tratamento de efluentes convencionais, quando estas não são suficientemente efetivas. Por apresentar custos um pouco elevado devido aos reagentes caros e em alguns casos, alto consumo de eletricidade, os POA's são aplicados como pré-tratamento para melhorar a biodegradabilidade dos rejeitos que contém compostos recalcitrantes.

São processos baseados na obtenção de radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), altamente reativo e não seletivo. A obtenção desses radicais ocorre por meio da combinação de oxidantes

como ozônio (O₃) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂), com radiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis), com catalisadores do tipo íons metálicos ou semimetálicos [51].

As moléculas orgânicas são atacadas e mineralizadas por meio dos radicais hidroxila, isso porque eles apresentam alto potencial padrão de redução (Equação 1):



Segundo Will *et al*, (2003) [52] e Nogueira *et al*, (2007) [51], o ataque do radical ao composto orgânico, dependendo do poluente, pode ocorrer por três mecanismos:

- | | |
|---|--|
| 1) remoção de hidrogênio | $\text{HO}\bullet + \text{RH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{R}\bullet$ |
| 2) transferência de elétrons | $\text{HO}\bullet + \text{RX} \rightarrow \text{HO}^- + \text{XR}^{+\bullet}$ |
| 3) adição do radical à uma ligação insaturada | $\text{HO}\bullet + \text{X}_2\text{C}=\text{CX}_2 \rightarrow \text{X}_2\text{C}(\text{OH})-\text{C}^{\bullet}\text{X}_2$ |

Os POA's mais conhecidos usam ozônio e peróxido de hidrogênio como fonte de radicais hidroxila. O destaque é dado para sistemas com H₂O₂, UV/H₂O₂, reações de Fenton e foto-Fenton e fotocatalise heterogênea. A grande vantagem a ser destacada é que estes processos de oxidação avançada, não conferem nenhuma toxicidade ao efluente durante o seu tratamento, isso porque os radicais hidroxila só existem durante a oxidação, ao final é reduzido a hidróxido ou combinado com íons H⁺ para formar H₂O [53].

A Figura 5, mostra os resultados de uma pesquisa feita por Machulek Jr, *et al* [54] usando as palavras chave “processos de oxidação avançado”, rendendo segundo os autores aproximadamente 840 publicações e que reflete bem o rápido interesse pelos POA'S dado as seus bons resultados ao longo dos anos.

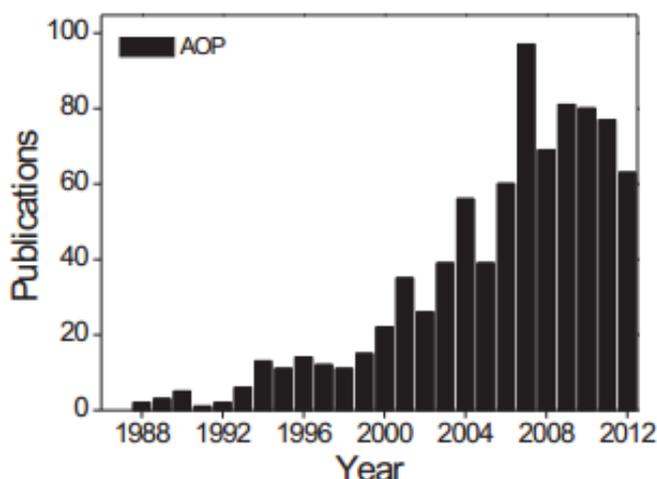


Figura 5 - Número de publicações por ano indexados na base de dados da Ciência do Finder Scholar recuperado usando a palavra-chave “processos oxidativos avançados”. Fonte: [54].

3.5.1. PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO – H₂O₂

A primeira comercialização do H₂O₂ data de 1800 e sua produção mundial aumenta a cada ano. Acredita-se que o peróxido de hidrogênio, na forma isolada ou combinada (principalmente) seja um dos reagentes mais empregados nas mais diversas aplicações. A formação do H₂O₂ ocorre pela ação da luz solar na água onde estão presentes substâncias húmicas (matéria orgânica dissolvida). É um metabolismo natural em muitos organismos, que quando decomposto resulta em oxigênio molecular e água [55].

É de suma importância o entendimento das propriedades deste reagente, tanto para a manipulação do peróxido de hidrogênio, quanto para a obtenção de bons resultados ao final de sua aplicação. Este oxidante apresenta características como, transparência, aparência estética da água, odor característico, não inflamável, miscível com água em todas as proporções, e geralmente é vendido como solução aquosa com concentração entre 20 e 60 % (m/v) [55].

Sua estabilidade é mantida á temperatura ambiente e armazenamento adequado, porém sua decomposição (Equação 2) aumenta a taxa de 2,5 vezes para cada 10 °C de incremento na temperatura.



Equação 2

O H₂O₂ é um forte oxidante e apresenta ampla aplicação na área de tratamento de vários poluentes orgânicos e inorgânicos, devido a sua estabilidade. São inúmeras as

aplicações de H₂O₂ na remoção de poluentes de águas residuais, como sulfetos, hipocloritos, nitritos, cianetos e cloro [56].

A atuação do peróxido de hidrogênio pode ser por meio de sua decomposição, formando dois radicais hidroxila (•OH) (Equação 3), ou através da reação direta deste com compostos orgânicos (S), obtendo no final o composto orgânico oxidado (S*) (Equação 4).

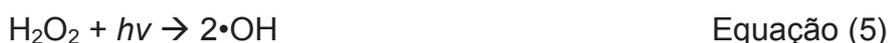


3.5.2. PROCESSO - H₂O₂/UV

O peróxido de hidrogênio pode ser empregado tanto na forma isolada quanto na forma combinada com agentes catalíticos (compostos de ferro, luz UV, semicondutores, etc.).

Quando associado à radiação ultravioleta (UV) a degradação se torna promissora, devido a maior produção de radicais hidroxila. A combinação da luz UV com um agente oxidante é sempre mais eficiente do que apenas a utilização da radiação UV ou do oxidante isolado [57].

SHU & HSIEH (2006) [58] propuseram o mecanismo de produção do radical hidroxila a partir de H₂O₂ e radiação UV, produzindo dois radicais hidroxila para cada molécula de H₂O₂ (Equação 5).

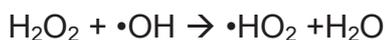


Quase sempre a fotólise do peróxido de hidrogênio é realizada por meio de lâmpadas de vapor de mercúrio, de baixa ou média pressão.

Os radicais gerados atacam o substrato S, oxidando-o (S*) (Equação 6).



Porém a degradação pode sofrer interferências negativas caso haja excesso de peróxido de hidrogênio e altas concentrações de •OH, os quais provocam reações competitivas e um efeito inibitório na degradação. Os radicais hidroxila podem recombinar-se ou ainda reagirem de acordo com as Equações 7 a 10 [59].



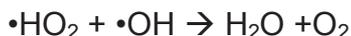
Equação (7)



Equação (8)



Equação (9)



Equação (10)

Nas equações acima a um consumo de radicais hidroxila, o que reduz a oxidação dos poluentes no meio, com isso, a quantidade de peróxido de hidrogênio deve ser determinada especificamente para cada caso, por meio de uma otimização para que o resultado seja favorável a degradação.

3.5.3. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Segundo NOGUEIRA & JARDIM (1997) [32], em 1972 surgiu um trabalho de Fujishima e Honda, onde descreviam a oxidação da água em suspensão de TiO_2 irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio. Foi nessa época que pesquisas sobre células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas para produção de combustíveis por meio da transformação de energia solar em química.

A fotocatalise heterogênea é um processo que envolve a utilização de semicondutores, tais como TiO_2 , ZnO , WO_3 , SrO_3 e Fe_2O_3 , onde TiO_2 é um dos mais utilizados em função da não toxicidade, alta atividade fotoquímica, baixo custo, estabilidade em sistemas aquosos e estabilidade química em uma ampla faixa de pH [60-61].

O princípio da fotocatalise heterogênea baseia-se no uso de luz solar ou artificial para a ativação do semicondutor. Os semicondutores são caracterizados pela presença de bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC), onde a lacuna situada entre elas chama-se "bandgap" (Figura 6).

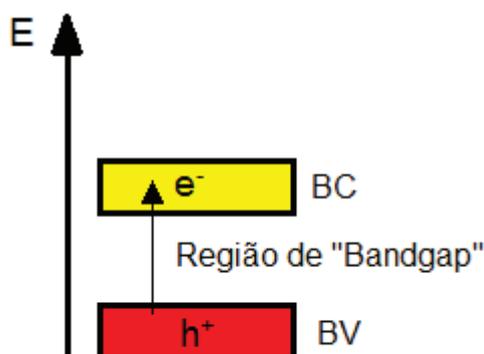


Figura 6- Representação esquemática de uma região de "bandgap" de um semicondutor. BV: banda de valência; BC: banda de condução.

Os potenciais medidos na lacuna gerada são bem positivos e compreendem a faixa de + 2,0 a + 3,5 V vs ECS (eletrodo de calomelano saturado), variando de acordo com o semicondutor utilizado e o pH. Esse potencial é suficiente para que ocorra a geração de radicais hidroxila por meio das moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (Equação 11) ou com íons hidróxidos ligados à superfície (Equação 12), os quais podem subsequentemente oxidar o composto orgânico. A competição entre o processo onde o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna o qual resulta na liberação de calor (Equação 13) é o que determinará a eficiência da fotocatalise [60 - 61].



3.5.4. PROCESSO FENTON ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) E FOTO-FENTON – ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$)

A reação de Fenton foi originalmente relatada pelo químico britânico Henry John Horstman Fenton, em um estudo no qual se verificava que usando um catalisador de ferro com peróxido de hidrogênio muitas moléculas poderiam ser facilmente oxidadas. Esse processo é uma oxidação catalítica homogênea, caracterizado pela reação entre Fe^{2+} e H_2O_2 (Equação 14) [60;62].



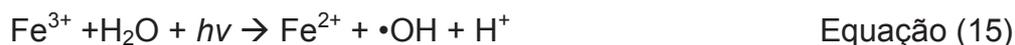
A principal vantagem dos processos Fenton é a simplicidade. Os íons ferrosos iniciam e catalisam a decomposição do peróxido de hidrogênio, resultando na geração de radicais hidroxila. Sendo que esses radicais tem potencial de oxidação de 2,73 sendo mais baixo que o flúor que é de 3,03 V e mais alto que do ozônio (2,07 V). Assim, esses radicais são capazes de atacar rapidamente substratos orgânicos e conseqüentemente causar a decomposição química desses compostos [63].

Esse processo tem sido muito estudado para o tratamento de águas e efluentes contendo fenóis e clorofenóis, ácidos orgânicos, pesticidas organoclorados, surfactantes,

hidrocarbonetos, material lixiviado de aterro sanitário, efluentes de indústrias papeleira e corantes.

Reação de Fenton é favorável porque o Fe e o peróxido de hidrogênio são ambientalmente inócuos, o H₂O₂ é ativado a temperatura ambiente, sob pressão atmosférica, e a reação ocorre em tempos relativamente curtos. Por outro lado, a reação depende fortemente do pH e de sua manutenção próximo de 2-3, isso requer grandes quantidades de ácido, e posteriormente a neutralização para não formação de lodos. Além de requerer grandes quantidades de Fe e H₂O₂ para a manutenção do sistema [64].

Nas últimas décadas, importantes melhorias na eficiência do processo têm sido reportadas, recorrendo-se a utilização de sistemas assistidos por radiação UV, sendo denominados sistemas foto-Fenton. A eficiência deste processo é atribuída à fotólise do íon Fe³⁺ e H₂O₂ para produzir radicais hidroxila. O uso conjunto de Fe²⁺/H₂O₂/UV para a fotodegradação de contaminantes tem demonstrado boa eficiência devido a alta regeneração do Fe²⁺ via foto-redução do Fe³⁺ (Equação 15) [54].



O Fe²⁺ gerado durante a irradiação, quando na presença de peróxido de hidrogênio, reage com este dando sequência à reação de Fenton (Equação 14). Neste contexto, a reação é catalítica e é estabelecido um ciclo em que Fe³⁺ é regenerado.

Ainda assim o pH apresenta grande influência na eficiência de degradação de compostos orgânicos. SAFARZADEH-AMIRI et al (1997) [65], explicam que o sistema Fe²⁺/Fe³⁺ - H₂O₂ tem uma atividade catalítica máxima em uma estreita faixa de pH de 2-3. Um decréscimo no pH reduz essa atividade catalítica, sendo que a baixos pH, a complexação do Fe³⁺ com H₂O₂ é inibida.

Com a finalidade de aperfeiçoar os sistemas fenton e foto-fenton, surge o processo chamado Fenton imobilizado, que consiste em um processo de oxidação que utiliza compostos de ferro imobilizados em um catalisador sólido. Esse sistema apresenta vantagens como a reutilização do metal, dispensando procedimentos de remoção de ferro do meio para atender aos limites da legislação de 15 mg L⁻¹ do metal nos efluentes tratados e em alguns casos um faixa de trabalho de pH mais ampla.

3.6. FIBRA DE ALGODÃO

O algodão refere-se à parte felpuda que envolve as sementes do algodoeiro, o qual é integrante de algumas espécies do gênero *Gossypium* da família das Malvaceae. A

principal composição química da fibra e a qual determina grande parte das características, baseia-se na celulose $(C_6H_{10}O_5)_n$, que constitui mais de 90% do peso total, conforme Tabela 5.

Tabela 5 - Composição química da fibra de algodão.

Composição	Porcentagem (%)
Celulose	94,0
Proteína	1,3
Substâncias pépticas	0,9
Cinzas	1,2
Cera	0,6
Ácidos (málico, cítrico, etc.,)	0,8
Açúcares totais	0,3
Não dosados	0,9

FONTE: [66]

Alguns componentes como a cera e as substâncias peptídicas atuam de forma a reduzir a absorção de água pela fibra, o que torna necessário um pré-tratamento para remoção destes, para os casos de modificação química da superfície. Já a celulose que é encontrada abundantemente não somente nas fibras de algodão, mas também nas plantas no geral, principal constituinte, é responsável pela manutenção de suas estruturas [66].

Conforme se observa na Figura 7, a estrutura deste constituinte é composta por polissacarídeos, uma sequência de ligações de D-glicose interligadas por ligações β -1,4 glicosídicas, que podem ser convertidas em monossacarídeos [67].

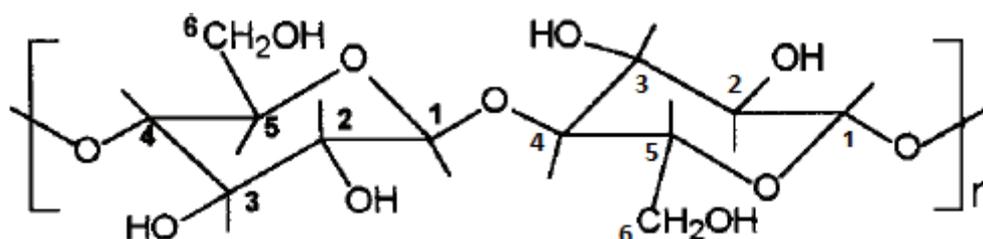


Figura 7 - Estrutura da celulose. Fonte: [68]

Uma importante característica da estrutura da celulose é o grande número de hidroxilas presentes, que formam pontes de hidrogênio inter e intramolecular. As ligações

intramoleculares estão localizadas entre os grupos C₂-OH e C₆-OH (Figura 8a, i e ii). As outras ligações, intermoleculares, são encontradas entre os grupos C₃-OH e C₆-OH (Figura 8b, iii). São estas configurações que conferem a fibra características como, dureza, rigidez e a habilidade de formar fios fibrilares [66, 69].

