

UNIVERSIDADE DO SAGRADO CORAÇÃO

EDUARDA GARCIA MAIA ADAS

**TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO
CORANTES INDUSTRIAIS POR ADSORÇÃO EM
MICROFIBRA DE CELULOSE VEGETAL E
PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

BAURU
2013

EDUARDA GARCIA MAIA ADAS

**TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO
CORANTES INDUSTRIAIS POR ADSORÇÃO EM
MICROFIBRA DE CELULOSE VEGETAL E
PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas como parte dos requisitos para obtenção do título de bacharel em Engenharia Química, sob orientação da Profa. Dra. Márcia Rodrigues de Moraes Chaves.

BAURU
2013

A2217t	<p data-bbox="526 1310 867 1339">Adas, Eduarda Garcia Maia</p> <p data-bbox="526 1373 1284 1497">Tratamento de efluentes contendo corantes industriais por adsorção em microfibras de celulose vegetal e processos oxidativos avançados / Eduarda Garcia Maia Adas -- 2013. 57f. : il.</p> <p data-bbox="581 1533 1182 1562">Orientadora: Profa. Dra. Márcia R. de M. Chaves.</p> <p data-bbox="526 1596 1263 1686">Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade do Sagrado Coração – Bauru – SP.</p> <p data-bbox="526 1722 1284 1812">1. Efluentes industriais. 2. Rodamina B. 3. Microcelulose. 4. Adsorção. 5. Foto-Fenton. I. Adas, Eduarda Garcia Maia. II. Título.</p>
--------	--

EDUARDA GARCIA MAIA ADAS

**TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO CORANTES
INDUSTRIAIS POR ADSORÇÃO EM MICROFIBRA DE CELULOSE
VEGETAL E PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas da Universidade do Sagrado Coração como parte dos requisitos para obtenção do título de bacharel em Engenharia Química, sob orientação da Profa. Dra. Márcia Rodrigues de Moraes Chaves.

Banca examinadora:

Profa. Dra. Márcia Rodrigues de Moraes Chaves
Universidade do Sagrado Coração

Prof. Me. André Luis Antunes de Almeida
Universidade do Sagrado Coração

Prof. Dr. Sandro Megale Pizzo
Universidade Federal de São Carlos

Bauru, 10 de dezembro de 2013.

Dedico este trabalho,

Aos meus pais, que mesmo sem o contato diário durante a faculdade, foram minha fonte de inspiração e força.

Aos meus irmãos, que me fazem todos os dias desejar ser uma pessoa melhor a fim de que em algum momento lhes possa servir de exemplo de vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo que fez, faz e ainda fará por mim.

A meu pai Sergio e minha mãe Cristina, pelo exemplo de vida e por terem priorizado a educação à mim e aos meus irmãos, ainda que em muitas vezes com dificuldades.

Aos meus irmãos Felipe e Rodrigo por toda a motivação em buscar o meu sonho.

A minha orientadora Profa. Dra. Márcia Rodrigues de Moraes Chaves, pela orientação, apoio e principalmente pela amizade desenvolvida durante este trabalho.

Ao Engenheiro Químico, Prof. Dr. Sandro Megale Pizzo, pelos anos de convívio na faculdade, por ensinar com amor e alegria aquilo que sabe, e acima de tudo, pela sua valiosa amizade.

Ao Coordenador do curso de Engenharia Química, Prof. Me. André Luis Antunes de Almeida pelo apoio e amizade.

Ao Prof. Dr. Alcides Lopes Leão, FCA/UNESP Botucatu e ao Prof. Dr. Antonio Graeff, FC/UNESP Bauru pelas análises físico-químicas, fundamentais para a execução deste trabalho.

A USC, por disponibilizar o Laboratório de Bioquímica para que eu pudesse realizar o meu experimento.

A todos os amigos da graduação que fizeram com que esses 5 anos fossem resumidos em momentos de muita alegria mesmo com toda a tensão que um curso de engenharia oferece. Obrigada pela amizade verdadeira que espero ter comigo além da faculdade, para toda a vida. Um agradecimento especial à companheira de laboratório Talita Munhoz Rodrigues que colaborou para que este projeto fosse concluído.

E a todos os meus outros amigos do ambiente externo à faculdade, amigas de anos ou amigas recém-conquistadas, que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste estudo.

“As pessoas que vencem neste mundo são as que procuram as circunstâncias de que precisam e, quando não as encontram, as criam.”

(George Bernard Shaw)

RESUMO

O tratamento de efluentes industriais é um assunto de alta prioridade, devido à relação direta com a qualidade da saúde humana e ambiental. Sabe-se que aproximadamente 10.000 tipos de corantes são produzidos mundialmente em escala industrial, e cerca de 2.000 são disponibilizados à indústria têxtil. No Brasil, das aproximadamente 20 toneladas/ano de corantes consumidos por este segmento, cerca de 20% são descartados como efluentes, sendo considerada como principal perda a fixação incompleta dos corantes à fibra durante o processo de tingimento. A visibilidade, toxicidade e natureza persistente de vários corantes sintéticos têm motivado os pesquisadores a desenvolver métodos para prevenir o descarte de efluentes contendo corantes em ambientes naturais. Os métodos convencionais de tratamento de efluentes são pouco eficientes na remoção de corantes. Por outro lado, os métodos mais eficientes de degradação de corantes (processos oxidativos avançados) apresentam sérias limitações para serem utilizados em larga escala, enquanto o processo de adsorção, cujo uso é adequado em larga escala, necessita de pós-tratamento. Desse modo, este projeto propôs a combinação do método de adsorção seguida de oxidação avançada como alternativa para o tratamento de efluente industrial contendo corantes. O projeto teve como objetivo o estudo da microcelulose obtida de resíduos agroindustriais como adsorvente do corante Básico Violeta 10 (Rodamina B), e o estudo da eficiência do processo foto-Fenton na degradação oxidativa deste corante, visando o controle da poluição ambiental. Os resultados obtidos demonstraram que a metodologia proposta é promissora. A microcelulose adsorveu a Rodamina B preferencialmente em concentrações mais baixas (1mg/L), em pH ácido e temperatura ambiente. Adsorção de 100% da rodamina B (1mg/L) foi obtida com 0,5 g de microcelulose. Foi identificado que o pré-tratamento ácido da microcelulose aumenta a capacidade de adsorção da Rodamina B.

Palavras-chave: Efluentes industriais. Rodamina B. Microcelulose. Adsorção. Foto-Fenton.

ABSTRACT

The industrial wastewater treatment is a subject of high priority, due to the direct relationship with the quality of human health and environmental. It is known that approximately 10,000 kinds of dyes are produced worldwide on an industrial scale and about 2,000 are provided in the textile industry. In Brazil, of approximately 20 tons/year of dyes consumed by this segment, approximately 20% are discarded as effluent main loss being considered as incomplete fixation of the dyes on the fiber during the dyeing process. The visibility, toxicity and persistent nature of various synthetic dyes have motivated researchers to develop methods to prevent the discharge of effluents containing dyes in natural environments. Conventional methods of effluent treatment are not very efficient at removing dye. On the other hand, the more efficient methods for dye degradation (advanced oxidation processes) have serious limitations to be used on a large scale, while the adsorption process, which is suitable for use in large scale, require post-treatment. Thus, this project uses a combination of adsorption method, then advanced oxidation, as an alternative for treating industrial wastewater containing dyes. The project aimed to study the microcellulose obtained from agro-industrial wastes as adsorbent to Basic Violet 10 (Rhodamine B), and the study of the efficiency of the photo-Fenton oxidative degradation of this dye, for environmental pollution control. Results showed that the proposed method is promising. The microcellulose preferentially adsorbed rhodamine B at lower concentrations (1mg/L), in acidic pH and room temperature. Adsorption of 100% rhodamine B (1mg/L) was obtained when used 0.5 g of microcellulose. It was identified that acid pretreatment of microcellulose increases the adsorption capacity of Rhodamine B.

Keywords: Industrial effluents. Rhodamine B. Microcellulose. Adsorption. Photo-Fenton.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Sistema foto-Fenton.....	18
Figura 2 -	Estrutura Química em 2D – Rodamina B.....	24
Figura 3 -	Processo de polpação do lodo primário do processo Kraft para a obtenção da microcelulose utilizando processo químico-hidrotérmico: c) após primeira explosão; b) após segunda explosão; a) após terceira explosão.....	39
Figura 4 -	Espectro de Infravermelho (FTIR) da microcelulose.....	39
Figura 5 -	Padrão de difração de raios-X (DRX) da microcelulose.....	40
Figura 6 -	Comportamento termogravimétrico (TGA) da microcelulose.....	41
Figura 7 -	Micrografia da celulose pura.....	41
Figura 8 -	Efeito do tempo de contato entre a solução de RDB e a microcelulose durante o processo de adsorção.....	42
Figura 9 -	Efeito da massa de microcelulose no processo de adsorção.....	43
Figura 10 -	Efeito da concentração inicial de Rodamina no processo de adsorção.....	43
Figura 11 -	Efeito da temperatura no processo de adsorção.....	44
Figura 12 -	Efeito do pH no processo de adsorção.....	45
Figura 13 -	Estrutura da Rodamina B em meio aquoso: (I) ácido; (II) neutro; (III) básico.....	45
Figura 14 -	Primeira adsorção/degradação.....	46
Figura 15 -	Análise visual das amostras após cada ciclo de adsorção/degradação.....	47
Figura 16 -	Microcelulose pura.....	47
Figura 17 -	Tratamento em larga escala de efluente da indústria têxtil.....	50
Figura 18 -	Comparação da adsorção com microcelulose pura e microcelulose tratada com ácido nítrico.....	51

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 MATERIAIS E MÉTODOS	14
2.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.2 PREPARAÇÃO DA MICROFIBRA DE CELULOSE VEGETAL	14
2.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DAS MICROFIBRAS DE CELULOSE VEGETAL	15
2.4 ESTUDOS DA ADSORÇÃO DE RODAMINA B POR MICROFIBRAS DE CELULOSE VEGETAL	15
2.5 DEGRADAÇÃO DA RODAMINA B ADSORVIDA NA CELULOSE POR OXIDAÇÃO VIA FOTO-FENTON	17
2.6 ANÁLISE DO POTENCIAL DE REUTILIZAÇÃO DA CELULOSE NO PROCESSO	19
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	21
3.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1.1 Corantes	21
3.1.2 Rodamina B	24
3.1.3 Adsorção	26
3.1.4 BioSORVENTES	30
3.1.5 MICROCELULOSE	31
3.1.6 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	33
3.1.7 FOTO-FENTON	36
3.2 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA MICROCELULOSE	38
3.3 ESTUDO DE ADSORÇÃO DA RODAMINA NA MICROCELULOSE	42
3.3.1 EFEITO DO TEMPO DE CONTATO	42
3.3.2 EFEITO DA MASSA DE ADSORVENTE	42
3.3.3 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DA RODAMINA B	43
3.3.4 EFEITO DA TEMPERATURA	44
3.3.5 EFEITO DO PH	44
3.4 ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DA RODAMINA B VIA FOTO-FENTON	46
3.5 ESTUDO QUANTO AO CICLO DE REUTILIZAÇÃO DA CELULOSE NO PROCESSO	46
4 CONSIDERAÇÕES PARA O USO DESTA TECNOLOGIA NO TRATAMENTO DE EFLUENTES EM ESCALA INDUSTRIAL	48
4.1 UNIDADE DE TRATAMENTO DE EFLUENTES	48
4.2 CONSIDERAÇÕES SOBRE A QUALIDADE DA MICROCELULOSE	51
5 CONCLUSÃO	52
REFERÊNCIAS	53

1 INTRODUÇÃO

O despejo de efluentes industriais contendo corantes em corpos d'água naturais consiste em um sério problema ambiental, uma vez que, além do aspecto estético que conferem à água, muitos corantes apresentam significativa toxicidade aos homens e animais. (MORI, CASSELLA, 2009; ZANONI, CARNEIRO, 2001; DALLAGO et al., 2005). A origem sintética e estrutura aromática complexa dos corantes os tornam de difícil degradação química, fotoquímica ou biológica. (SRINIVASAN; VIRARAGHAVAN, 2010).

Corantes são compostos orgânicos que têm por função fornecer cor para determinado produto. Para que ocorra a impregnação do corante (tingimento) no substrato têxtil é importante o conhecimento prévio da natureza química das fibras, para assim, escolher corretamente a categoria do corante a ser utilizado. No mercado existem os corantes reativos e diretos que são aplicados às fibras celulósicas naturais, como o algodão. Para as fibras sintéticas, como nylon e poliéster, utilizam-se corantes ácidos e básicos. (ABIQUIM, 2012).

A visibilidade, toxicidade e natureza persistente de vários corantes sintéticos têm motivado os pesquisadores a desenvolver métodos para prevenir o descarte de efluentes contendo corantes em ambientes naturais. (SRINIVASAN; VIRARAGHAVAN, 2010). Os componentes tóxicos dos efluentes industriais podem permanecer por cerca de 50 anos em ambientes aquáticos, perturbando os organismos que ali habitam e invadindo seus locais de desova e refúgio. Os produtos intermediários da degradação de grande parte dos corantes nesses ambientes e no próprio homem podem ser ainda mais nocivos que os próprios pigmentos. (ZANONI; CARNEIRO, 2001).

Efluentes contendo corantes são usualmente tratados pelos métodos químicos convencionais que incluem coagulação, floculação combinada com flotação, adsorção, filtração e precipitação, apresentando razoável eficiência de remoção dos corantes. (GUPTA; SUHAS, 2009).

Os métodos biológicos de degradação via lodo ativado são frequentemente utilizados para o tratamento de efluentes da indústria têxtil. No entanto, é conhecido que a maioria dos corantes para esta aplicação apresenta baixa biodegradabilidade.

Neste caso, o mecanismo de remoção se dá através da adsorção do corante no lodo ativado, que necessita de posterior tratamento. (GUPTA; SUHAS, 2009).

Dentre as técnicas já conhecidas para o tratamento de efluentes contendo corantes, como precipitação, adsorção, degradação química, biodegradação e osmose reversa, a adsorção se mostrou a mais eficiente, pois é um método que consiste na separação das moléculas do corante, as quais são aderidas à superfície de outro composto, o adsorvente, como por exemplo, a microcelulose vegetal e, posteriormente retiradas do efluente. (GUARATINI; ZANONI, 2000).

A adsorção é um método efetivo para tratamento em grande escala. As vantagens deste método para o tratamento de efluentes são o custo relativamente moderado quando comparado com outros tipos de remoção e a praticidade de se controlar o processo, devido às poucas variáveis a serem controladas. (MEIER; MATTJIE, 2011).

A adsorção tem sido relatada como um processo adequado para a remoção de corantes dos efluentes. As propriedades desejadas de um material adsorvente é a elevada afinidade com o corante, alta capacidade de adsorção e facilidade de regeneração. A capacidade de adsorção é estritamente dependente do tipo de adsorvente e da estrutura química do corante, deste modo, adsorventes à base de celulose (superfície negativa) apresentam alta eficiência na remoção de corantes básicos (catiônicos). (FILIPKOWSKA et al., 2008).