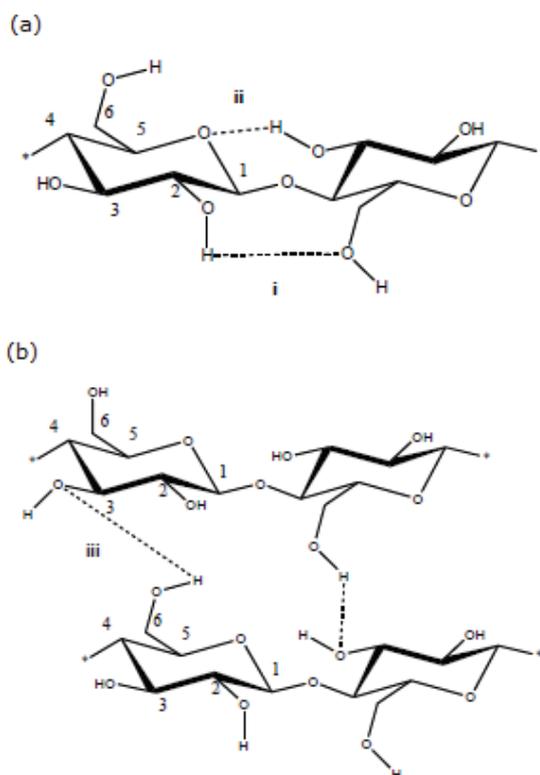


Figura 8 - Estrutura Da Celulose Mostrando Ligações De Hidrogênio A) Intramolecular; e B) Intermolecular. Fonte: [69]

A modificação na superfície da celulose é viável em função da existência dos grupos hidroxilas nos carbonos dois, três e seis. Pode ocorrer com agentes de adição, substituição e oxidação, formando então um material compósito. Essa imobilização no polímero natural vem sendo amplamente usada para aplicações tecnológicas tais como, biossensores ópticos [70], absorventes para extração de poluentes orgânicos [71] e metais pesados [72], trocadores iônicos [73], suporte de espécies eletroativas para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos [74], desenvolvimento de filmes metálicos para detecção de íons metálicos [75].

3.7. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.7.1. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM CHAMA (FAAS)

Esta técnica é direcionada para análises quantitativas, sendo um método instrumental de análise química. Sendo que um espectrômetro de feixe simples tem como componentes básicos: a fonte de radiação; modulador; espécies adsorventes (amostra); monocromador e detector. A região que contém as espécies absorventes (chama, forno de grafite, etc) é posicionada antes do sistema monocromador com a finalidade de eliminar grande parte da emissão proveniente desta região. Sendo que essa emissão é proveniente da chama ou forno de grafite quando este atinge altas temperaturas.

Há dois tipos principais de lâmpadas mais utilizadas como fonte de radiação descontínua, que se distinguem pelas diferenças relacionadas com o método de excitação dos átomos e configuração [23 – 24].:

- Lâmpada de cátodo oco (ou HCL – Hollow Cathode Lamp): Trata-se da fonte mais empregada para geração de um espectro descontínuo. Sendo composta por um cilindro de vidro contendo os dois eletrodos e uma janela de quartzo na saída do feixe de radiação com a finalidade de manter a transparência na região ultravioleta, do espectro. Em seu interior existe também um gás inerte em baixa pressão, podendo ser este, o neônio ou argônio. O ânodo (+) é feito geralmente de tungstênio e o cátodo (-) com o elemento (ou elementos) para o qual a lâmpada será utilizada na determinação. O formato do cátodo tem a finalidade de concentrar a região emissora em um ponto bem definido, ou seja, no interior da cavidade do cátodo.
- Lâmpada de descarga sem eletrodo (ou EDL – Electrodeless Discharge Lamp): Nesta o elemento (metal ou semi-metal) na forma pura ou como haleto, fica confinado em bulbo de quartzo juntamente com o gás inerte. Este bulbo é envolvido por uma bobina de alta frequência capaz de gerar uma elevada corrente induzida em seu núcleo. O acionamento da bobina provoca a atomização do metal e ionização do gás inerte criando uma região onde os íons, átomos e elétrons possuem elevada energia cinética. Os choques entre estas espécies químicas produzem excitação do metal e gás inerte com subsequente emissão de seus respectivos espectros.

Ao considerar as espécies adsorventes pode-se afirmar que é no atomizador por chama, que uma solução da amostra é nebulizada por um fluxo de oxidante gasoso,

misturado com um combustível também gasoso, e levado à chama onde ocorre a atomização. Um conjunto de complexo de processos inter-relacionados ocorre na chama: O primeiro é a dessolvatação, onde o solvente evapora para produzir um aerossol molecular de partículas sólidas finamente divididas. O aerossol é volatilizado para formar moléculas gasosas. A dissociação da maior parte dessas moléculas produz um gás atômico. Finalmente tem-se o processo de atomização que coloca o analito na forma de átomos livres no estado fundamental. Estes produzirão espectro de emissão atômica durante seu retorno ao estado fundamental [23 – 24].

3.7.2. ESPECTROSCOPIA NO UV-VIS:

É largamente utilizada para a determinação quantitativa de um grande número de espécies inorgânicas, orgânicas e biológicas. A técnica baseia-se na medida da transmitância T ou absorvância A de uma solução contida em células (recipientes) transparentes com caminho óptico de b cm. Geralmente, concentração de um analito que absorve radiação esta relacionada linearmente com a absorvância, como mostra a lei de Beer [23]:

$$A = -\log T = \log (P_0/P) = \epsilon bc$$

A característica mais importante dos espectrofotômetros é a seleção de radiações monocromáticas, o que possibilita inúmeras determinações quantitativas regidas pela Lei de Beer. Quando a região espectral usada é a ultravioleta/visível, são necessários componentes óticos de quartzo e detectores altamente sensíveis capazes de detectar radiações nessa extensa faixa espectral em que atua o instrumento. Os espectrofotômetros, em geral, contêm cinco componentes principais: fontes de radiação, monocromador, recipientes para conter as soluções, detectores e indicadores de sinal. Sendo destacado aqui apenas os recipientes para amostras e as fontes de radiação [23].

Com relação ao porta amostra, são usados como recipientes cubas ou cubetas retangulares de vidro ou quartzo. As cubetas de vidro são usadas quando se trabalha na região do visível. Para a região do ultravioleta, devem-se usar as cubetas de quartzo, que são transparentes à radiação ultravioleta, pois o vidro absorve a mesma. Uma cubeta ideal deve ser de 1 cm, para simplificar os cálculos da expressão da Lei de Beer [23].

Já para as fontes de radiação, essas para o propósito de medidas de absorção molecular, apreseem a necessidade de serem fontes continua cuja potência radiante não

sofra variações bruscas em uma faixa considerável de comprimentos de onda [23].
Podendo ser as fontes:

- Lâmpada de filamento de tungstênio:
- Lâmpada de quartzo-iodo
- Lâmpada de descarga de hidrogênio ou de deutério:
- Lâmpada de catodo oco
- Laser:

Como aplicação esta técnica apresenta-se para análises qualitativas, determinação de qual espécie química esta presente na amostra, assim como determinações de decomposição das espécies presentes por meio de comparação dos espectros. E apresenta-se ainda passível de análises quantitativa, onde se levando em consideração a lei de Beer, qualquer determinação pode ser feita.

3.7.3. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR):

Fornece evidências sobre a presença dos diferentes grupos funcionais na estrutura orgânica devido à interação das moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética em um processo de vibrações molecular. As moléculas orgânicas são constituídas por ligações covalentes, as quais estão em constantes movimentos axiais e angulares. A radiação no infravermelho faz com que átomos e grupos de átomos dos compostos vibrem com amplitude aumentada ao redor das ligações covalentes que os ligam. O processo é quantizado, porém o espectro vibracional obtido aparece geralmente em bandas, isso porque a cada mudança de nível de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de níveis de energia rotacional, assim as linhas se sobrepõem originando as bandas vista nos espectros. Essas bandas tem posições no espectro que podem ser representadas em números de ondas, utilizando a unidade centímetro inverso ($400 - 4000\text{cm}^{-1}$) ou micrômetros ($2,5 - 1,6\mu\text{m}$) [23 – 24].

3.7.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS):

É por intermédio da microscopia eletrônica de varredura que é possível a observação de amostras sólidas com um aumento de centenas de milhões de vezes (alta ampliação e

resolução). A imagem obtida é de caráter virtual, pois o que se obtém é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons. Baseia-se na emissão de um feixe de elétrons com aplicação de uma diferença de potencial. Ao que se refere a espectroscopia de energia dispersiva, pode-se dizer que é um acessório no estudo de caracterização microscópica, pois permite a identificação dos componentes da amostra, além de proporcionar a possibilidade de mapeamento da distribuição dos elementos químicos, gerando mapas de composição do material de estudo [23 – 24].

3.7.5. TERMOGRAVIMETRIA – ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (TG/DTA):

Denominam-se métodos térmicos de análise as técnicas em que as variações de propriedades físicas ou químicas de uma substância são medidas em função da temperatura. Os métodos que envolvem mudanças no peso ou na energia se enquadram nesta definição. Têm-se então: Termogravimetria (TG): em que se mede a mudança de peso de uma substância em função da temperatura ou do tempo. Análise Térmica Diferencial (DTA): se mede a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referencia em função da temperatura, quando a substância e a referência são submetidas a um processo térmico controlado [23 – 24].

4. PARTE EXPERIMENTAL

O presente trabalho foi desenvolvido em um período de 24 meses, onde os 12 primeiros meses foram direcionados ao desenvolvimento e aperfeiçoamento da técnica de preparo do material, além da realização dos créditos do programa de mestrado em química aplicada da UNICENTRO. Os meses restantes ficaram direcionados então, a realização das caracterizações do material, desenvolvimento do planejamento fatorial e aplicações do material desenvolvido.

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Materiais e Compostos Inorgânicos (LABMAT) da Universidade Estadual do Centro-Oeste (UNICENTRO).

4.1. MATERIAIS E REAGENTES

Em todos os experimentos foi utilizado água purificada por um sistema de osmose reversa da AAKER. Os reagentes utilizados são listados a seguir: Fibra Natural de Algodão – Estopa São João (Afonso Pena – São José dos Pinhais-PR); Cloreto Férrico P. A. Hexahidratado, 97-102% (Vetec); Peróxido de Hidrogênio P. A. Min 30% (Synth); Metavanadato de amônio P. A. 99% (Riedel-de-Haen); Ácido Clorídrico P. A. (Merck); Permanganato de Potássio P. A. (Synth); Corante Preto Reativo 5, (Aldrich); Ácido Nítrico P.A. (Merck); Hidróxido de Sódio, (Quimiex);

4.2. METODOLOGIAS

4.2.1. ATIVAÇÃO DA FIBRA DE ALGODÃO

Uma massa de 30,0 g de fibra de algodão (sem prévio tratamento) foi dispersa em 1,0 L de solução aquosa de NaOH 0,1 mol L⁻¹ e em seguida aquecida na faixa de 80 a 100 °C por 1 hora e 30 minutos. Em seguida a suspensão foi mantida em repouso até atingir a temperatura de aproximadamente 30 °C. As fibras foram lavadas com solução aquosa de HCl 0,01 mol L⁻¹ e em seguida com água destilada. As fibras foram mantidas a 100 °C até a eliminação de toda a água presente. O material obtido foi denominado como FAA, fibra de algodão ativada. Metodologia adaptado de MUXEL, *et al.*; 2011 [72].

4.2.2. MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA SUPERFÍCIE DA FIBRA DE ALGODÃO

Dispersou-se 30,0 g de FAA em 1,0 L de solução aquosa de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). O material permaneceu em contato com a solução férrica por 7 dias à temperatura ambiente. Agitações manuais e monitoramento do pH ácido foram realizadas no material durante este período. Eliminou-se o excesso de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ da fibra por meio de lavagem com água destilada, a secagem foi realizada a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ para eliminação da água (aproximadamente 10 horas). O material resultante foi então denominado FAM (Tabela 6).

Tabela 6. Identificação dos materiais.

MATERIAL	CÓDIGO
Fibra de Algodão Branca	FAB
Fibra de Algodão Ativada	FAA
Fibra de Algodão Modificada	FAM

4.3. TÉCNICAS E EQUIPAMENTOS PARA CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

4.3.1. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM CHAMA (FAAS)

A digestão do material foi realizada utilizando 0,1 g de FAM, a quente, com ácido nítrico e ácido clorídrico concentrado. A solução obtida foi diluída com água deionizada e em seguida, transferida para um balão volumétrico de 100,0 mL.

A quantificação do Fe presente no material modificado foi determinada por espectrometria de absorção em um Espectrômetro de Absorção Atômica em Chama (FAAS), VARIAN, Spectraa 220, com lâmpada de Fe (5 mA e $\lambda = 258,3 \text{ nm}$), Ar/Acetileno. Trata-se de uma técnica sensível para a determinação quantitativa de metais e apresenta um limite de detecção para o ferro de 5 ng/mL colocar na descrição dos equipamentos [23].

4.3.2. ESPECTROSCOPIA NO UV-VIS – SÓLIDO

Os espectros UV-Vis em modo refletância foram obtidos diretamente nas amostras, em um equipamento Ocean Optics, USB-2000 para amostras sólidas, com lâmpada de tungstênio, na região de 200 a 800 nm.

4.3.3. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos do material prensado em pastilha de KBr em um espectrofotômetro FT-IR Nicolet IR-200 na região de 4000 – 400 cm^{-1} , em modo de transmissão, após 60 acumulações e com uma resolução de 4 cm^{-1} .

4.3.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas pela deposição de fios do material sobre uma fita de carbono condutora com dupla face, previamente disposta sobre um suporte de selênio. O microscópio eletrônico utilizado era de baixo vácuo, Hitachi High Tech TM 3000 acoplado a um EDS Swif ED 3000, com filamento de tungstênio, 15 kV.

4.3.5. TERMOGRAVIMETRIA – ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (TG/DTA)

A análise termogravimétrica foi realizada em um Analisador Termogravimétrico Seiko TG/DTA, modelo 6000. As curvas de TG/DTA foram obtidas entre 20 e 600 $^{\circ}\text{C}$, razão de aquecimento de 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e atmosfera ar comprimido com vazão de 200 mL min^{-1} . As amostras foram enroladas manualmente em pequenas esferas com massa entre 4,0 e 6,0 mg. Foram então acondicionadas em cadinho de alumina para a análise do comportamento térmico.

4.4. ESTUDO DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE RB5

Para o estudo de degradação foi utilizado um corante orgânico e solúvel em água, Preto Reativo 5 (RB5) (Figura 9), é um corante diazo sulfonado, que apresenta massa molecular de 991,83 g mol^{-1} e fórmula molecular $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}_{19}\text{S}_6\text{Na}_4$.

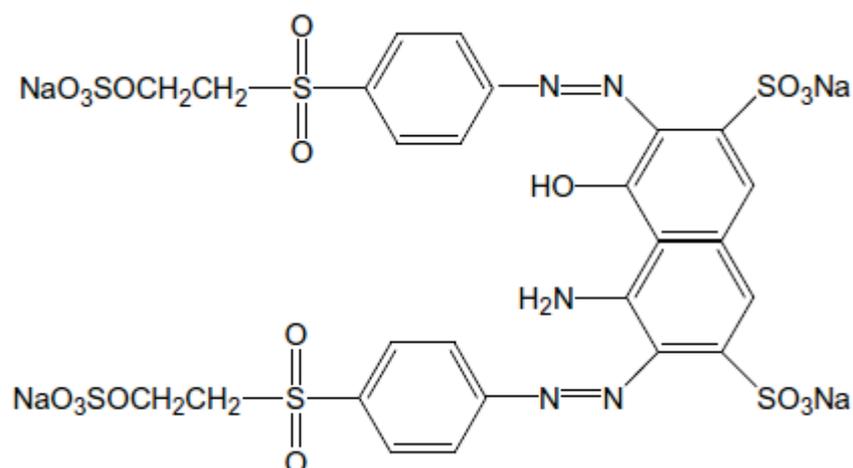


Figura 9. Estrutura do corante preto reativo 5 (RB5)

4.4.1 ESTUDO DE OTIMIZAÇÃO DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS

A influência da quantidade de material, do pH da solução e concentração do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na descoloração do corante RB5 foi investigada por um planejamento fatorial 2^3 , cada fator sendo estudado em dois níveis. Os espectros de UV-Vis foram obtidos a temperatura ambiente e em duplicata para todas as combinações dos fatores apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Planejamento fatorial 2^3 para otimização das condições de degradação do corante preto reativo (RB5) por foto-Fenton.

Fatores	Níve(-)	Nível (+)
(1) pH	2	8
(2) Concentração de H_2O_2 ($mg.L^{-1}$)	20	70
(3) Massa do material (g)	0,5	1,5

Os efeitos dos fatores do planejamento fatorial se referem à mudança ocorrida na resposta quando se muda do nível baixo (-) para o nível alto (+) podendo ser calculada pela Equação 16, e classificados em duas categorias: efeitos principais e efeitos de interação [76, 77]. O efeito principal é a diferença média obtida na resposta ao mudar o nível do fator de controle investigado. Já o efeito de interação é a metade da diferença entre os principais efeitos de um fator nos níveis de outro fator [78].

$$\text{Efeito: } (\bar{R}_+) - (\bar{R}_-)$$

$$\text{Equação (16)}$$

Sendo

\bar{R}_+ = média dos valores de resposta obtidos com valores altos (+) do fator

\bar{R}_- = média dos valores de resposta obtidos com valores baixos (-) do fator

Os efeitos das variáveis nas porcentagens de degradação foram testados para a significância estatística no nível de 95% pelo cálculo do erro padrão. A análise estatística dos dados foi realizada empregando-se o software estatístico Minitab, versão 16.