Estudos têm sido desenvolvidos para a determinação de materiais adsorventes de baixo custo, tais como: turfa, bentonita, escória de siderurgia, cinzas volantes, argilas, sabugos de milho, serragem e sílica, entretanto, estes adsorventes apresentam baixa capacidade de adsorção, em comparação ao carvão ativado, adsorvente mais conhecido e utilizado. (RAMAKRISHNA, VIRARAGHAVAN, 1997; CRINI, 2006; GUPTA, SUHAS, 2009).

O carvão ativado é um material conhecido por ter elevada capacidade de adsorção. Entretanto, este produto apresenta limitações devido ao elevado custo e às perdas durante o processo de recuperação. Além disso, em função de sua superfície ser quimicamente positiva, a adsorção de corantes de caráter catiônico é limitada. (DALLAGO et al., 2005).

Apesar de eficientes na remoção dos corantes, os adsorventes não são soluções definitivas para o problema de contaminação. O processo de adsorção é

apenas uma transferência do corante que estava no efluente para o adsorvente, sendo necessária a regeneração ou disposição final adequada do adsorvente contaminado.

Devido à baixa degradabilidade dos corantes, foram desenvolvidos métodos de tratamentos mais avançados, tais como: eletrofloculação, filtração por membrana, coagulação eletrocinética, troca iônica, destruição eletroquímica, oxidação química e processo de oxidação avançada (POA). No entanto, os custos e problemas com o estabelecimento do tratamento em escala industrial são os principais limitantes destes métodos de tratamento. (BERTAZZOLI, RAGNANI, 2004; SRINIVASAN, VIRARAGHAVAN, 2010; DALLAGO et al., 2005).

A oxidação é um método que apresenta alta eficiência na remoção dos corantes. Em geral, utiliza-se peróxido de hidrogênio, reagente de Fenton, ozônio, permanganato de potássio e cloro ou hipoclorito de sódio. Apesar de eficientes, a utilização do ozônio é muito cara, o peróxido de hidrogênio é muito lento, o reagente de Fenton é dependente de uma estreita faixa de pH ácido, o permanganato de potássio contribui para a contaminação do efluente por manganês e o cloro e hipoclorito produzem substâncias residuais organocloradas. (HUBBE et al., 2012).

Os processos de oxidação avançada (POA) são uma combinação de um ou mais métodos oxidativos. Eles são capazes de degradar corantes em temperatura ambiente, em curtos períodos de tempo. (AMORIM et al., 2009). O processo foto-Fenton é uma combinação do reagente de Fenton com a fotólise por radiação ultravioleta (UV). A grande vantagem deste método é que é capaz de oxidar os corantes à CO_2 e água. (MANENTI et al., 2010; BANDALA et al., 2008). Fotocatálise é outro processo de oxidação avançada que é muito efetivo na oxidação de substâncias orgânicas. As limitações destes processos são que a cor do efluente restringe a passagem da luz, a qual é necessária para ativar o catalisador e promover as espécies oxidantes reativas. Eles também não são aplicáveis em unidades de tratamento em larga escala, devido ao custo dos reagentes e do sistema de ultravioleta. (GUPTA; SUHAS, 2009).

Neste contexto, este projeto propõe uma combinação dos dois métodos para tornar possível a completa degradação dos corantes, com vistas à utilização em escala industrial. A proposta é a remoção de corantes por adsorção, em unidades de grande escala. A partir da concentração destes corantes na superfície do

adsorvente, emprega-se o processo foto-Fenton, em escala reduzida, na qual terá menor consumo de produtos químicos e maior controle operacional.

Rodamina B é um corante básico utilizado como modelo nos estudos de adsorção. É um corante muito solúvel em água, usado em indústria têxtil e como marcador celular e em soluções diluídas é fortemente fluorescente. Apesar das excelentes propriedades corantes, a Rodamina B apresenta toxicidade à saúde do homem, sendo prejudicial aos organismos aquáticos quando lançado nos rios e lagos pelas indústrias têxteis. (VETEC, 2010).

A adsorção em nanocelulose apresenta-se como uma potencial alternativa, pois tem elevada área superficial e afinidade pelo corante, além de ser obtida a partir de resíduos agroindustriais por processamento de baixo custo, em uma concepção de valorização de resíduos.

O presente estudo teve como objetivo verificar a aplicabilidade da microcelulose vegetal como adsorvente no tratamento de efluentes industriais contendo o corante básico violeta 10 (Rodamina B), e sua regeneração através da oxidação avançada do corante por processo foto-Fenton.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento da pesquisa são descritos para cada atividade realizada. A pesquisa consistiu, além da revisão bibliográfica, basicamente em 5 etapas laboratoriais: preparação da microfibras de celulose vegetal, caracterização física e química das nanofibras de celulose vegetal, estudos da adsorção de Rodamina B por microfibras de celulose vegetal, degradação da Rodamina B adsorvida na celulose por oxidação via foto-Fenton e análise do ciclo de reutilização da celulose no processo.

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. Utilizou-se água deionizada obtida em aparelho deionizador convencional de laboratório. Toda a vidraria e frascos de armazenamento foram lavados e secos antes do uso, de acordo com as boas práticas laboratoriais.

2.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica foi realizada a partir de pesquisas em base de dados científicos, tais como *Scopus*, sítios de busca como o Google, livros e artigos científicos disponíveis em periódicos online e na biblioteca da USC.

2.2 PREPARAÇÃO DA MICROFIBRA DE CELULOSE VEGETAL

A preparação da microfibras de celulose vegetal foi realizada no Laboratório de Resíduos Sólidos e Compósitos (RESIDUALL), sob a responsabilidade do Prof. Dr. Alcides L. Leão, da Faculdade de Ciências Agrônômicas, UNESP, campus de Botucatu.

A microfibras de celulose vegetal foi obtida a partir de resíduos constituídos por lodo do tratamento primário de efluentes do processo de obtenção de celulose tipo Kraft.

O lodo primário, assim como recebido, foi submetido a um processo de polpação por solução de hidróxido de sódio (4% em peso) e peróxido de hidrogênio (5% em peso), na proporção lodo/solução alcalina de 1:20. Este processo foi realizado em autoclave pressurizada a 1,5 atm, 127°C, durante 1 hora, seguido da rápida descompressão, o que confere ao material um efeito conhecido por “explosão

por vapor". O processo foi realizado três vezes. Após a polpação, a microcelulose foi filtrada e lavada com água deionizada até pH 7 e posteriormente secada por liofilização.

2.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DAS MICROFIBRAS DE CELULOSE VEGETAL

A caracterização morfológica das microfibras de celulose vegetal foi realizada por microscopia eletrônica de transmissão (MET), no Laboratório de Microscopia da UNESP, Botucatu. A caracterização química foi realizada através de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e difração de raios-X (DRX). O comportamento térmico foi avaliado através de análise termogravimétrica (TGA). As análises de FTIR, DRX e TGA foram realizadas na central analítica do Instituto de Química da USP.

2.4 ESTUDOS DA ADSORÇÃO DE RODAMINA B POR MICROFIBRAS DE CELULOSE VEGETAL

Os ensaios para a verificação da capacidade de adsorção da Rodamina B pela celulose foram realizados por método de batelada em triplicata de amostras, com volume da solução de Rodamina de 25 mL, agitação mecânica constante, sendo avaliados os efeitos dos seguintes parâmetros: variação do tempo de agitação, variação da massa do adsorvente, variação das concentrações de solução contendo Rodamina B, variação do pH e variação da temperatura.

As soluções em diferentes concentrações de Rodamina B foram preparadas a partir da diluição de uma solução padrão de Rodamina 200 mg/L, utilizando água deionizada.

O pH das soluções foi corrigido a partir de soluções de NaOH (0,1M) e HCl (0,25M).

Após cada ensaio, as amostras de 25 mL foram centrifugadas a 3000 rpm, por 15 minutos. O precipitado sólido (resíduo = microcelulose + Rodamina) foi reservado para posterior degradação via foto-Fenton e o sobrenadante líquido coletado em béqueres utilizando pipetas de Pasteur para a quantificação de Rodamina B. A quantidade de Rodamina B adsorvida foi determinada pela diferença

na concentração da solução antes e após o processo de adsorção pela microfibrila de celulose. A quantificação da Rodamina B em solução foi realizada por espectroscopia UV no Laboratório de Química da USC, considerando uma curva de calibração do equipamento com soluções de concentrações conhecidas obtidas por diluição de uma solução em estoque (200 mg/L).

Para a avaliação da influência do tempo de agitação e de contato entre o adsorvente e o adsorbato sobre a adsorção de Rodamina pela celulose, foi utilizada solução de Rodamina com concentração inicial de 1 mg/L, massa do adsorvente igual a 0,100 g, pH da solução igual a 6,98, temperatura de 25°C, executando os ensaios com o tempo de agitação de 10, 20, 30, 60, 90, 120 e 240 minutos.

Para a avaliação da influência da massa de adsorvente sobre a adsorção de Rodamina pela celulose, utilizaram-se as massas iguais a 0,005 g, 0,010 g, 0,050 g, 0,250 g e 0,500 g. A concentração inicial da solução de Rodamina foi igual a 1 mg/L, o pH foi igual a 6,98, o tempo de agitação de 1 hora e a temperatura do meio reacional de 25°C.

Para a avaliação da influência da concentração das soluções de Rodamina sobre a adsorção de Rodamina pela celulose, as condições experimentais foram: concentração inicial da solução de Rodamina igual a 0,5 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L e 30 mg/L; pH igual a 6,98, tempo de agitação de 1 hora, temperatura do meio reacional de 25°C e massa de celulose igual a 0,100 g.

Para a avaliação da influência do pH do meio sobre a adsorção de Rodamina pela celulose, foi utilizada a solução de Rodamina com concentração inicial de 1 mg/L, massa do adsorvente igual a 0,100 g, tempo de agitação de 1 hora, temperatura de 25°C, e os valores de pH das amostras foram ajustados para 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9 e 10.

Para a avaliação da influência da temperatura do meio sobre a adsorção de Rodamina pela celulose, os ensaios foram desenvolvidos em uma estufa incubadora de DBO, nas temperaturas de 15°C e 35°C. Foi utilizada a solução de Rodamina com concentração inicial de 1 mg/L, massa do adsorvente igual a 0,100 g, pH da solução igual a 6,98 e, tempo de agitação de 1 hora.

2.5 DEGRADAÇÃO DA RODAMINA B ADSORVIDA NA CELULOSE POR OXIDAÇÃO VIA FOTO-FENTON

A Rodamina B é um corante de difícil degradação oxidativa por substâncias convencionais. Deste modo, a degradação via processos oxidativos avançados (POA) é uma excelente alternativa. Dentre os existentes, a oxidação por método Foto-Fenton foi o escolhido devido à eficiência, simplicidade e segurança. A microfibras de celulose contendo Rodamina B adsorvida foi suspensa em água contendo peróxido de hidrogênio e traços do catalisador Fe (III) em diferentes concentrações, sendo expostas a duas lâmpadas Luz Negra UVA (Potência total = 51 W / 127V) dispostas em 180°, por intervalos de tempo entre 30 minutos e 2 horas. A degradação da Rodamina B foi avaliada por espectroscopia de UV. Os efeitos da oxidação por foto-Fenton sobre as propriedades da microfibras de celulose e a presença de material residual foram enviados para análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análises térmicas (TG/DSC).

- Montagem do sistema de degradação via foto-Fenton:
 1. Adicionou-se 100 mL de água deionizada (DI) à um béquer.
 2. Corrigiu-se o pH para 3,5 com solução de H₂SO₄.
 3. Adicionou-se 0,042 g de FeSO₄·7H₂O da marca SYNTH e agitou-se por 5 minutos.
 4. Adicionou-se 0,150 g de celulose contendo a Rodamina adsorvida e agitou-se por mais 5 minutos.
 5. Ligou-se a luz UV.
 6. Adicionou-se 5,6 mL de H₂O₂ 30 Vol. da marca DINÂMICA QUÍMICA CONTEMPORÂNEA LTDA.
 7. Corrigiu-se o pH para 3,0 com solução de H₂SO₄.
 8. Deixou-se o sistema fechado com papel alumínio em agitação por determinado tempo.
 9. Após o tempo desejado, de acordo com as tentativas, filtrou-se a amostra, lavou-se com bastante água deionizada e secou-se a celulose em estufa à 75°C.

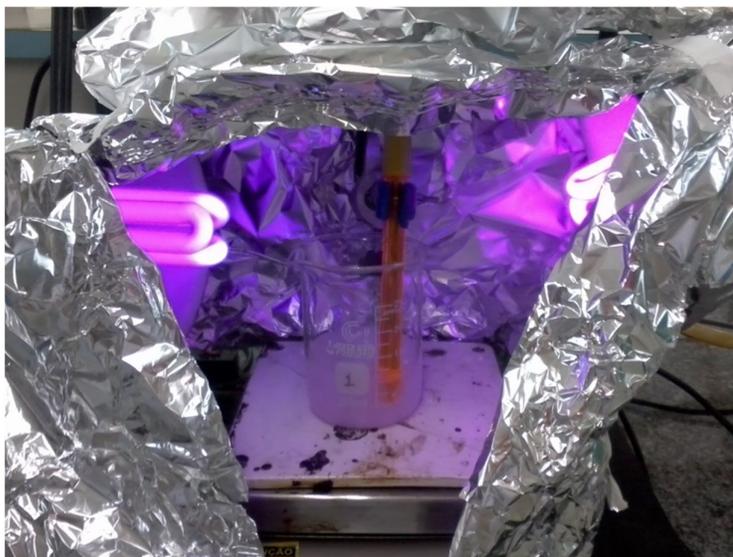


Figura 1 - Sistema foto-Fenton.
Fonte: Elaborado pela autora.

Para avaliar o efeito do tempo do processo, foram realizadas 3 tentativas de foto-Fenton.

O primeiro ensaio de degradação da Rodamina adsorvida na microcelulose foi realizado por 2 horas sob agitação e incidência de Luz Negra. A amostra foi monitorada por todo o tempo por um pHmêtro para que o pH fosse ajustado quando necessário com solução de H_2SO_4 , sempre mantendo o valor de 3,0. Inicialmente, usou-se massa de celulose + Rodamina igual a 0,150 g, $[\text{Fe}^{2+}]$ igual a 1,5 mMol/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 150 Mmol/L e volume da solução sendo de 100 mL.

A segunda tentativa consistiu em alterar a $[\text{Fe}^{2+}]$ para 0,15 mMol/L, o que significa massa igual a 0,004 g, alterar a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ para 15 mMol/L, correspondendo ao volume de 0,56 mL. Manteve-se a massa de celulose + Rodamina igual a 0,150 g e o volume total da solução de 100 mL. O pH também foi corrigido para 3,0. Deixou-se agitar por 35 minutos em contato com a luz UV.