4.4.2 REATOR FOTOQUÍMICO

O processo foto-Fenton foi realizado em reator fotoquímico de bancada (Figura 10), equipado com refrigeração por água e agitação mecânica. A radiação foi proporcionada por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W, inserida na solução por meio de um bulbo de vidro Pyrex. Neste reator foram tratadas amostras de 500 mL de solução do corante Preto Reativo 5 (RB5) com concentração de 50 mg.L^{-1} sob as condições adequadas obtidas da otimização.

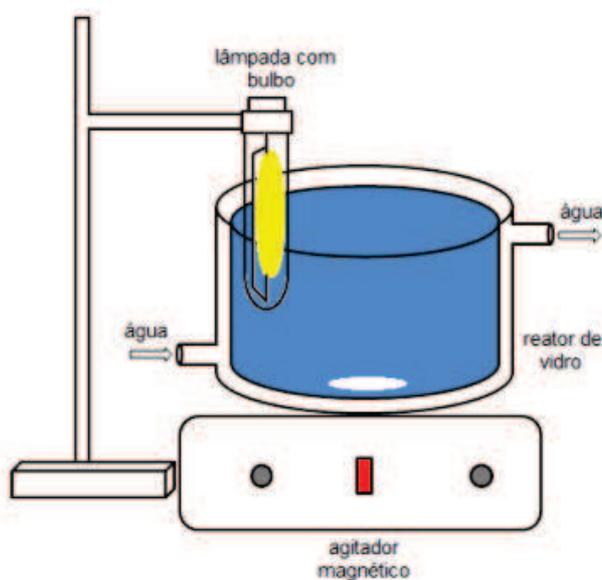


Figura 10 - Representação Esquemática Do Reator Fotoquímico. Fonte: [29]

O fluxograma representativo do estudo de degradações e todas as suas etapas é mostrado na Figura 11. O tempo de reação total para a degradação do corante foi de 90 minutos, no qual, alíquotas da solução foram coletadas a cada 15 minutos, com auxílio de uma seringa de 10,0 mL acoplada ao reator. As alíquotas foram utilizadas para realizar o monitoramento espectroscópico, a quantificação de ferro total liberado para a solução e a quantificação de peróxido de hidrogênio residual (H_2O_2 que não reagiu em solução). Ao

final dos 90 minutos, o material FAM utilizado, foi seco e reutilizado, seguindo o mesmo fluxograma. A reutilização do material foi por quatro degradações consecutivas, com a finalidade de avaliar a sua potencialidade.

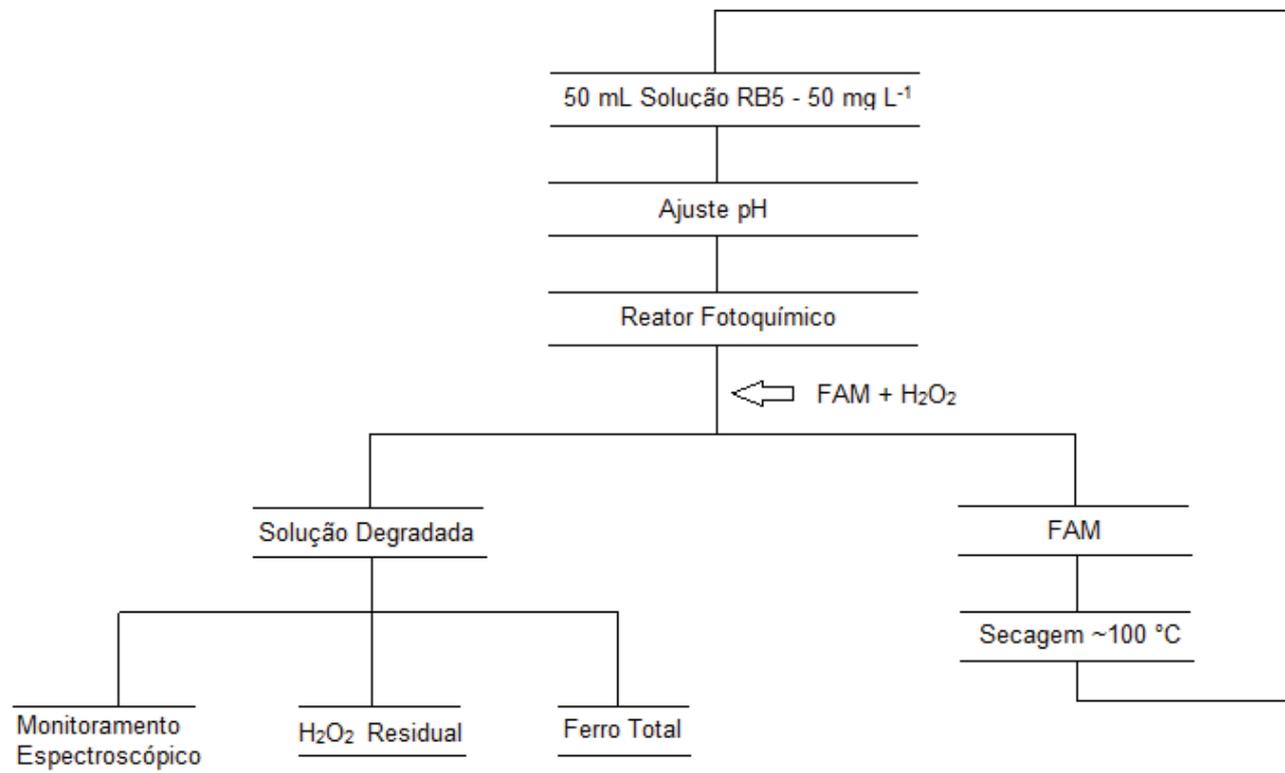


Figura 11 - Fluxograma representativo do estudo de degradação através do processo foto-Fenton

4.4.3 PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO RESIDUAL

A concentração de peróxido residual durante a degradação de compostos orgânicos por POA's é um parâmetro muito importante a ser avaliado. Nos processos Fenton e foto-Fenton, quando H_2O_2 é completamente consumido, o qual pode acontecer em um curto tempo dependendo da concentração da matéria orgânica, a reação de degradação praticamente para. Por outro lado, pode ocorrer também ataques eliminando $\bullet OH$ quando presente em elevadas concentrações, reduzindo assim a reação de fotodegradação devido ao poder de oxidação menor do radical formado, hidroperoxila (Equação 17).



Equação (17)

Para o acompanhamento do peróxido de hidrogênio residual foi empregado o método proposto por Oliveira *et al.* (2001) [79], que se baseia na reação entre o íon

vanadato e o peróxido de hidrogênio em meio ácido (Equação 18), que leva a uma coloração vermelha devido à formação do cátion peroxovanádio (V):



A amostra contendo peróxido de hidrogênio reage com o vanadato de amônio na proporção molar 2:1. O produto formado absorve a luz no comprimento de onda de 446 nm, podendo, assim, ser usada para medir a concentração de H₂O₂ nas soluções.

4.4.4. LIXIVIAÇÃO DE FERRO

Usualmente têm-se dois métodos disponíveis para determinação da concentração de ferro na água: método colorimétrico e o método por Espectrometria de Absorção em Chama (FAAS). Onde o método colorimétrico está baseado no uso de ortofenantrolina que forma íons complexos com o íon ferro e apresenta um limite de detecção de 10 ng mL⁻¹. Já no método por FAAS, a amostra é atomizada na chama, por onde passa a radiação com o comprimento de onda adequado para o elemento a ser analisado. Com isso a quantidade de radiação absorvida é uma medida da quantidade da concentração do elemento a analisado, sendo o seu limite de detecção de 5 ng mL⁻¹.

Então para este estudo de ferro lixiviado para o meio reacional foram realizadas através da leitura do FAAS em função de ser uma técnica de rápida execução e com sensibilidade extremamente alta em relação ao método colorimétrico e por sua disponibilidade na instituição.

4.4.5. MONITORAMENTO ESPECTROSCÓPICO DO CORANTE PRETO REATIVO 5 POR PROCESSO FOTO-FENTON

A atividade fotocatalítica do material FAM foi avaliada através da degradação do corante RB5 (Aldrich, $\lambda_{\text{max}} = 595 \text{ nm}$) com concentração de 50,0 mg.L⁻¹. A fotodegradação foi realizada em um reator fotoquímico de bancada, constituído pelo recipiente de amostra, o qual apresenta um sistema externo de circulação de água para controle da temperatura. A radiação foi fornecida por meio de uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W, revestida por um bulbo de vidro. Em intervalos de 10 minutos, uma alíquota de 3,0 mL foi retirada e analisada por espectros de absorbância de 200-800 nm em um Espectrofotômetro UV-Vis Varian 3.000. A partir desta análise tornou-se possível então o cálculo da descoloração do RB5, segundo a Equação 19:

$$\% \text{ de descoloração} = \left(1 - \frac{a_t}{a_0}\right) \times 100$$

Equação 19

Onde, a_0 e a_t são as absorvâncias, inicial e final após determinado tempo de reação de fotodegradação do RB5, respectivamente.

4.4.6. ESTUDO DE REUTILIZAÇÃO DO MATERIAL FAM

Com a finalidade de verificar se o material desenvolvido (FAM) apresenta potencial de reutilização para posteriores degradações sem que haja nenhum novo tratamento no material, foram realizadas quatro degradações consecutivas com o mesmo material.

Após cada processo de degradação, o material FAM era retirado do meio reacional e o excesso de solução contido nele era eliminado por compressão manual. E então levado à estufa para secagem a 100 °C, por aproximadamente 30 minutos.

Com o material FAM seco, iniciava-se então um novo processo de degradação da solução de corante RB5.

4.4.7. MONITORAMENTO ESPECTROSCÓPICO DO CORANTE PRETO REATIVO 5 POR PROCESSO H_2O_2 / UV

Para fins comparativos, foi realizado um processo de degradação da solução de corante RB5, mas sem a presença do material FAM, apenas com H_2O_2 /UV. Sob as mesmas condições do processo foto-Fenton, pH 2, concentração de peróxido de hidrogênio de 70 mg.L⁻¹ e solução de corante RB5 de 50,0 mg.L⁻¹.

4.5. TESTE DE ADSORÇÃO

Com o intuito de evidenciar a eficiência do material FAM por sua atuação como suporte de catalisador no processo foto-Fenton e não por adsorção do corante, o teste de foi realizado, deixando 1,5 g do material FAM em 500 mL de solução do corante preto reativo 5 (50,0 mg.L⁻¹) em pH 2 por 90 min, sem presença de radiação e peróxido de hidrogênio. O mesmo procedimento foi realizado para FAB e FAA.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussões obtidos no estudo da eficiência do material FAM na remoção do corante RB5. Para a remoção do corante RB5 foi verificada a influência dos seguintes parâmetros: pH da solução de corante, dosagem de H_2O_2 e quantidade de material FAM. Dessa forma, pôde-se determinar as condições adequadas para obtenção da maior eficiência do processo de remoção deste corante, assim como o seu desempenho no quesito reutilização do material.

5.1. APRESENTAÇÃO DOS MATERIAIS

A primeira etapa do tratamento da fibra, envolveu o tratamento com hidróxido de sódio (NaOH) para que fosse possível realizar a ativação das hidroxilas superficiais da celulose presente na fibra. É a ativação das hidroxilas que é irá proporcionar a imobilização de uma maior quantidade de íons férricos na fibra. Por fim, o HCl foi utilizado para neutralizar o excesso de NaOH na fibra, para que não ocorra a precipitação dos íons férricos na superfície da fibra na próxima etapa.

Através da Figura 12 observa-se que o material FAB manteve-se da mesma forma (visualmente) após o processo de “cozimento” com NaOH, lavagem com HCl e secagem a 100 °C para a então obtenção do material FAA. Porém, ao final do processo de modificação com íons férricos, o material após os 7 dias de imobilização, seguidos de lavagem com água destilada e secagem a 100 °C (FAM), apresentou-se com coloração amarelada, um indicativo de eficiência do processo de modificação.



Figura 12 - Imagem fotográfica dos materiais

5.2. QUANTIFICAÇÃO DE FERRO – ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM CHAMA (FAAS)

Após o período de preparo do material, houve a necessidade do uso de técnicas experimentais que validassem a eficiência da modificação do material com íons férricos. Para isso empregou-se a espectrometria de absorção atômica em chama.

Posteriormente será descrito ainda a avaliação da eficiência do material mediante sucessivas reutilizações. Com isso a quantificação de ferro residual no material após esses estudos também foi realizada é importante esclarecer que os estudos de quantificação de ferro foram realizados com o mesmo material utilizado nos 4 experimentos de degradação.

Tabela 8. Quantificação de ferro no material FAM

AMOSTRA	Fe 10 ⁻² (m/m)% ± desvio padrão
FAM	6,80 ± 7,36x10 ⁻⁴
FAM após o 1° estudo de degradação (90 min)	5,67 ± 5,75 x10 ⁻⁴
FAM após o 2° estudo de degradação (180 min)	5,27 ± 7,00 x10 ⁻⁴
FAM após o 3° estudo de degradação (270 min)	4,06 ± 9,78 x10 ⁻⁴
FAM após o 4° estudo de degradação (360 min)	4,04 ± 5,60 x10 ⁻⁴

A análise dos resultados (Tabela 8) aponta para uma baixa perda de ferro ao longo dos quatro reuso realizados. Isso é de grande importância, pois ao mesmo tempo em que uma baixa quantidade de ferro é liberada para o meio, tão baixa que não excede o limite de 15 mg L⁻¹ de ferro no efluente tratado imposto pela legislação, o material se apresenta passível de reuso em função do ferro imobilizado que ainda permanece no material.

5.3. ESPECTROSCOPIA NO UV-Vis - SÓLIDO

Os estudos na região do UV-Vis foram conduzidos para comprovar a imobilização dos íons férricos na fibra de algodão. Os espectros de UV-Vis obtidos em comprimento de onda em uma extensão de 200 – 800 nm, é mostrado na Figura 13 para os materiais FAB e FAM.

Observa-se que o espectro FAB não apresenta nenhuma banda de absorção. Por se tratar do material na forma natural, sem o tratamento com os íons férricos, ele se apresenta com ausência de cor.

Já o material FAM apresenta bandas próximas a 274 nm e 343 nm que, segundo a literatura [80, 81] são atribuídas a transições do campo ligante características de íons férricos.

Em íons de elemento de transição com um nível d, como o ferro, apenas parcialmente preenchido, será possível promover elétrons de um nível d para outro nível d de energia menor. Isso ocorre a uma diferença de energia bastante pequena, ocorrendo absorção de luz da região do visível [82]. Isso justifica a banda na região de 450 – 500 nm encontrado no espectro, que corresponde às transições d-d, características de íons férricos. Por meio dos espectros foi possível obter a confirmação da modificação do material FAM com íons férricos.

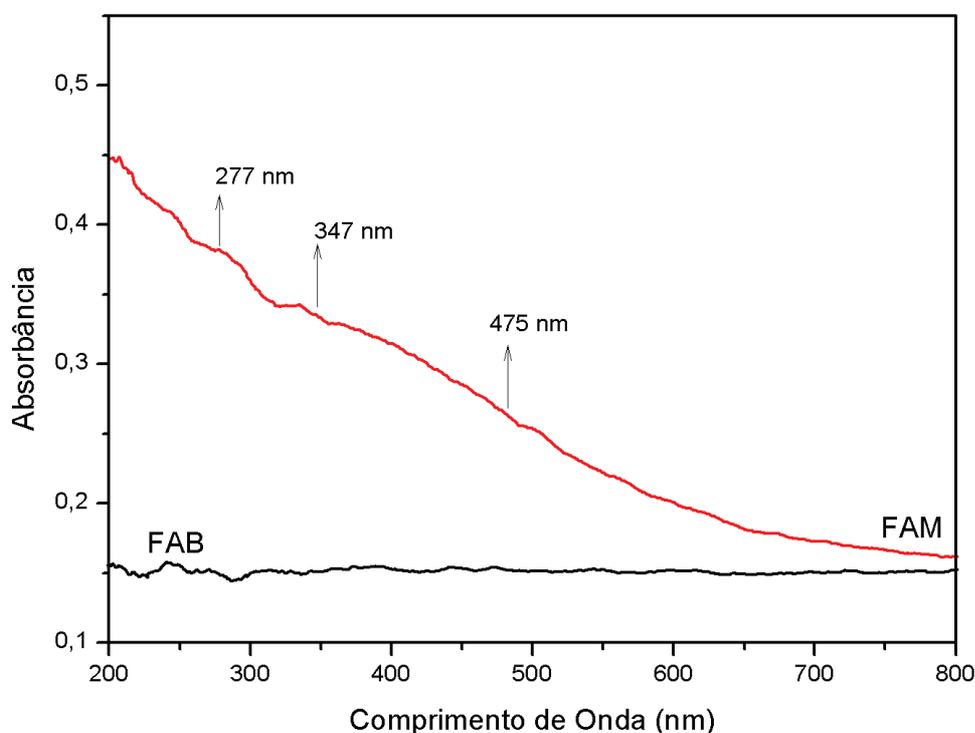


Figura 13 - Espectro eletrônico do FAB e FAM

5.4. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

A Figura 14 mostra os espectros na região de infravermelho da fibra de algodão branca, FAB, da fibra de algodão ativada, FAA e fibra de algodão modificada, FAM.