A terceira tentativa consistiu apenas em alterar a $[\text{Fe}^{2+}]$ para 0,015 mMol/L, correspondendo a massa igual a 0,0004 g. Todas as outras variáveis mantiveram-se as mesmas. Deixou-se agitar por 30 minutos em contato com a luz UV.

2.6 ANÁLISE DO POTENCIAL DE REUTILIZAÇÃO DA CELULOSE NO PROCESSO

Para descrever o potencial de reutilização do adsorvente, foram realizados ciclos de adsorção / degradação de Rodamina B sobre a celulose. Foram avaliados quatro ciclos de adsorção e três ciclos de degradação. Os parâmetros utilizados na etapa de adsorção são apresentados na Tabela 1. Os parâmetros utilizados na etapa de degradação por foto-Fenton são apresentados na Tabela 2.

Tabela 1 - Parâmetros de processo de adsorção da Rodamina B (RDB) pela microcelulose.

Adsorção	Parâmetros
1 ^a .	Massa adsorvente = 3,0g C _o . RDB = 1 mg/L Vol RDB = 100 mL pH = 6,8 t = 60 min T = 25°C
2 ^a .	Massa adsorvente = 2,5g C _o . RDB = 1 mg/L Vol RDB = 100 mL pH = 6,8 t = 60 min T = 25°C
3 ^a .	Massa adsorvente = 1,105g C _o . RDB = 1 mg/L Vol RDB = 100 mL pH = 6,8 t = 60 min T = 25°C
4 ^a .	Massa adsorvente = 0,589g C _o . RDB = 1 mg/L Vol RDB = 100 mL pH = 6,8 t = 60 min T = 25°C

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 2 - Parâmetros de processo de degradação por foto-Fenton da Rodamina B (RDB) adsorvida na microcelulose.

Degradação por foto-Fenton	Parâmetros
1 ^a .	Massa adsorvente = 3,0g $\text{Fe}^{2+} = 0,15 \text{ mmol /L}$ $\text{H}_2\text{O}_2 = 150 \text{ mmol /L}$ pH = 3,0 t = 30 min T = 25°C
2 ^a .	Massa adsorvente = 1,990 g $\text{Fe}^{2+} = 0,15 \text{ mmol /L}$ $\text{H}_2\text{O}_2 = 150 \text{ mmol /L}$ pH = 3,0 t = 30 min T = 25°C
3 ^a .	Massa adsorvente = 0,858 g $\text{Fe}^{2+} = 0,15 \text{ mmol /L}$ $\text{H}_2\text{O}_2 = 150 \text{ mmol /L}$ pH = 3,0 t = 30 min T = 25°C

Fonte: Elaborado pela autora.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1.1 Corantes

Corantes são substâncias orgânicas que conferem cor a um material. Caracterizam-se por ser uma mistura de vários compostos, desta forma, não apresentam uma estrutura química bem definida. Por isso, geralmente não tem uma nomenclatura química, sendo conhecidos apenas por nomes comerciais. O mercado mundial de corantes e pigmentos é estimado em cerca de US\$ 23 bilhões. (LANG, 2008; ABIQUIM, 2012; CRISIL RESEARCH, 2008).

A indústria de compostos fornecedores de cor divide-se em duas ramificações: corantes e pigmentos. A principal diferença entre corantes e pigmentos é a solubilidade (tendência para se dissolver em um líquido, especialmente água). Corantes são compostos orgânicos geralmente solúveis em água. Uma vez que o corante é dissolvido em água, o material a ser tingido pode ser imerso na solução corante. Pigmentos são compostos inorgânicos insolúveis em água, óleo, ou outros solventes comuns. Para ser aplicado a um material, o pigmento que está sob a forma de um pó fino deve ser bem misturado em um líquido, conhecido por agente de dispersão ou veículo, e depois espalhado sobre o material a ser colorido. (LANG, 2008; CRISIL RESEARCH, 2008).

Na maioria dos casos, os corantes são utilizados para a coloração de tecidos, papel, couro e comida, enquanto que os pigmentos são utilizados para a coloração de tintas, cosméticos e materiais plásticos. (LANG, 2008).

O uso de corantes e pigmentos pertence às mais antigas atividades humanas. Inicialmente, foram usadas substâncias naturais obtidas a partir de plantas e minerais para colorir outro material. O desenvolvimento da indústria têxtil provocou um rápido aumento na demanda de substâncias corantes sintéticas. (HOFFMANN; PUSZYNSKI, 2013).

Um marco no avanço da fabricação de corantes foi a síntese química de anilina roxa, também conhecida como Malva, realizada por William Henry Perkin em 1856. No processo de síntese, o benzeno foi nitrado, dando origem a nitrobenzeno

e, em seguida, reduzido a anilina, que depois foi oxidada. Este processo tornou-se a base para a primeira produção industrial de um corante orgânico sintético. (HOFFMANN, PUSZYNSKI, 2013; ABIQUIM, 2012; GUARATINI, ZANONI, 2000).

Na engenharia química a utilização de corantes é essencial no desenvolvimento de novas operações da tecnologia. Além do seu uso tradicional na indústria têxtil, couro, papel, bem como na indústria de tintas e vernizes, os corantes e pigmentos, tornaram-se indispensáveis em outros campos, tais como a microeletrônica e diagnósticos médicos, e continuam a ser estudados e desenvolvidos de forma intensiva. (HOFFMANN; PUSZYNSKI, 2013).

Devido a grande quantidade de tipos de corantes usados na indústria têxtil, estes recebem uma classificação exclusiva. A indústria têxtil para atender a exigência dos consumidores, necessita de corantes que sejam: resistentes ao desbotamento; aos processos de lavagem em soluções quentes contendo sabões e detergentes; a mudanças de luz e pressão; a fricção; suor; engomagem e ação mecânica. Por isso, são muito estáveis e difíceis de degradar por processos químicos e biológicos convencionais. (HOFFMANN, PUSZYNSKI, 2013; NIGAN et al., 2000; GUARATINI, ZANONI, 2000).

Corantes são classificados de acordo com sua composição química e com os campos de aplicação a que se destinam. A classificação química dos corantes é baseada principalmente pela presença de um cromóforo, grupo químico que determina o poder de tingimento. (HOFFMANN; PUSZYNSKI, 2013).

Os corantes azo, caracterizados por terem o grupo (-N=N-) em sua estrutura, pertencem a maior classe de corantes utilizados na indústria têxtil. Essa categoria de corantes é subdividida em corantes ácidos, básicos, reativos e diretos, (LUCAS, PERES, 2006; ABIQUIM, 2012; GUARATINI, ZANONI, 2000):

- Corantes Ácidos (aniônicos) - Corantes com grupos hidroxila e carboxila: compostos complexos estáveis com metais e ligações iônicas. Estes corantes são utilizados no tingimento de fibras naturais, sintéticas, couro, papel, lã e poliamida.

- Corantes Básicos (catiônicos) - Corantes com grupos amino, utilizados nas formas de cloridratos e oxalatos. Utilizados para tingir fibras sintéticas, como poliamida, poliéster e poliacrílico, além de lã, madeira e papel.
- Corantes Reativos – Corantes que contem um grupo reativo (eletrofílico) capaz de formar ligações covalentes com grupos hidroxila de fibras celulósicas, com grupos amino das fibras proteicas e poliamidas. Usualmente utilizados para colorir fibras artificiais.
- Corantes Diretos – Corantes que utilizam as interações de Van der Waals para tingir fibras de celulose, fibras artificiais e papel.