As bandas de transmitância localizada ente $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$, são resultantes do estiramento O—H presente na cadeia polimérica da celulose, assim como as bandas 1050 e 1035 cm^{-1} originadas pelo estiramento C—O do grupo hidroxil e pela extensão —O— do éter, respectivamente. Entre 3000 e 2700 cm^{-1} são encontrados estiramentos C—H característicos de matéria orgânica, enquanto que bandas 1420 e 1320 cm^{-1} correspondem a grupos hidroxil na estrutura da celulose [83-87].

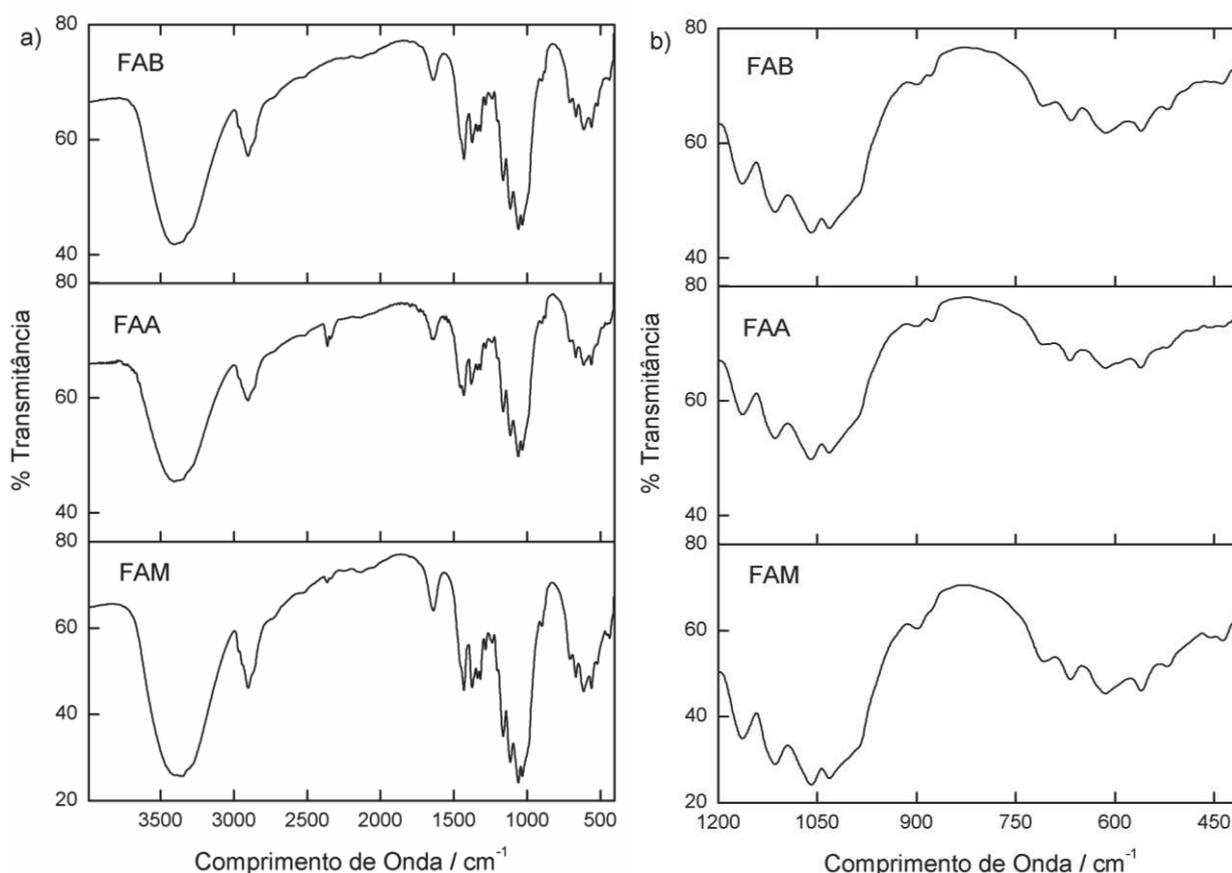


Figura 14 - FTIR Espectros de FAB, FAA e FAM, A) $3990 - 405\text{ cm}^{-1}$; B) $1200 - 405\text{ cm}^{-1}$

A vibração localizada em aproximadamente 900 cm^{-1} é atribuída ao acoplamento β ($1 \rightarrow 4$) (ligação glicosídica entre 2 unidades de glicose), sendo que aparece definitivamente somente quando a fibra atinge 20 dpa (dias após florescimento). De 10 a 20 dpa, esta vibração está presente somente como um pequeno ombro [88]. De acordo com Niquist e Kagel [89] a região característica de absorção do íon férrico compreende 400 a 450 cm^{-1} aproximadamente, com banda de tamanho médio.

O espectro da FAM na região do infravermelho é muito similar aos espectros dos materiais, FAB e FAA. Isto pode ser explicado pela pequena quantidade dos novos grupos funcionais ligados na superfície da fibra quando comparados aos grupos funcionais pré-existentes na fibra natural de algodão.

A fim de evidenciar que o material FAM após sua aplicação na degradação do corante reativo 5 não adsorveu nenhum constituinte do material e permaneceu com sua estrutura intacta. A Figura 15 apresenta os espectros de FAM e FAM após 4 reusos do material. Observa-se que as regiões anteriormente descritas permaneceram inalteradas, e não houve o surgimento de nenhuma banda de adsorção que indicasse a presença de outros grupos funcionais decorrentes do contato do material com o sistema de degradação.

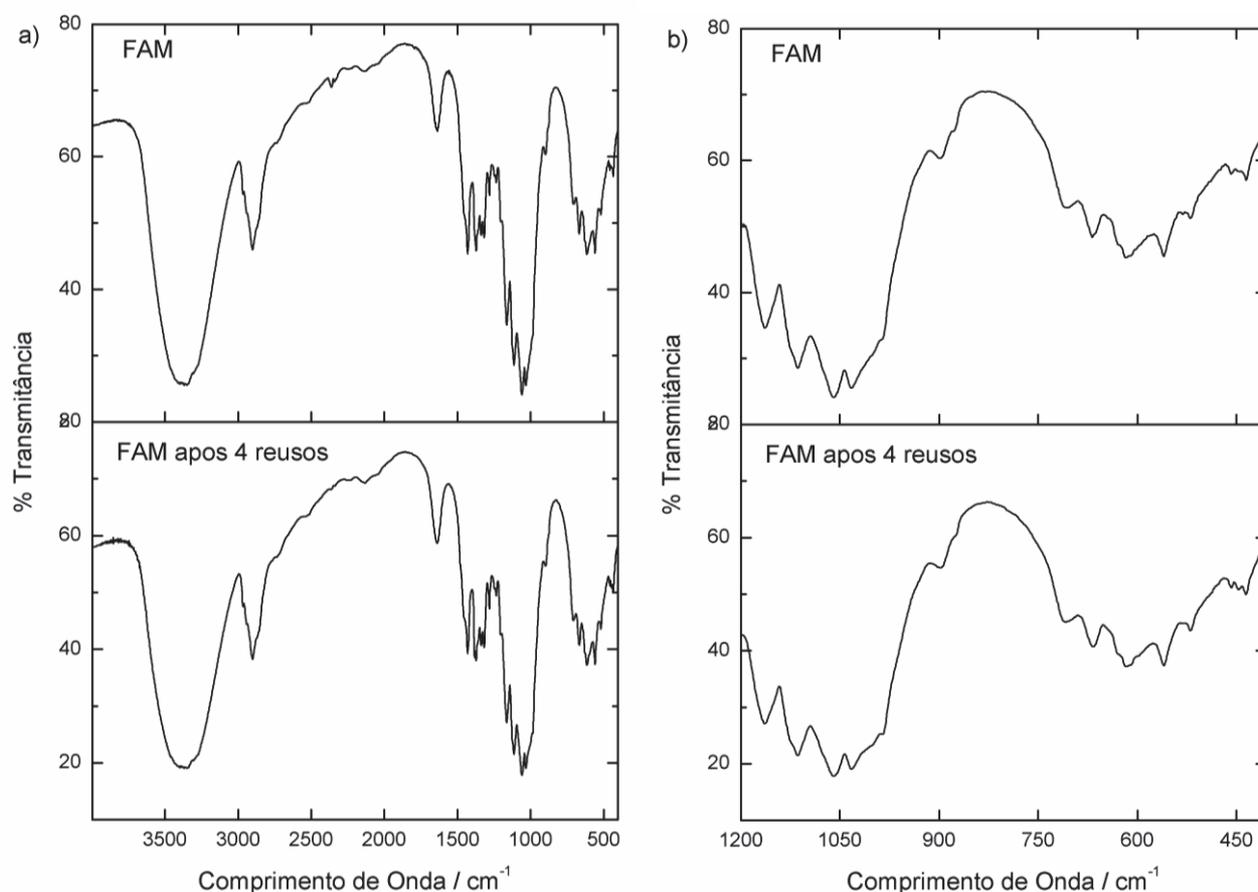


Figura 15 - FTIR Espectros de FAM e FAM após quatro reusos, A) 3990 – 405 cm⁻¹; B) 1200 – 405 cm⁻¹

5.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

As imagens e espectros de MEV e EDS são resultantes da análise de uma região da amostra, escolhida aleatoriamente, que mostram a presença do elemento de interesse e a não contaminação do material. A Figura 16 mostra as imagens de MEV de FAB e FAM e seus respectivos espectros de EDS.

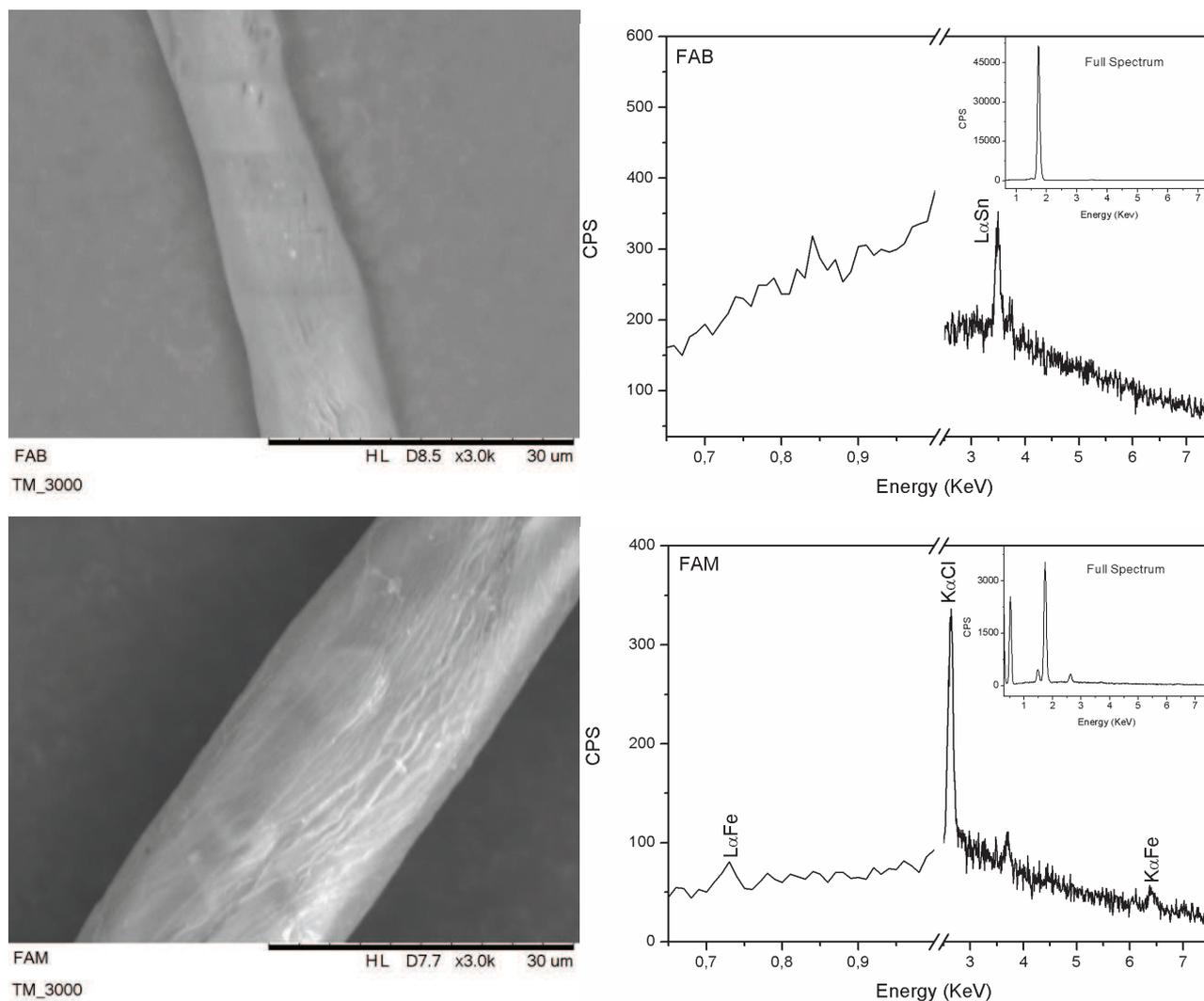


Figura 16 - Imagens De MEV De FAB e FAM e Seus Respectivos EDS.

A presença de estanho (Sn) observada no espectro de EDS do material FAB deve-se ao porta-amostra, “stub”, assim como o silício observado no espectro de EDS inteiro. No geral este material apresentou apenas picos referentes a carbono e oxigênio. Ao contrário do espectro de EDS de FAM, que apesar da baixa concentração de ferro, foi possível confirmar a presença do elemento por meio da localização das energias (keV)

6,4 e 0,7 referente as linhas espectrais $K\alpha$ e $L\alpha$ do ferro respectivamente. Ainda assim, observa-se a presença de $K\alpha Cl$ em função de todo o processo de modificação do material. De forma geral, o espectro de EDS de FAM, mostrou a presença de cloro, ferro, carbono, oxigênio, alumínio e silício, sendo esses dois últimos referentes ao porta-amostra.

A imagem de MEV de FAM, Figura 16, não mostrou alteração visível na morfologia em relação ao material FAB, o que serve como um indicativo de resistência do material a todo o processo de modificação da fibra.

5.6. TERMOGRAVIMETRIA – ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (TG/DTA)

A caracterização térmica de FAB, FAA e FAM pode fornecer informações a respeito da eficiência das fibras ao imobilizar os íons férricos, a estabilidade do material frente a uma atmosfera oxidativa, além de revelar a natureza da reação, exotérmica e/ou endotérmica.

As curvas TG (Figura 17-a, b e c) mostraram para todos os materiais, resultados de perda de massa em até 100 – 150 °C, devido a evaporação de água fracamente adsorvida. Ao analisar apenas as curvas de análise térmica diferencial (DTA) de todos os materiais, verifica-se que todos resultaram em apenas eventos exotérmicos [90, 91].

Através da análise simultânea das curvas TG/DTG se obtém as perdas de massa principais para os materiais. Para FAA e FAM (Figura 17. a e b) as curvas TG/DTG mostraram uma variação de massa de 96,9 e 92,1 % respectivamente e a temperatura máxima do pico na curva DTG esta localizada em 364 °C para FAA e 332 °C para FAM. Enquanto que para FAB, são observados dois picos máximos na curva DTG, o primeiro em 375 °C correspondente a oxidação de materiais não celulósicos e de macromoléculas, com perda de massa de 77,5 %; o segundo localizado em 480°C, refere-se a perda de 16,4 % de massa através de uma segunda oxidação de material orgânico dos biopolímeros [90]. Entende-se que a presença do segundo pico na curva DTG em FAB seja em função de outros constituintes tais como ceras e impurezas do material *in natura*. Ao realizar o “cozimento” de FAB em NaOH, esses constituintes são retirados da fibra e eliminados durante o processo de lavagem do material, o que justifica o desaparecimento deste pico em FAA e FAM.

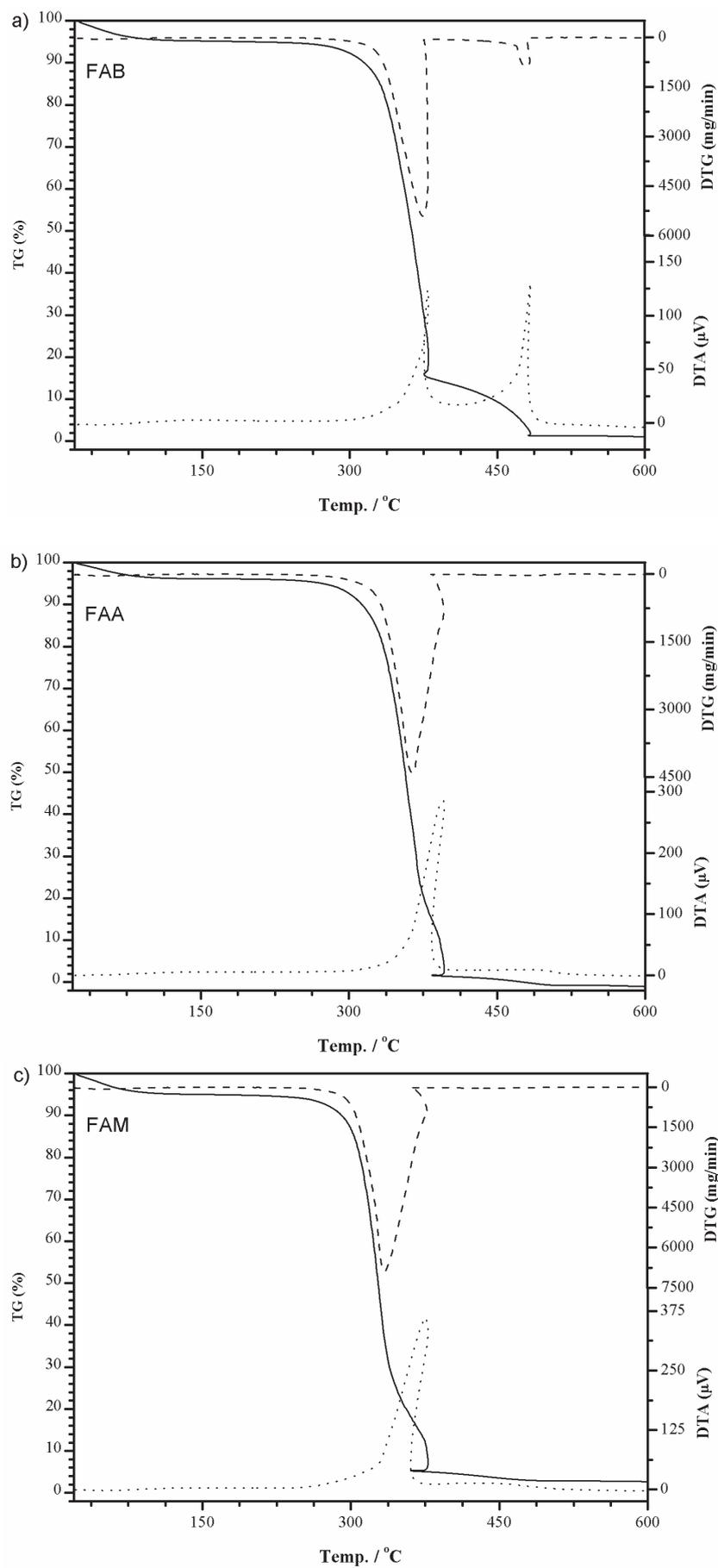


Figura 17 - Curvas TG/DTG – DTA para A) FAB, B) FAA 3 C) FAM.

A massa residual de FAM foi aproximadamente 3,0% maior quando comparada com os outros materiais. Isso implica na presença de Fe, o qual não foi degradado quando a amostra foi aquecida até 600 °C.

Observa-se que a imagem de MEV (Figura 18.a), referente ao resíduo FAM da análise térmica, corresponde exatamente a imagens obtida do EDS (Figura 18.b), para detecção de ferro.

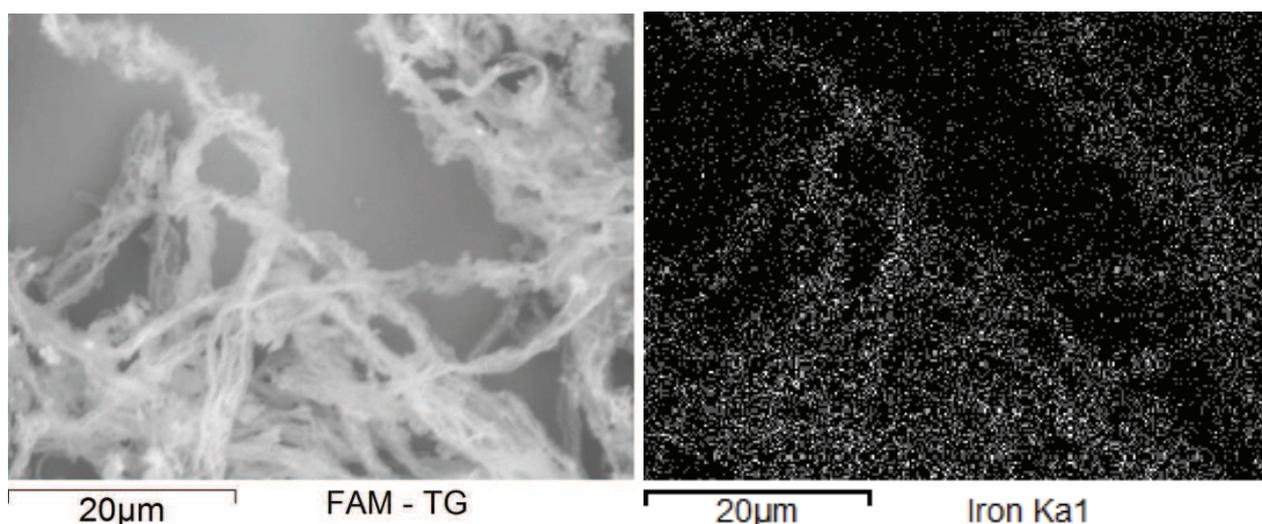


Figura 18 - Imagens de A) MEV e B) EDS do material FAM residual após análise TG/DTA.

6. PROCESSO FOTO-FENTON

6.1. ESTUDO DE OTIMIZAÇÃO DAS VARIÁVEIS OPERACIONÁIS

Na Tabela 9 apresenta-se o planejamento fatorial composto por três variáveis e dois níveis (planejamento 2³) utilizado para otimização do processo fotoquímico. Nesse estudo foram variados a concentração de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), o pH da solução de corante modelo preto reativo 5 (50,0 mg L⁻¹) e a quantidade em gramas de material FAM, em um tempo de reação de 90 minutos. As variáveis deste planejamento fatorial foram determinadas em função da importância relatada na literatura [7, 17, 19, 63,], sendo que os valores atribuídos aos níveis do planejamento fatorial foram definidos de forma a verificar se o material apresentava boa atuação em condições diferentes das reportadas na literatura, como por exemplo, avaliar se o material tem atuação em pH básico.

Tabela 9 – Resultados do planejamento fatorial 2^3 para degradação do corante preto reativo 5

EXPERIMENTO	VARIÁVEIS			RESPOSTA
	pH	[H ₂ O ₂]	g	% descoloração ± desvio padrão
1	2 (-)	20 (-)	0,5 (-)	20,65 ± 3,35
2	8 (+)	20 (-)	0,5 (-)	0,42 ± 0,58
3	2 (-)	70 (+)	0,5 (-)	23,96 ± 0,46
4	8 (+)	70 (+)	0,5 (-)	4,87 ± 1,49
5	2 (-)	20 (-)	1,5 (+)	22,77 ± 2,29
6	8 (+)	20 (-)	1,5 (+)	2,52 ± 0,57
7	2 (-)	70 (+)	1,5 (+)	41,03 ± 1,28
8	8 (+)	70 (+)	1,5 (+)	1,57 ± 0,13

Análises do erro padrão e intervalos de 95% de confiança mostraram que todos os efeitos são significativos. Sendo que o pH apresenta efeito bem mais significativo que a concentração de H₂O₂ e a quantidade de material. O efeito negativo do pH na Tabela 10, sugere que o uso de pH 2 no sistema foto-Fenton resulta em maior percentual de degradação do que o obtido quando usado o pH 8 (Figura 19.a). A influência do pH do processo foto-Fenton foi amplamente avaliada em diversos trabalhos [51, 54, 92-93], e os resultados condizem com os obtidos nesse estudo em questão. Valores de pH básicos podem resultar na precipitação de íons férricos, impedindo a reação do catalisador com o H₂O₂ e causando conseqüentemente uma redução significativa na geração de radicais hidroxila

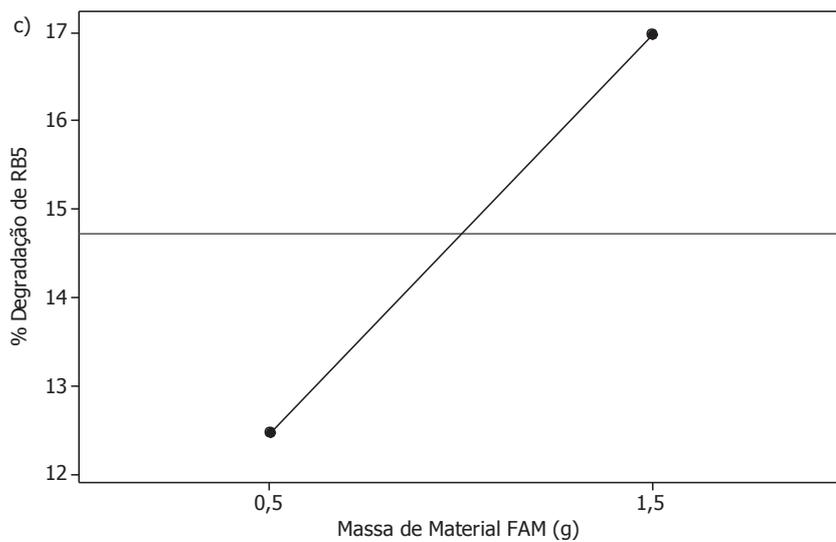
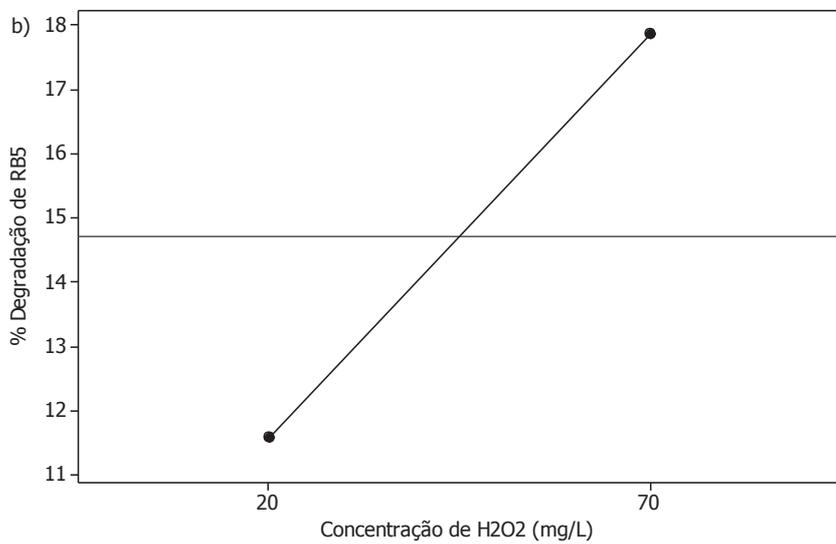
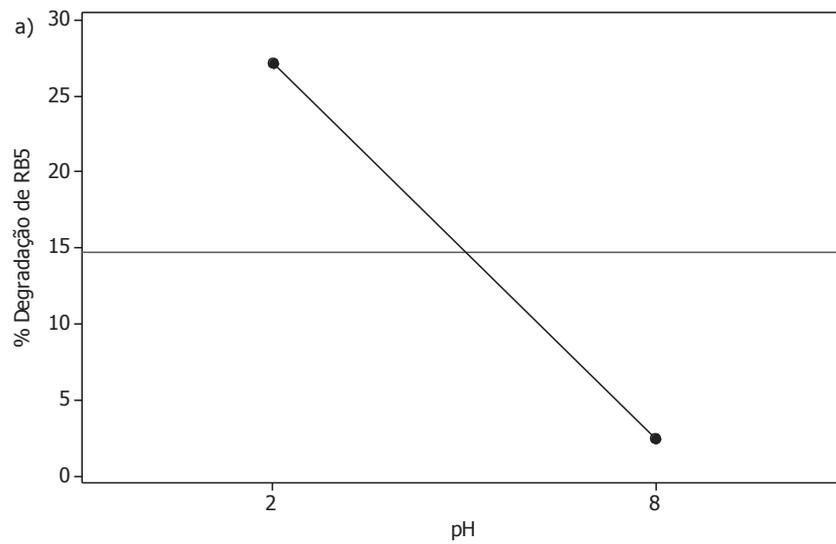


Figura 19 - Gráfico dos efeitos principais: (A) pH; (B) concentração de H₂O₂ (mg/L) e (C) massa de material FAM (g)

Quantidades maiores de H₂O₂ resultaram em maiores percentuais de degradação (Tabela 10, Figura 19.b). Isso sugere que quanto maior a disponibilidade desse reagente no meio reacional, maior será a geração de radicais hidroxila. Uma quantidade menor (20 mg.L⁻¹) não foi suficiente para a geração de •OH e o sistema de degradação foi interrompido.

A interação entre o pH e a quantidade de material FAM acabam sendo mais significativas que o efeito da quantidade de material e a interação entre o pH e a concentração de H₂O₂. Isso justifica o fato do efeito principal pH ser mais significativo, uma vez que, como explicado anteriormente, o pH básico (nível +) faz com que os íons férricos precipitem e a reação não se processe conforme o esperado.

Observa-se que ao mudar a quantidade de material FAM de 0,5 g para 1,5 g, ocorre um acréscimo de 4,5 % na eficiência da degradação. Indicando que uma maior quantidade de material FAM proporciona uma melhor porcentagem de degradação (Figura 19.c).

Tabela 10 - Efeitos calculados para o planejamento fatorial e seus erros padrão.

MÉDIA:	14,72 ± 0,203
Efeitos Principais	
1 (pH)	-24,76 ± 0,407
2 ([H ₂ O ₂])	6,27 ± 0,407
3 (g de material)	4,50 ± 0,407
Interações de dois Fatores	
12	-4,52 ± 0,407
13	-5,10 ± 0,407
23	2,38 ± 0,407
Interação de três Fatores	
123	-5,08 ± 0,407

Em resumo, como todos os efeitos de interação dos fatores são significativos, os efeitos principais serão interpretados conjuntamente. Pode-se apresentar, por meio de um

diagrama (Figura 20), considerando-se apenas os resultados obtidos em pH 2, (melhores respostas), a melhor condição obtida.

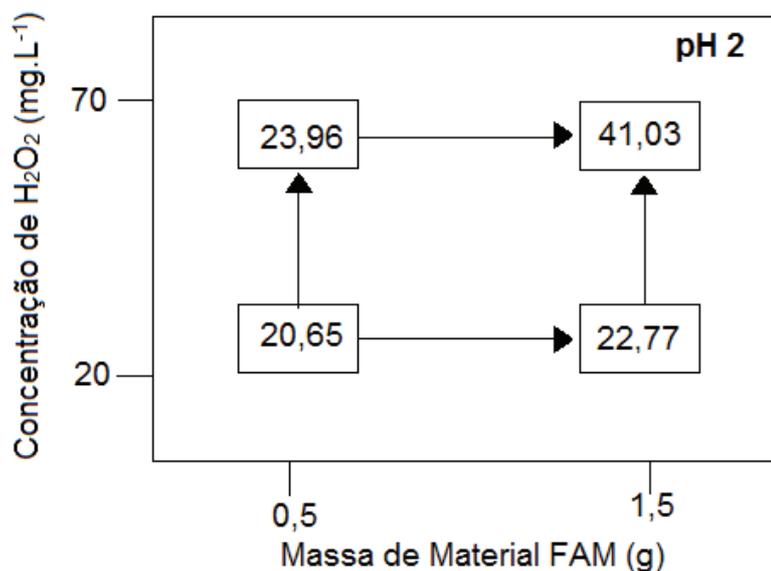


Figura 20 - Interpretação geométrica dos experimentos em pH 2

O melhor resultado corresponde aos seguintes parâmetros: pH 2; concentração de 70 mg.L⁻¹ de H₂O₂ e 1,5 g de material FAM. Essas condições apresentaram um valor de 41,03% de degradação correspondendo ao experimento 7 do planejamento fatorial.