Diversas indústrias, como as de fabricação tecidos, papel e plásticos, usam corantes para tingir seus produtos e dependem de processos de produção que exigem grandes volumes de água, gerando conseqüentemente uma considerável quantidade de efluente aquoso colorido. O setor da indústria têxtil é um dos que mais consome água, sendo necessários de 200 a 400 litros para a produção de um quilo de tecido acabado (CRINI, 2006).

No processo de tingimento das fibras têxteis são empregadas três etapas aos corantes: a montagem, a fixação e o tratamento final. O grande desafio da indústria têxtil está relacionado com o processo de lavagem do tecido em banhos correntes para a retirada do excesso de corante que não foi corretamente absorvido pelas fibras (aproximadamente 20% de corante são descartados como efluente). Este é o momento crítico para o meio ambiente, pois é conhecido que a água residuária do processo, que está contaminada com corante, não recebe o tratamento adequado antes de ser despejada nos esgotos, e estes, muitas vezes são lançados em rios, lagos, podendo atingir reservatórios e estações de tratamento de água (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Efluentes industriais contendo corantes é uma importante fonte de contaminação do meio ambiente, pois são muito difíceis de tratar, uma vez que os corantes são moléculas complexas resistentes à digestão aeróbia e são estáveis ao calor, luz e a alguns agentes oxidantes (CUIPING et al., 2011; CRINI, 2006; NIGAN et al., 2000).

A indústria têxtil tem usado extensivamente corantes sintéticos em sua linha de produção e, os corantes mais usados em processos de tingimento têxtil são os corantes reativos. Por apresentarem cores brilhantes, estão entre os corantes mais problemáticos de se degradar, e, mesmo em pequenas concentrações já são capazes de inibir a fotossíntese de microorganismos aquáticos. (ELEMEN et al., 2012). Muitos desses corantes são tóxicos, cancerígenos e mutagênicos, e isso representa um grave risco para os organismos aquáticos e seres vivos se forem descartados sem tratamento prévio. (CRINI, 2006; LUCAS, PERES, 2006).

Devido a estas características, é fundamental o tratamento do efluente contendo corantes através de técnicas eficazes.

3.1.2 Rodamina B

Rodamina B é um corante orgânico encontrado na forma de cristais esverdeados ou pó vermelho-violeta. Possui fórmula molecular $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$, peso molecular de 479,02 g/mol e ponto de fusão entre 199 – 201 °C. Tem como sinônimo o nome Básico Violeta 10 (VETEC, 2010; NCBI, 2013).

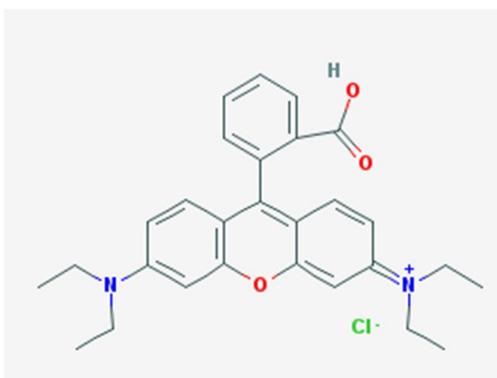


Figura 2 - Estrutura Química em 2D – Rodamina B.
Fonte: National Center for Biotechnology Information (2005).

Corante básico muito utilizado na indústria têxtil no tingimento de algodão, lã, couro e seda, e também, como modelo nos estudos de adsorção de efluentes industriais. É um corante muito solúvel em água e em álcool etílico, e parcialmente solúvel em ácido clorídrico e hidróxido de sódio. Em soluções diluídas é fortemente fluorescente podendo atuar como marcador celular (fotossensibilizador). É o corante

habitual dos conhecidos "compensados rosas" usados em construção civil. (VETEC, 2010; CUIPING et al., 2011).

Apesar das excelentes propriedades corantes e de sua estabilidade, a Rodamina B apresenta toxicidade à saúde do homem, sendo prejudicial (à longo prazo) aos organismos aquáticos quando lançado nos rios e lagos pelas indústrias têxteis. É potencialmente nocivo para os seres humanos, uma vez que pode causar queimaduras no olho, irritações gastrointestinais, na pele e nas vias respiratórias. Rodamina B também pode apresentar efeitos carcinogênicos e teratogênicos em animais. (KHAN et al., 2012; CUIPING et al., 2011; VETEC, 2010).

De acordo com a Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ) fornecida pela VETEC (2010), a Rodamina B é uma substância muito perigosa se não forem respeitadas algumas exigências no ato de sua manipulação. Através da FISPQ são conhecidos alguns cuidados que devem ser tomados durante o manuseio e transporte desta substância:

- Evitar o contato com os olhos e pele.
- Não respirar o pó.
- Nociva por ingestão.
- Manusear utilizando luvas, protetores faciais e roupas adequadas.
- Preferencialmente, armazenar em local fechado e sob temperatura ambiente.

Rodamina B pode ser eficazmente degradada pelo processo Fenton com baixa dose de H_2O_2 a pH 4,0. A mineralização do corante acontece de forma mais satisfatória a medida que se retira uma dose de H_2O_2 da solução. Hou et al., (2011) comprovou que o mecanismo de degradação da Rodamina B no processo Fenton pode proporcionar uma nova visão para a degradação de corantes, de forma eficiente e a baixo custo, contribuindo para o controle de poluentes.

Um nanocompósito que consiste de Fe_3O_4 e MWCNT (nanotubos de carbono de paredes múltiplas) demonstrou ser útil para o tratamento de águas contendo corante Rodamina B. A eficiência de remoção do corante utilizando o nanocompósito de Fe_3O_4 -MWCNT foi examinada com e sem a iluminação UV. Quando a irradiação foi utilizada, a fotodegradação do corante ocorreu por Fe_3O_4 , enquanto que sem a irradiação a adsorção do corante ocorreu principalmente pelo MWCNT (KIM et al., 2008).

A oxidação da Rodamina B em solução aquosa por um processo oxidativo avançado utilizando ozônio foi estudada e apontada como um avançado método no tratamento de águas residuárias. Verificou-se que o processo UV/Ozônio apresentou uma eficiência de descoloração do corante de 99,78% após 15 minutos de tratamento. Esta alta eficiência é decorrente da capacidade do ozônio em combinação com os radicais $\bullet\text{OH}$ de quebrar rapidamente as ligações carbono-carbono nos anéis aromáticos da estrutura da Rodamina B. O processo envolvendo ozônio com radiação UV não causa poluição secundária como lamas, sendo assim, “amigo do meio-ambiente”, e ainda é um processo fácil de ser controlado. (CUIPING et al., 2011).

Outro método para degradar a Rodamina B foi abordado por Li et al. (2009), que propôs a utilização do complexo etilenodiamina- CuCl_2 como catalisador na reação, sob condições básicas, ou seja, com uma faixa alcalina de trabalho (pH 7,0 - 14,0) e temperatura ambiente. A oxidação catalisada por compostos de cobre, geralmente sais, proporcionou o desenvolvimento de novas opções para o tratamento de águas residuais contendo contaminantes orgânicos (LI et al., 2009).

3.1.3 Adsorção

Adsorção é um fenômeno que acontece na superfície de determinados materiais e é caracterizado pela adesão do adsorbato no adsorvente (CHIOU, 2002).

As primeiras utilizações da adsorção foram feitas em 3750 A.C.. Egípcios e sumérios utilizaram o carvão para a redução de cobre, zinco, estanho e minérios para a fabricação de bronze. Em torno 460 A.C., fenícios usaram carvão vegetal para o tratamento de água potável, portanto, este deve ter sido o primeiro uso da adsorção para fins ambientais. Estas aplicações iniciais de adsorção foram baseadas na intuição e não em um estudo sistemático. No entanto, a aplicação moderna de adsorção é atribuída a Lowitz. Lowitz usou carvão vegetal para a descoloração de soluções de ácido tartárico em 1788. (INGLEZAKIS; POULOPOULOS, 2006).