6.2. MONITORAMENTO ESPECTROSCÓPICO DO CORANTE PRETO REATIVO 5 POR PROCESSO FOTO-FENTON

Para o estudo de degradação de RB5, foi considerado o espectro do corante antes e depois do tratamento com processo foto-Fenton (concentração H₂O₂ =70 mg.L⁻¹; 1,5 g de FAM; pH 2 e lâmpada de vapor de Hg), como pode ser observado na Figura 21.

Antes do tratamento, o espectro UV-Vis do corante RB5 consiste de duas principais bandas características de absorção. Uma está na região UV (310 nm) e a outra na região do visível (595 nm). A banda de absorção localizada na região do UV é característica de dois anéis aromáticos adjacentes, ao passo que as bandas localizadas na região do visível são próprias do sistema π conjugado ligado por dois grupos azo.

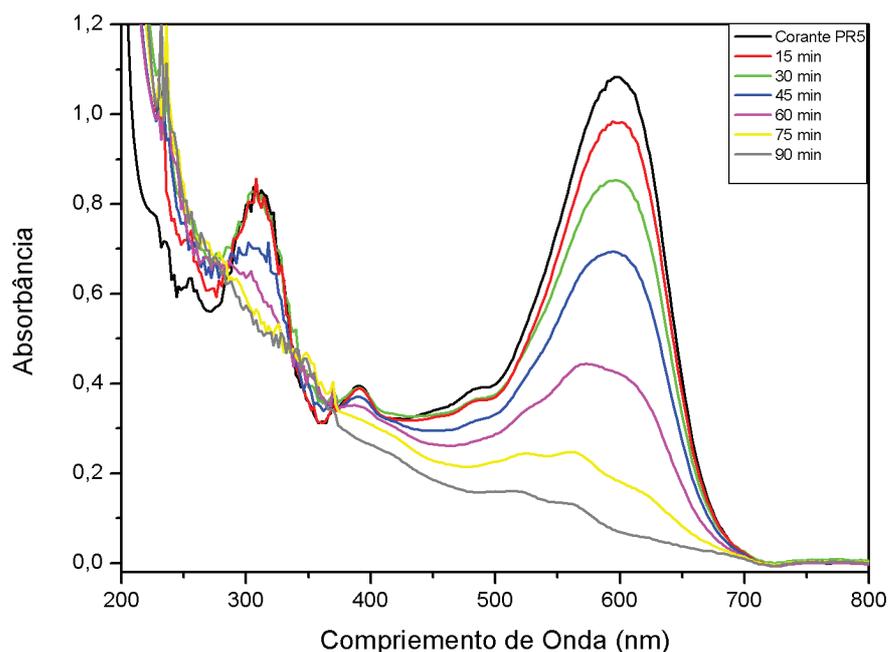


Figura 21 - Monitoramento espectroscópico da degradação do corante RB5

Quando a solução de corante RB5 foi degradada pelo processo foto-Fenton observa-se claramente que a intensidade de absorção da banda localizada na região do visível (595 nm) desaparece mais rapidamente do que a banda da região UV (310 nm), que também desaparece, mas com uma taxa mais lenta. Em determinado momento, mais especificadamente a partir dos 45 minutos observa-se que os valores de absorbância diminuem em toda a janela espectral e não mais em um pico específico (Figura 21).

Para fazer uma comparação mais clara de taxa de remoção de cor (595 nm) e degradação do fragmento aromático (310 nm), a absorbância da solução de corante RB5 em 595 nm e 310 nm, em função do tempo, foi medido para o mesmo processo foto-Fenton (Figura 21) está apresentado na Figura 22. Essa Figura sugere que a ação dos radicais hidroxila é primeiro o ataque aos grupo azo (595 nm) e abrem a ligações N=N, destruindo os sistemas conjugado π e, conseqüentemente causando a descoloração da solução. Já as estruturas aromáticas (310 nm) necessitam de um tempo maior para que comecem a ser destruídas.

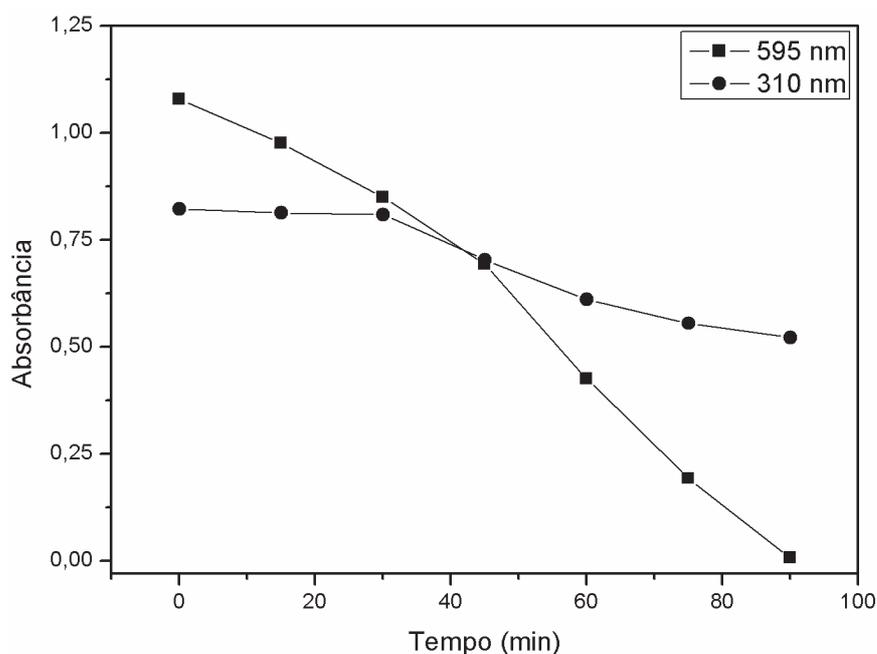


Figura 22 – Comparação entre a remoção de cor (595 nm) e degradação do fragmento aromático (310 nm) da solução de corante RB5 por meio da oxidação por processo foto-Fenton.

Observa-se ainda na Figura 21, que os espectros de absorbância obtidos durante o processo de degradação foto-Fenton apresentam um desvio na região de 200 a 250 nm quando comparados com o espectro do corante RB5 sem nenhum tratamento. Baseando-se nos estudos realizados por NOGUEIRA, *et al* (2005) [94], o qual propôs um método espectrofotométrico para determinação de peróxido de hidrogênio durante reações de photodegradação, pode-se atribuir essa variação de absorbância nessa região de 200 a 250 nm ao peróxido de hidrogênio que ainda não havia sido consumido no processo foto-Fenton no momento da leitura de absorbância da solução. A Figura 23 é tida como referência para afirmar esse fato, já que o espectro de absorbância do H_2O_2 corresponde exatamente à área em discussão.

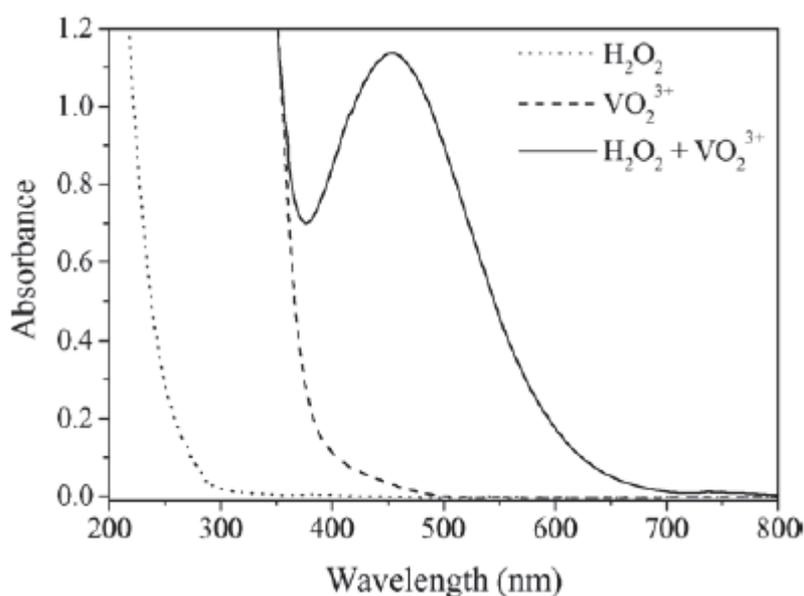


Figura 23 - Espectro de absorvância do peróxido de hidrogênio. Fonte: [94]

6.3. ESTUDO DE REUTILIZAÇÃO DO MATERIAL FAM COM AVALIAÇÃO DE H₂O₂ RESIDUAL E FERRO LIXIVIADO

A fim de verificar se o material FAM apresenta potencial de reutilização para posteriores degradações sem que seja necessário qualquer outro tratamento ao material, foram realizados então quatro processos de degradação por processo foto-Fenton.

Na Figura 24 estão os espectros de absorção obtidos para os quatro processos de degradação. Observa-se, por meio dos resultados de degradação (Tabela 11) que a eficiência do processo foi reduzindo a cada novo reuso do material. Isso porque, conforme observado na Tabela 8, onde estão expostos os resultados de quantificação de ferro no material FAM após cada reuso, a quantidade de catalisador presente no material foi reduzindo-se a cada uso. Devido a lixiviação, de determinadas quantidades do ferro imobilizado, para o meio reacional (Figura 25).

Tabela 11 - Resultados de porcentagem degradação obtidos para cada reuso do material FAM

Tempos	Estudos de Degradação (uso e reuso)			
	1º	2º	3º	4º
0	0	0	0	0
15	9,43	7,30	3,95	7,26
30	36,08	25,57	21,62	17,45
45	60,71	45,27	40,41	29,72
60	82,89	64,17	53,46	37,58
75	93,26	77,98	63,85	46,30
90	96,03	88,18	72,76	53,27

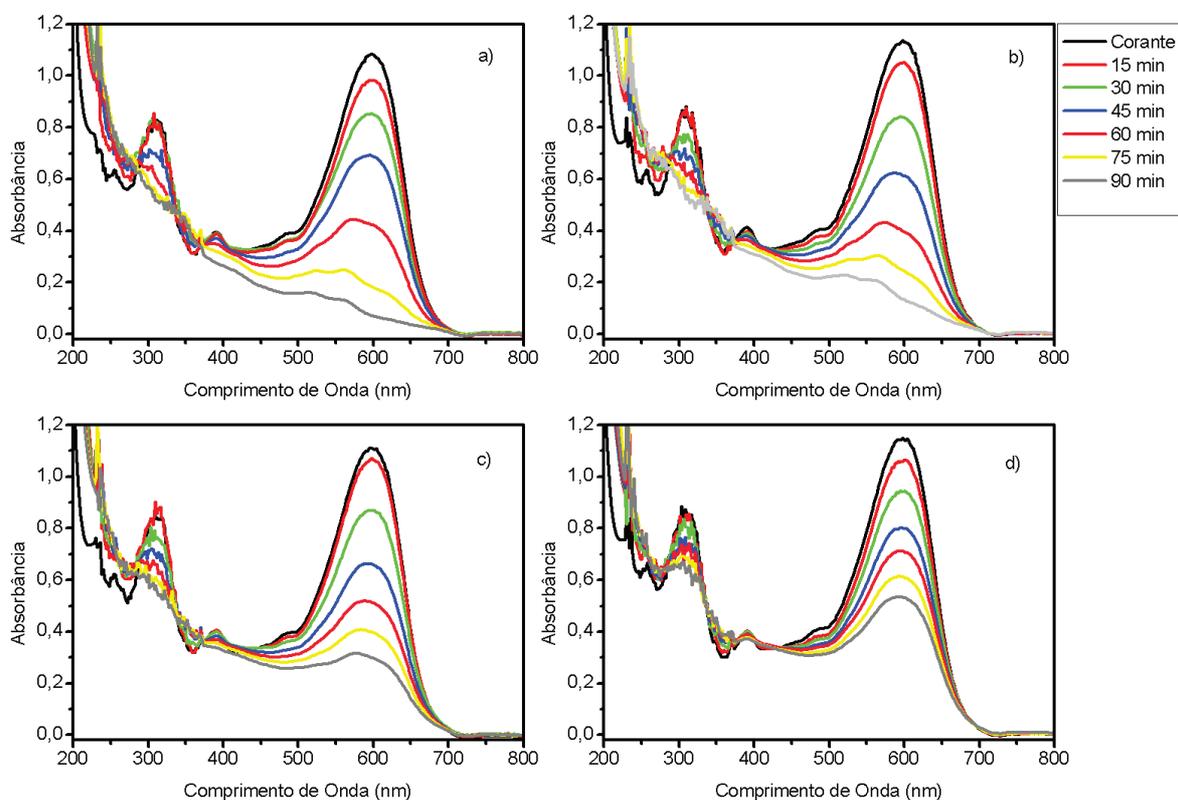


Figura 24 - Espectros de monitoramento da degradação do Corante RB5: A) 1º uso; B) 2º reuso; C) 3º reuso 3; D) 4º reuso do material FAM

A lixiviação de ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}) para o meio reacional foi monitorada (Figura 25) para que assim fosse possível ter um controle do quanto de ferro o material estava liberando e se essa quantidade não estava ultrapassando o limite imposto pela legislação de 15 mg.L^{-1} . Esse estudo evidenciou que havia sim a liberação do catalisador para o

meio, mas as concentrações de ferro em solução encontradas ao final do processo foto-Fenton foram consideravelmente inferior ao limite imposto. Como se observa nos espectros, essa concentração de ferro variou de aproximadamente $0,8 \text{ mg.L}^{-1}$ para o primeiro processo de degradação por foto-Fenton a $0,09 \text{ mg.L}^{-1}$ para o quarto e último reuso do material FAM.

O material se revelou com potencial para atuar como liberador de íons férricos para o meio reacional, indicando que o processo foto-Fenton homogêneo é mais atuante que o heterogêneo, em função da liberação de íons férricos para o meio. Este fato é de grande relevância, uma vez que a quantidade liberada não ultrapassa o limite imposto pela legislação.

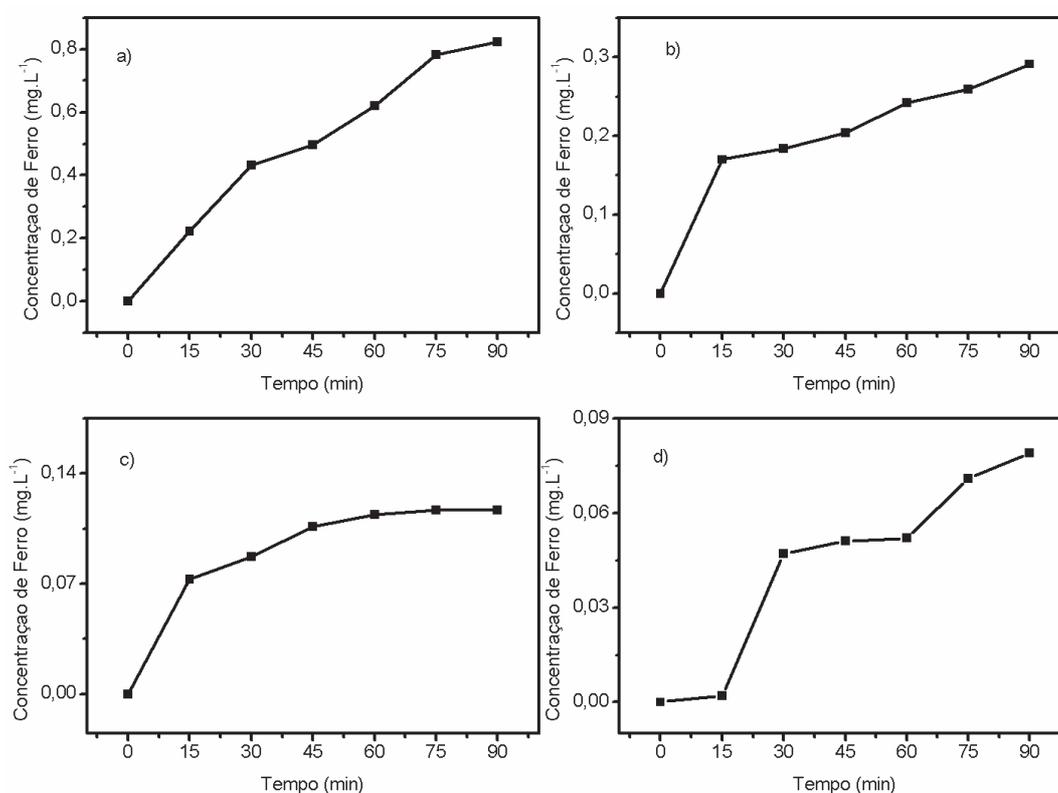


Figura 25 - Lixiviação do ferro para o meio reacional durante a degradação do corante RB5 No: A) 1º uso; B) 2º reuso; C) 3º reuso 3; D) 4º reuso do material FAM

A Figura 26 ilustra claramente o decaimento da eficiência do material FAM ao longo das quatro degradações realizadas com o mesmo material (reuso).

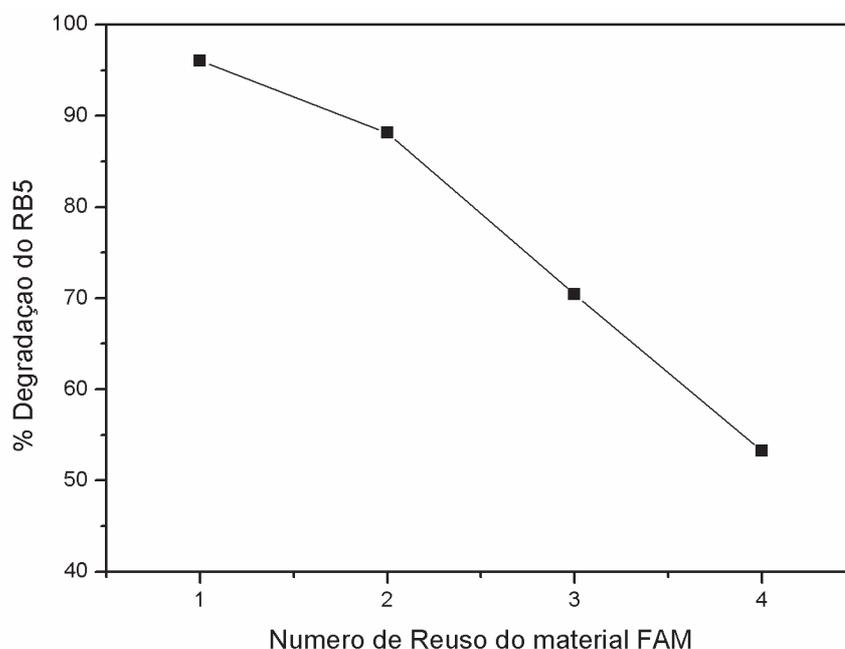


Figura 26 - Gráfico de acompanhamento da eficiência do material FAM em seus 4 reusos.

Importante observar que para os espectros da Figura 24, também há o sinal correspondente ao peróxido de hidrogênio. A Tabela 12 apresenta os valores de peróxido de hidrogênio residual ao final do processo de degradação. Observa-se que, com exceção dos valores referentes a 1º e 2º degradação, há um valor elevado de peróxido de hidrogênio residual. Isso pode ser explicado pela redução da quantidade de íons férricos no meio reacional, o que conseqüentemente reduziu a velocidade de consumo de peróxido de hidrogênio do meio, causando um decaimento na geração de radicais hidroxila e conseqüentemente na degradação da solução do corante RB5, conforme observou-se na Tabela 11.

Tabela 12 - Valores residuais de H_2O_2 ao final do processo de degradação.

Estudos de degradação	H_2O_2 residual ($mg.L^{-1}$)
1º uso	35,88
2º reuso	31,90
3º reuso	50,59
4º reuso	58,24

6.4. MONITORAMENTO ESPECTROSCÓPICO DO CORANTE PRETO REATIVO 5 POR PROCESSO H₂O₂ / UV

Para fins comparativos, essa degradação foi realizada sem a presença do material FAM. Observa-se que os resultados são inferiores ao obtidos por meio do processo foto-Fenton (com uso do material FAM).

A Figura 27 apresenta os espectros de absorvância obtidos para a degradação sem o material FAM. Esse comportamento observado já era esperado, uma vez que o bulbo de vidro utilizado bloqueia parcialmente a radiação UV, sendo que apenas a radiação UVA (315 – 40 nm) passa e a radiação UVB (280 – 315 nm) e UVC (100 – 280 nm) são bloqueadas, fato que reduz a geração de radicais hidroxila. Por esta maneira os processo Fenton e Foto-Fenton são utilizados, pela maior geração de radicais •OH.

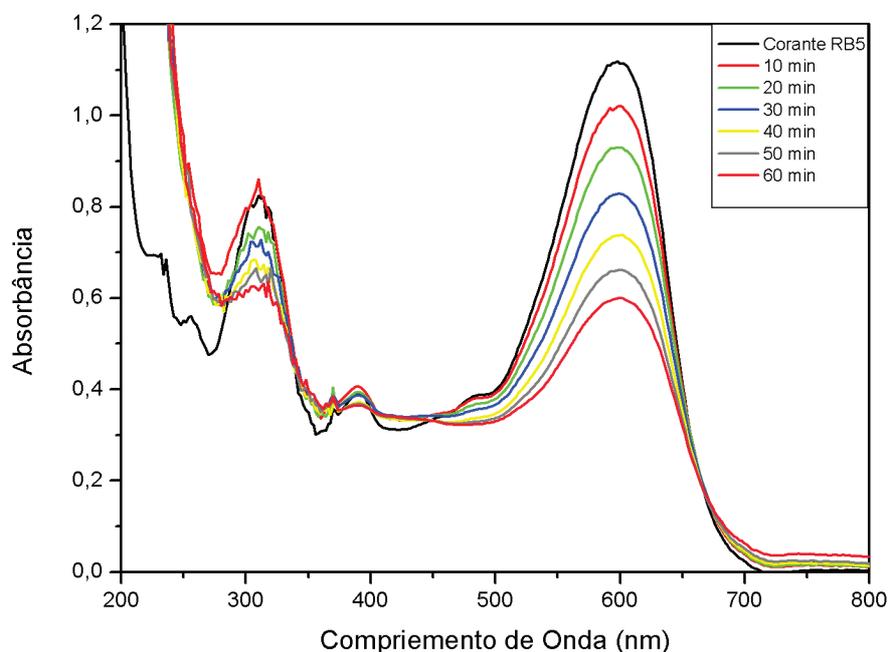


Figura 27 - Monitoramento espectroscópico da degradação do corante preto reativo 5 por H₂O₂ / UV

Ao fim deste processo obteve-se uma eficiência de 46,38% em uma hora de degradação. Esse valor corresponde a 44,05% do valor obtido para o mesmo tempo de reação da degradação no processo foto-Fenton com uso do material FAM. Essa diferença é justificada pela presença do material FAM no meio reacional, uma vez que isso faz com que haja uma maior quantidade de espécies •OH no meio.

7. TESTE DE ADSORÇÃO

Os testes de adsorção dos materiais FAB, FAA e FAM, foram realizados para evidenciar a eficiência do material FAM por meio de sua atuação no processo foto-Fenton e não por absorção do corante.

A Figura 28 apresenta os espectros de absorbância obtidos para os materiais. Observa-se que há mínima adsorção do corante nos materiais, o que comprova a atuação do material FAM como catalisar do processo foto-Fenton. Quantitativamente, pode se dizer que os valores de absorção foram de 1,13 % para FAB, 1,89 % para FAA e 2,27% para FAM.

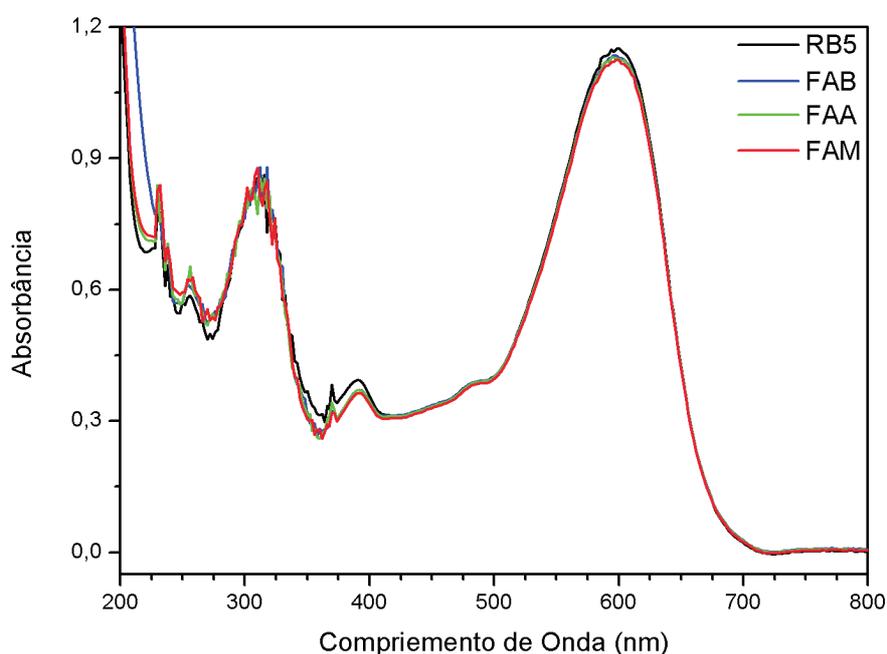


Figura 28 - Monitoramento espectroscópico da adsorção dos materiais desenvolvidos.

Considerando que a primeira degradação realizada utilizando o material FAM apresentou 96,03% de degradação da solução de corante preto reativo 5 e que este material apresentou 2,27 % de absorção, então o valor real da eficiência do material, corresponde a 93,76 %.

8. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos do desenvolvimento e caracterização do material mostraram a presença efetiva do catalisador sob a fibra. Apesar de encontrado em baixa concentração, o ferro foi imobilizado no suporte e isso possibilitou o prosseguimento dos experimentos.

Análises como espectroscopia de energia dispersiva e espectroscopia UV-Vis sólido, possibilitaram a identificação qualitativa do íon férrico no material FAM.

Já por meio das análises realizada por meio de espectrometria de absorção atômica em chama, foi possível determinar quantitativamente o metal no material FAM. Obtendo-se então como resultado $6,8 \times 10^{-2}$ % (m/m) de ferro imobilizado no material.

Ao analisar os resultados obtidos da microscopia eletrônica de varredura, das análises termogravimétricas e dos espectros obtidos na espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, é possível afirmar que o material FAB não sofreu nenhuma alteração na sua morfologia, na sua estabilidade térmica e principalmente nem na sua composição final. Os espectros de infravermelho obtidos após a aplicação do material, evidenciou a atuação do material como suporte para o catalisador férrico, não atuando em nenhum momento como um material adsorvente do corante.

A partir da realização do planejamento fatorial 2^3 , foi possível obter-se então as melhores condições (pH 2; concentração de peróxido de hidrogênio de 70 mg.L^{-1} e 1,5 g de material FAM) para a aplicação do material desenvolvido. Sendo que os resultados obtidos para a degradação de corantes do tipo azo, foram satisfatórios até quando o mesmo material é reutilizado para posteriores degradações.

O controle da degradação do corante, do ferro lixiviado para o meio reacional e da quantidade de peróxido residual, apresentou resultados satisfatórios, uma vez que a degradação apresentou valores superiores a 90% ; o ferro lixiviado permaneceu abaixo do limite de 15 mg.L^{-1} imposto pela legislação; em especial os resultados do peróxido de hidrogênio residual, apontaram que uma quantidade menor ainda desse oxidante pode ser adicionada ao meio reacional sem que altere os bons resultados obtidos da degradação.

De forma geral, o sistema proposto para a modificação do material é uma alternativa promissora para o tratamento de corantes do tipo azo, em função do seu baixo custo e simplicidade.

9.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] RODRIGUES, S. D. C.; MADEIRA, L. M.; BOAVENTURA, R. A. R. Treatment of textile effluent by chemical (fenton's reagent) and biological (sequencing batch reactor) oxidation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, n. 0, p. 1551-1559, 2009.
- [2] ROBINSON, T.; MCMULLAM, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**,. v. 77, n. 0, p. 247-255, 2001.
- [3] SRINIVASAN, A.; VIRARAGHAVAN, T. Descolorization of dye wastewaters by biosorbents: A Review. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 10, 1915-1929, 2010.
- [4] CHUNG, KT.; STEVENS, CJ.; Cerniglia, CE. The Reduction of azo dyes by the intestinal microflora. **Critical Reviews in Microbiology**,. v. 18, n. 3, p.175-197, 1992.
- [5] UMBUZEIRO, G. A.; FREEMAN, H. S.; WAREEN, S. H.; OLIVEIRA, D. P.; TERAQ, Y.; WATANABE, T.; CLAXTON, L. D.; The contribution of azo dyes to the mutagenic activity of the cristais river. **Chemosphere**, v. 60, n. 0, p. 55-64, 2005.
- [6] CHUNG, KT.; STEVENS, SEJ.; Degradation of azo dyes by environmental microorganisms and helminthes. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 54, n. 0, p.435-441, 1993.
- [7] HSUEH, C. L.; HUANG, Y. H.; WANG, C. C.; CHEN, C. Y. Degradation of azo dyes using low iron concentration of fenton and fenton-like system. **Chemosphere**, v. 58, n.10, p. 1409-1414, 2005.
- [8] GUIMARÃES, J. R.; MANIERO, M. G.; ARAUJO, R. N. A comparative study on the degradation of rb-19 dye in an aqueous medium by advanced oxidation processes. **Journal of Environmental Management**, v. 110, n.0, p. 33 – 39, 2012.
- [9] ELMORSI, T. M.; RIYARD, Y. M.; MOHAMED, Z. H.; ABD EL BARY, H. M. H. Decolorization of mordant red 73 azo dye in water using H₂O₂/UV and photo-fenton treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n. 0, p. 352 – 358, 2010.