A adsorção é um método efetivo para tratamento em grande escala. As vantagens deste método para o tratamento de efluentes são o custo relativamente baixo quando comparado com outros tipos de remoção, flexibilidade devido a grande

variedade de poluentes alvo, a rápida cinética, a alta eficiência e a facilidade de operação. (MEIER, MATTJIE, 2011; O'CONNELL et al., 2008).

As ligações obtidas no processo de adsorção podem ser iônicas, covalentes ou uma mistura de ambas. Para o primeiro tipo de ligação, a passagem de elétrons através da superfície acontece de forma fácil. Já as ligações covalentes só acontecem se o adsorvente possuir elétrons livres. A adsorção de uma fase líquida é mais complexa do que de uma fase gasosa. Em uma solução líquida de dois componentes, tanto o solvente quanto o soluto serão adsorvidos e, na maioria dos casos, o interesse está na obtenção exclusiva da adsorção do soluto. (MCCASH, 2004).

O processo de adsorção pode variar devido ao tipo de interação que ocorre entre as moléculas do adsorvente e do adsorbato. Quando não se observa troca de elétrons, chama-se de adsorção física ou fisissorção. O que acontece são atrações intermoleculares entre regiões que tem energia livre e o adsorbato é aderido ao adsorvente por forças relativamente fracas (Van der Waals). A adsorção química, também conhecida por quimissorção envolve troca de elétrons, resultando em uma formação de ligação química. Por isso, estes tipos de forças de ligações são mais fortes e estáveis a altas temperaturas. Um método para saber se uma interação está ocorrendo por quimissorção ou fisissorção é buscar os produtos da reação. (INGLEZAKIS; POULOPOULOS, 2006).

O processo de adsorção de corantes ocorre em três etapas: primeiramente o corante migra da solução para a superfície do adsorvente, em seguida adentra os poros do produto adsorvente e, por último, é adsorvido para o interior da superfície das partículas do adsorvente. Isso ocorre devido as diferentes forças de ligação que ocorrem entre as moléculas do adsorbato e do adsorvente. (SANGHI; BHATTACHARYA, 2002).

Processos de adsorção têm sido usados no tratamento de efluentes aquosos. O carvão ativado, em grânulos ou em pó é o adsorvente mais utilizado, por sua excelente capacidade de adsorver moléculas orgânicas. No entanto, o seu alto custo e sua baixa recuperação têm levado os pesquisadores a buscar adsorventes substitutos que sejam mais baratos, fáceis de se regenerar e que possam ser descartados de forma segura. (DALLAGO et al., 2005; KHAN et al., 2012).

De acordo com Dallago et al., (2005) uma outra alternativa no processo de adsorção de resíduo industrial da indústria têxtil, é a utilização de sobras, farelos e aparas de couro “*wet blue*” provenientes de curtumes. No entanto, após a adsorção do corante, o couro contaminado deve passar por outros processos para a sua neutralização e retirada do corante. Alguns procedimentos usados para a eliminação destes resíduos tornam o processo oneroso, pois é necessário fazer hidrólise ácida ou básica, incinerar ou até mesmo dispor o material em aterros sanitários, o que não eliminaria totalmente o problema.

Nos processos de adsorção, os efeitos do tempo de contato entre o adsorvente e o composto a ser adsorvido, concentração inicial de corantes, pH, massa de adsorvente e temperatura são os principais avaliados em um estudo realizado em 2010. Uma alternativa para o tratamento de efluentes contaminados com corantes, bem como também uma alternativa para o descarte sustentável de toneladas de cinzas leves de carvão no meio ambiente, é a utilização destas cinzas como matéria-prima para o desenvolvimento de novos materiais adsorventes. Assim, a utilização de zeólita sintetizada a partir do resíduo gerado em termelétricas a carvão mineral como um adsorvente de baixo custo capaz de adsorver substâncias tóxicas de águas contaminadas, é uma tentativa para minimizar os impactos ambientais decorrentes da disposição incorreta destes dois tipos de resíduos no meio ambiente. (CARVALHO, 2010).

Carvalho (2010) constatou que mesmo as cinzas de carvão serem uma alternativa viável para materiais adsorventes de corantes orgânicos em meio aquoso, existe um empecilho em sua utilização, pois faz-se necessário o tratamento prévio destas cinzas de carvão para que os elementos tóxicos sejam completamente retirados, caso contrário, o efluente a ser tratado seria ainda mais contaminado.

Após o tratamento com o adsorvente de cinzas de carvão, a solução aquosa tratada não está totalmente livre dos pigmentos de cor, por isso, é preciso estudar uma possível aplicação para seu reuso, ou então, visando a completa remoção do corante, deve-se fazer uso de outro processo após a adsorção para que alcance o resultado desejado. Além disso, a adsorção com cinzas de carvão é eficiente para o tratamento de efluentes contendo corantes aniônicos, não sendo possível o seu uso para corantes básicos (catiônicos). (CARVALHO, 2010).

Entre todos os processos de tratamento para efluentes, a adsorção é um dos processos mais populares e eficazes para a remoção de metais pesados de águas residuais. O processo de adsorção, em muitos casos, produz efluentes tratados que são adequados para a reutilização, livre de cor e de odor. Além disso, a regeneração do adsorvente pode ser conseguida através de outros processos, contribuindo ainda mais com a economia da operação. (O'CONNELL et al., 2008).

A eficácia do tratamento depende não somente das propriedades do adsorvente, mas também das seguintes condições ambientais e variáveis usadas para o processo de adsorção: pH, força iônica, temperatura, tempo de contato e concentração de adsorvente. (CRINI, 2006).

De todos os métodos convencionais de tratamento de efluentes, como coagulação, floculação, separação por membrana e ultrafiltração, a adsorção se firmou como o método mais eficaz e barato, pois diferente dos outros, não necessita do uso de vários produtos químicos e nem produz poluição secundária. (ELEMEN et al., 2012; NIGAN et al., 2000).

Elemen e colaboradores, (2012) em suas pesquisas analisaram a capacidade de adsorventes a partir de fontes naturais, como argilas organofílicas no tratamento de efluentes contendo corantes têxteis. A adsorção do corante reativo RR141 foi analisada pela técnica de batelada e constatou-se que, ao utilizar nanoargila como adsorvente aproximadamente 80% do corante foi removido da solução.

Nigan e colaboradores (2000) usaram três resíduos agrícolas (palha de trigo, sabugo de milho e pedaços de madeira) na elaboração de um método simples de adsorção para remoção de corantes de um efluente têxtil artificial (mistura de vários corantes). Segundo os autores, esta é uma técnica prática, econômica e limpa para o tratamento em pequena escala, mas que pode ser transferida para larga escala sem problemas. Se for introduzida em uma planta industrial, tem como vantagem que após a adsorção, a água residual pode ser aceita pela rede de esgoto sem causar danos ambientais ou ainda pode ser reutilizada na própria indústria. Já o substrato do adsorvente biológico, pode ser biodegradado através de fermentação e depois utilizado como adubo para o solo.

A adsorção tem sido relatada como um processo adequado para a remoção de corantes dos efluentes. As propriedades desejadas de um material adsorvente são a elevada afinidade com o corante, a alta capacidade de adsorção e facilidade

de regeneração. A capacidade de adsorção é estritamente dependente do tipo de adsorvente e da estrutura química do corante. Deste modo, adsorventes à base de celulose (superfície negativa) apresentam alta eficiência na remoção de corantes básicos (catiônicos), como é o caso da Rodamina B. (FILIPKOWSKA et al., 2008).