-
- [10] IDEL-AOUAD, R.; VALIENTE, M.; YAACOUBI, A.; TANOUTI, B.; LÓPEZ-MESAS, M. Rapid decolourization and mineralization of the azo dye C.I. acid red 14 by heterogeneous fenton reaction. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 0, p. 745-750, 2011.
- [11] OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination – A Review. **Science of the Total Environment**, v. 409, n. 0, p. 4141- 4166, 2011.
- [12] NIGAM, P.; BANAT, I. M.; SINGH, D.; MARCHANT, R. Microbial process for the decolorization of textile effluent containing azo, diazo and reactive dyes. **Process Biochemistry**, v. 31, n. 5, p. 435 – 442, 1996.
- [13] HAJI, S.; BENSTAALI, B.; AL-BASTAKI, N. Degradation of methyl orange by UV/H₂O₂ advanced oxidation process. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 0, p. 134-129, 2011.
- [14] RODRÍGUEZ, E. M.; MÁRQUEZ, G.; LION, E. A.; ÁLVAREZ, P. M.; AMOT, A. M; BELTRÁN, F. J. Mechanism considerations for photocatalytic oxidation ozonation and photocatalytic ozonation of some pharmaceutical compounds in water. **Journal of Environmental Management**, v. 127, n. 0, p. 114 – 124, 2013.
- [15] CHAUHAN, R.; KUMAR, A.; CHAUDHARY, R. P. Photocatalytic degradation of methylene blue with Cu doped ZnS nanoparticles. **Journal of Luminescence**, v. 145, n. 0, p. 6-12, 2014.
- [16] PURCENO, A. D.; TEIXEIRA, A. P. C.; SOUZA, A. B.; ARDISSON, J. D.; MESQUITA, J. P. DE; LAGO, R. M. Ground vermiculite as catalyst for the fenton reaction. **Applied Clay Science**, v. 69, n. 0, p. 87-92, 2012.
- [17] PERINI, J. A. DE L.; PEREZ-MOYA, M.; NOGUEIRA, R. F. P. Photo-Fenton degradation kinetics of low ciprofloxacin concentration using different iron sources and pH. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 259, n. 0, p. 53-58, 2013.
- [18] AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corantes azo. **Eng. Sanit. Ambiente**, v. 14, n. 0, p. 543-550, 2009.
- [19] LIU, X.; QIU, M.; HUANG, C. Degradation of the reactive black 5 by Fenton and Fenton-Like system. **Procedia in Control Engineering**, v. 15, n. 0, p. 4835-4840, 2011.
-

-
- [20] CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n° 430 de 2011. Dispões sobre as condições e padrões de lançamentos de efluentes complementam e alteram a Resolução n° 357, de 17 de março de 2005, Brasília: MMA, p. 1126, 2012.
- [21] DAUD, N. K.; HAMEED, B. H.; Fenton-Like oxidation of reactive black 5 solution using iron-Montmorillonite K10 catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, n. 0, p. 1118-1121, 2010.
- [22] KATAYAMA, S.; ZHAO, L.; YONEZAWA, S.; IWAI, Y. Modification of the surface of cotton with supercritical carbon dioxide and water to support nanoparticles. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 61, n. 0, p. 199-205, 2012.
- [23] SKOOG, H. D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6° Ed.; Porto Alegre: Editora Bookman, 2009.
- [24] VOGEL, A. I. **Análise química quantitativa**. 6° Ed.; Rio de Janeiro: Editora LTC, 2002.
- [25] TOLEDO, R. A. S. Tecnologia da Reciclagem. **Química Textil**, p 8-14, 2004.
- [26] 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.
- [27] SOUZA, C. R. L.; ZAMORA, P. P. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. **Química Nova**, v. 28, n. 0, p. 226-228, 2005.
- [28] FREIRE, F. B.; FREITAS, S. I.. Avaliação da remoção de cor de um efluente têxtil sintético. **Engenharia Ambiental**. v. 7, n. 0, p. 241-249, 2010.
- [29] RIBEIRO, K. **Imobilização de íons férricos em acetato de celulose e sua aplicação na degradação de corantes reativos**. 2011 Dissertação. Universidade Estadual do Centro Oeste.
- [30] PERES, C. S.; ABRAHÃO, A. J. Características de sistemas de tratamento de águas residuais das indústrias têxteis. **Química Têxtil**. v. 21, n. 0, p. 22 – 39, 1998.
- [31] BELTRAME, L. T. C. **Caracterização de efluente têxtil e proposta de tratamento**. 2000. Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
-

-
- [32] NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A Fotocatélise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental. **Química Nova**. v. 21, n. 1, p. 69-72, 1997.
- [33] ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química. Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3º Ed.; Porto Alegre: Bookman; p. 114 – 115, 2006.
- [34] CHRISTIE, R. M. **Colour Chemistry**. The Royal Society of Chemistry. 2001
- [35] KIMURA, I. Y.; GONÇALVES JR., A. C.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. DE. Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana, **Polímeros: Ciência E Tecnologia**, v. , n., p. 51-57, 1999.
- [36] DURÁN, N.; MORAIS, S. G.; FREIRE, R. S. Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and oxonation processes. **Chemosphere**, v. 40, n. 0, p. 369 – 373, 2000.
- [37] GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, v. 23, n.1, p. 71-78, 2000.
- [38] ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. O descarte dos corantes Têxteis. **Ciência Hoje**, p. 61-71, 2001.
- [39] ROSA, J. M.; BAPTISTA, E. A.; SANTANA, J. C. C. Reuso de efluentes têxteis gerados por tingimentos de algodão efetuados com corantes pretos. **Química Têxtil**, v. 101, n. 0, p. 35-43, 2010.
- [40] ARAÚJO, R. N. **Degradação do corante azul reativo 19 usando UV; H₂O₂; UV/H₂O₂; Fenton; foto-Fenton: Aplicação em efluentes têxteis**. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UNICAMP. Campinas-SP.
- [41] LEÃO, M. M. D.; CARNEIRO, V. C.; SCHWABE, W. K.; RIBEIRO, E. D. L.; TORQUETTI, Z. S. C.; SOARES, A. F. S.; NETO, M. L. F. **Controle Ambiental na indústria têxtil: Acabamento de Malhas**. (2002) Segrac Editora e Gráfica Limitada, Belo Horizonte - MG.
- [42] COUTO, S. R.; DOMÍNGUEZ, A.; SANROMÁN, A. Photocatalytic degradation of dyes in aqueous solution operating in a fluidised bed reactor. **Chemosphere**, v. 46, n. 0, p. 83-86, 2001.

-
- [43] MÉNDEZ, M. A.; TOVAR, G. R.; DÁVILA, M.; ORNELAS, O.; ELIZALDE, M. P. Degradation of reactive Black 5 and basic yellow 28 on metallic-polymer composites. **Portugaliae Electrochimica Acta**, v. 26, n. 1, p. 89 – 100, 2008.
- [44] AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. **Water Res.**, v. 34, n. 3, p. 927 – 935, 2000.
- [45] ELIZARDE-GONZÁLES, M. P.; GEYER, W.; GUEVARA-VILLA, R. G.; MATTUSCH, J.; PELAÉZ-CID, A. A.; WENNRICH, R. Characterization of an adsorbent prepared from maize waste and adsorption of three classes of textile dyes. **Colloids and Surfaces**, v. 278, n. 0, p. 89 – 97, 2006.
- [46] EREN, Z.; ACAR, F.N. Equilibrium and kinetic mechanism for reactive black 5 sorption onto high lime stone fly ash. **J. of Hazardous Mat.**, v. 143, n. 0, p. 226 – 232, 2007.
- [47] FARAJI, M.; YAMINI, Y.; TAHMASEBI, E.; SALEH, A.; NOURMOHAMMADIAN, F. Cetyltrimethylammonium bromide-coated magnetite nanoparticles as highly efficient adsorbent for rapid removal of reactive dyes from the textile companies wastewaters. **J. Iran. Chem. Soc.**, v. 7, n. 0, p. 130 – 144, 2010.
- [48] CHUNG, K. T.; CERNIGLIA, C. E. Mutagenicity of azo dyes: structure – activity relationships. **Mutation Research**, v. 277, n. 3, p. 201 – 220, 1992.
- [49] LIMA, R. O. A.; BAZO, A. P.; SALVADORI, D. M. F.; RECH, C. M.; OLIVEIRA, D. P.; UMBUZEIRO, G. A. Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source. **Mutation Research / Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 636, p. 53 – 60, 2007.
- [50] KUNZ, A.; ZAMORA, P. P. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n.1, p. 78 – 82, 2002.
- [51] NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, R. A.; VILLA, R. D. Fundamentos e Aplicações Ambientais dos Processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400 – 408, 2007.
- [52] WILL, I. B. S.; TEIXEIRA, A. C. S. C.; GURADANI, R.; NASCIMENTO, C. A. O.; Photo-Fenton degradation of wastewater containing organic compounds in solar reactors. **Separation and Purification Technology**, v. 34, n. 0, p. 51 – 57, 2004.
-

-
- [53] ARAUJO, F. V. F.; YOKAYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C. Estudo da aplicação de processo Fenton na degradação de corante reativo. **Ciência e Tecnologia**, v. 7, n. 2, p. 19 – 26, 2007.
- [54] MACHULEK JR. A.; OLIVEIRA, S. C.; OSUGI, M. E.; FERREIRA, V. S.; QUINA, F. H.; DANTAS, R. F.; OLIVEIRA, S. L.; CASAGRANDE, G. L.; ANAISSI, F. J.; SILVA, V. O.; CAVALCANTE, R. P.; GOZZI, F.; RAMOS, D. D.; ROSA, A. P. P.; SANTOS, A. P. F.; CASTRO, D. C.; NOGUEIRA, J. A. Application of Different Advanced Oxidation Processes for the Degradation of Organic Pollutants, Organic Pollutants - **Monitoring, Risk and Treatment**, Prof. M.Nageeb Rashed (Ed.), ISBN: 978-953-51-0948-8, 2013.
- [55] MATTOS, I. L. M.; SHITAISHI, K. A.; FERNANDES, J. R. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. **Química Nova**, v. 26, n. 3, p. 373 – 380, 2003.
- [56] NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, n. 0, p. 33 – 50, 2003.
- [57] YASSUMOTO, L.; MONEZI, N.; TAKASHIMA, K. Descoloração de alguns azocorantes por processos de fotólise direta e H₂O₂/UV. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v 30, n. 2, p. 117 – 124, 2009.
- [58] SHU, H-Y.; HSIEH, W-P. Treatment of dye manufacturing plant effluent using an annular UV/H₂O₂ reactor with multi-UV lamps. **Separation and Purification Technology**, v. 69, n. 0, p. 379 – 386, 2006.
- [59] ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; MAROTTA, R.; RADOVNIKOVIC, A. Ozonation and H₂O₂/UV treatment of clofibric acid in water: a kinetic investigation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 103, n. 0, p. 233 – 246, 2003.
- [60] MACEDO, L. C.; PAULI, E. D.; MANECHINI, B. P.; ZAIA, D. A. M.; SANTANA, H. Remediação de águas residuais por fotocatalise heterogênea: Estudo dos parâmetros experimentais aplicados a fotocatalise eletroquímica. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 27, n. 1, p. 11 – 21, 2006.
- [61] CERVANTES, T. N. M. ZAIA, D. A. M.; SANTANA, H. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos. **Química Nova**, v. 32, n. 9, p. 2423 – 2428, 2009.
-

-
- [62] UTSET, B.; GARCIA, J.; CASADO, J.; COMONECH, X. J.; PERAL, J. Replacement of H_2O_2 by O_2 in Fenton and photo-Fenton reactions. **Chemosphere**, v.41, n. 8, p. 1187 – 1192, 2000.
- [63] LUCAS, M. S.; PERES, J. A. Decolorization of the azo dye reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. **Dyes and Pigments**, v. 71, n. 0, p. 236 – 244, 2006.
- [64] PEREIRA, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A. MURAD, E. Iron oxide catalysts: Fenton and Fenton-like reactions a review. **Clay Minerals**, v. 47, n. 0, p. 285 – 302, 2012.
- [65] SAFARZADEH – AMIRI, A.; BOLTON, J.; CATER, S. R. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. **Journal Elsevier**, v. 31, n. 0, p. 787 – 798, 1997.
- [66] PAVAN, F. A.; FRANCISCO, M. S. P.; LANDERS, R.; GUSHIKEM, Y. Adsorption of Phosphoric Acido n Niobium Oxide Coated Cellulose Fiber: Preparation, Characterization and Ion Exchange Property. **J. Braz. Chem. Soc.**, v.16, n.4, p. 815 – 820, 2005.
- [67] SILVA, A. S. A.; SILVA, F. L. H.; CARVALHO, M. W. N. C.; PEREIRA, K. R. D. O. Hidrólise de Celulose por Catalisadores Mesoestruturados NiO-MCM-41 e MoO₃-MCM-41. **Química Nova**, v. 35, n.0, p. 638-688, 2012.
- [68] TOLEDO, E. A.; GUSHIKEM, Y.; DE CASTRO, S. C.; Antimony(III) Oxide Film on a Cellulose Fiber Surface: Preparation and Characterization of the Composite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.225, n.2, p. 455-459, 2000.
- [69] GRANSTROM, M. (2009). **Cellulose Derivatives: Synthesis, Properties and Applications**. Dissertação (Mestrado em Química). University of Helsinki. Finland.
- [70] LOSCHER, F.; RUCKSTUHL, T.; JAWOREK, T.; WEGNER, G.; SEEGER, S. Immobilization of Biomolecules on Langmuir-Blodgett films of Regenerativo Cellulose Derivatives. **Langmuir**, v. 14, n. 10, p. 2786-2789, 1998.
- [71] CHUNG, T. S.; LOT, K.; GOH, S.K. Development of cellulose acetate membranes for bacteria immobilization to remove phenol. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 68, n. 10, p. 1677-1688, 1998.
- [72] MUXEL, A. A.; GIMENEZ, S. M. A.; ALMEIDA, F. A. S.; ALFAYA, R. V. S.; ALFAYA, A. A. S. Cotton Fiber/ZrO₂, A new Material for Adsorption of Cr(VI) Ions in Water. **Clean – Soil, Air, Water**, v. 39, n. 3, p. 289-295, 2011.
-

-
- [73] LEDERER, M. The Perchlorate Effect With Metallo-Cyanide Complexes on Cellulose Anion Exchange Thin Layers. **Anal Chim. Acta**, v. 364, n. 1-3, p. 93-95, 1998.
- [74] GUSHIKEM, Y.; CAMPOS, E. A. Cobalt (II) Hematoporphyrin IX immobilized in a Cellulose Acetate Niobium (V) Oxide Composite Membrane: Preparatuin and Oxygen Reduction Study. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 9, n.3, p. 273-278, 1998.
- [75] EGOROV, V. M.; SMIRNOVA, S. V.; FORMANOVSKY, A. A.; PLETNEV, I. V.; ZOLOTOV, Y. A. Dissolution of Cellulose in Ionic liquids as a Way to Obtain Test Materials for Metal-Ion Detection. **Anal Bional Chem**, v. 387,n. 0, p. 2263-2269, 2007.
- [76] FELSNER, L. M.; BRUNS, R. E.; MATOS, J. DO R. Influência do Material e volume do porta-amostra na determinação termogravimétrica do teor de cinzas em mel. **Química Nova**, 28, 4 (2005) 713-715.
- [77] BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for Experimenters**, first ed., Willey Press: New York, 1978.
- [78] NETO, B. DE B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer Experimentos**, second ed., Unicamp: Campinas, 2002.
- [79] OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA, R. F. P.; GOMES, NETO, J. A.; JARDIM, W. F.; ROHWEDDER, J. J. R. Sistemas de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar H₂O₂ em processo de fotodegradação por reação de foto-Fenton. **Química Nova**, v. 24, n.2, p. 188 – 190, 2001.
- [80] SHERMAN, D. M.; WAITE, T. D. Electronic spectra of Fe³⁺ oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV. **American Mineralogist**, v.70, p. 1262-1269, 1985.
- [81] PEULON, S.; BARAIZE, Q.; CHAUSSÉ, A. Iron compounds electrodeposited onto a transparent semiconductor: Synthesis and characterization by UV-vis spectroscopy. **Electrochimica Ata**, n.52, p.7681-7688, 2007.
- [82] SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**, 3° Ed. Editora Bookman, São Paulo, 2003.
- [83] HARTZELL-LAWSON, M. M.; HSIEH, Y. L.; Characterizing the Noncellulosics in Developing Cotton Fibers. **Textile Research Journal**, v. 70,n. 9,p. 810-819, 2000.

-
- [84] UDDIN, M. J.; CESANO, F.; SCARANO, D.; BONINO, F.; AGOSTINI, G.; SPOTO, G.; BORDIGA, S.; ZECCHINA, A. Cotton textile fibres coated by Au/TiO₂ films: Synthesis, characterization and self cleaning properties. **Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry**, v. 199, p. 64-72, 2008.
- [85] MONIER, M.; EL-SOKKARY, A. M. A. Modification and characterization of cellulosic cotton fibers for efficient immobilization of urease. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 51, p. 18-24, 2012.
- [86] NAMDURI, H.; NASRAZADANI, S. Quantitative analysis of iron oxides using Fourier transform infrared spectrophotometry, **Corrosion Science**. 50 (2008) 2493-2497.
- [87] YIN, C.; LI, J.; XU, Q.; PENG, Q.; LIU, Y.; SHEN, X. Chemical modification of cotton cellulose in supercritical carbon dioxide: Synthesis and characterization of cellulose carbamate. **Carbohydrate Polymers**. v. 67, p. 147-154, 2007.
- [88] ABIDI, N.; EQUET, E.; CABRALES, L.; GANNAWAY, J.; WILKINS, T.; WELLS, L. W. Evaluating cell wall structure and composition of developing cotton fibers using fourier transform infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 107, n° 1, p. 476-486, 2008.
- [89] NIQUIST, R. A.; KAGEL, R. O. **Infrared spectra of inorganic compounds**, Academic Press: Orland, 1971.
- [90] ABIDI, N.; CABRALES, L.; HEQUET, E. Fourier transform infrared spectroscopic approach to the study of the secondary cell wall development in cotton fiber. **Cellulose**, v. 17, n°2, p. 309-320, 2010.
- [91] ABIDI, N., CABRALES, L., HEQUET, E. Thermogravimetric analysis of developing cotton fibers. **Thermchimica Acta**, v. 498, n. 0, p. 27-32, 2010.
- [92] FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N. ZAMORA, P. P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v.23, n. 4, p.504-511, 2000.
- [93] ZANELLA, G.; SHARF, M.; VIEIRA, G. A.; ZAMORA, P. P. Tratamento de banhos de tingimento têxtil por processos foto-Fenton e avaliação da potencialidade de reuso. **Química Nova**, vol.33, n.5, p. 1039 – 1043, 2010.
-

[94] NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, n. 0, p. 86 – 91, 2005.