3.1.4 BIOSORVENTES

Águas residuais de indústrias têxteis são umas das mais difíceis de tratar. A acumulação, concentração e retirada de poluentes de soluções aquosas por meio da utilização de materiais biológicos é denominada biossorção. Pesquisas na busca de outros métodos estão tendo nos biossorventes bons resultados. Este processo está evoluindo e se tornando uma opção atraente para complementar os processos de tratamento convencionais de efluentes. Os materiais biológicos, utilizados como biossorventes mais comuns são: fungos, bactérias e algas que são capazes de adsorver corantes de efluentes da indústria têxtil. (CRINI, 2006; SRINIVASAN, VIRARAGHAVAN, 2010).

Biossorvente envolve toda a biomassa, seja ela ativa (com atividade metabólica) ou inativa (geralmente resíduos agrícolas). Estes materiais são oriundos de alguma fonte biológica, como vegetais, animais, crustáceos, microorganismos, entre outros. Os biossorventes inativos se mostram mais eficazes no processo de adsorção do que os biossorventes ativos, pois estes apresentam sistemas de remoção mais complexos, que envolvem bioacumulação e metabolismo ainda em funcionamento. (VAGHETTI, 2009).

Os biossorventes são muito mais atrativos do que os tradicionais materiais adsorventes comerciais, como o carvão ativado, e podem reduzir a concentração de corante para níveis de PPB. Biossorção é uma nova abordagem, competitiva, eficaz e barata. (CRINI, 2006).

Recentemente, vários estudos concentraram-se em biomateriais que são capazes de biodegradar e biossorver os corantes de efluentes. Materiais biológicos como turfa, quitosana, leveduras, fungos e biomassa são usados como biossorventes para concentrar e remover corantes de soluções. (ROBINSON et al., 2001; CRINI, 2006).

Adsorção de corantes depende das propriedades da tintura, tais como o tipo, estrutura molecular, número e posição dos substituintes na molécula corante. (REIFE; FREEMAN, 1996). Há informações limitadas disponíveis sobre as interações entre a biomassa e corantes. Crini (2006) explica que a descoloração por células vivas envolve vários mecanismos complexos, tais como adsorção superficial, troca iônica e complexação.

Paredes celulares consistem principalmente de polissacarídeos, proteínas e lipídios. Os corantes podem interagir com estes grupos ativos na superfície da célula, de uma maneira diferente. A adsorção é otimizada pela presença de grupos hidroxila, nitro e azo na molécula. (REIFE; FREEMAN, 1996).

A presença de uma variedade de grupos funcionais nos biossorventes torna-os altamente capazes de biodegradar e biossorver corantes de águas residuais. A biomassa de algas e fungos têm demonstrado excelentes capacidades de remoção de corantes, ou seja, alternativa promissora para substituir sistemas convencionais de tratamento. No entanto, a utilização do biossorvente para total remoção está ainda em fase piloto. São necessários esforços para comercializar essa pesquisa por meio de seleção de biossorventes adequados com base na economia e análise de mercado. (SRINIVASAN; VIRARAGHAVAN, 2010).

3.1.5 MICROCELULOSE

Celulose é o polímero natural mais abundante no planeta Terra e se caracteriza por ser um recurso renovável e biodegradável. A celulose foi e ainda é largamente usada, sob a forma de madeira e algodão, como fonte de energia, material de construção e constituinte de peças do vestuário. As microfibrilas são as unidades estruturais básicas de todas as plantas e, com elas, pode-se produzir micro e nanocompósitos de celulose capazes de atuar em várias áreas da engenharia química, como por exemplo, no processo de adsorção de contaminantes de efluentes. (DUFRESNE, 2012; O'CONNELL et al., 2008; DEEPA et al., 2011; ABRAHAM et al., 2011).

Sabe-se que alguns animais e plantas sintetizam biocompósitos de celulose de alto desempenho em suas estruturas extracelulares, contribuindo para uma matriz reforçada de biopolímeros fibrosos. Materiais naturais à base de celulose têm

sido utilizados pela sociedade há milhares de anos, como é o caso dos produtos originados das indústrias de papel e têxteis. (DUFRESNE, 2012).

Existem atualmente diferentes técnicas para preparar a nanocelulose. A celulose não modificada tem uma baixa capacidade de adsorção, bem como estabilidade física variável. As principais vias de modificação da celulose na preparação de materiais adsorventes são: esterificação, halogenação e oxidação. (DUFRESNE, 2012; O'CONNELL et al., 2008).

O material resultante do tratamento, denominado celulose microfibrilada, é composto de fibras micrométricas de celulose. No processo de obtenção desse novo material, algumas mudanças nas características morfológicas e nas propriedades físicas e químicas da celulose são induzidas para se obter o resultado desejado. (DUFRESNE, 2012).

O'Connell e colaboradores (2008) estudaram a utilização da celulose natural e da sua forma modificada na eficácia como adsorvente para remoção de metais pesados (chumbo, mercúrio e cádmio) de efluentes. Sabe-se que o material natural é relativamente barato e abundante, mas quando modificado, apresenta uma significativa melhora em suas capacidades de adsorção. Ficou comprovado que os adsorventes de celulose modificada são regeneráveis e reutilizáveis ao longo de vários ciclos de adsorção/dessorção, permitindo, assim, a recuperação do metal pesado adsorvido numa forma mais concentrada.

A microcelulose é hidrofílica e incapaz de se dispersar rapidamente em solventes orgânicos. Assim, a microcelulose está apta a adsorver em sua superfície, compostos dissolvidos na água. (O'CONNELL et al., 2008; DUFRESNE, 2012).

A parede das células vegetais é constituída por longas e resistentes microfibrilas do polissacarídeo celulose que se mantêm unidas. Existem vários métodos para extrair microfibrilas altamente purificadas da parede celular, geralmente baseados em reações químicas e tratamentos mecânicos. O tratamento de explosão por vapor é um método promissor. Nele, a matéria-prima é exposta a vapor sob alta pressão, seguido pela despressurização rápida, resultando na quebra substancial da estrutura lignocelulósica e hemicelulósica em biopolímeros fracionados. (DEEPA et al., 2011).

Deepa et al., (2011), utilizou fibras de bananeira para extrair as nanofibras de celulose, e comparar a estabilidade térmica das fibras de bananeira tratadas e não

tratadas. A estabilidade térmica das fibras é um parâmetro muito importante para a produção de compósitos reforçados com biopolímeros, ou seja, quanto maior for a estabilidade térmica das nanofibras, maior será a cristalinidade da celulose e maior a sua eficiência.

A extração de microfibras de celulose a partir das fibras lignocelulósicas da folha do abacaxizeiro e do pseudocaule da bananeira é um método bem sucedido quando realizado por tratamento de explosão por vapor combinado a tratamentos químicos convencionais, como branqueamento e hidrólise ácida.

O desenvolvimento de novos materiais a partir de recursos sustentáveis, renováveis e de baixo custo é fundamental para atender às crescentes preocupações ambientais. Portanto, o grande potencial das nanofibras de celulose como adsorvente e material para reforço, tem atraído um grande interesse da comunidade científica na atualidade. (ABRAHAM, 2011).

3.1.6 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Processos oxidativos avançados (POA) referem-se a um conjunto de procedimentos de tratamentos químicos utilizados para remover os materiais poluentes de águas residuais. POA foram definidos como processos capazes de gerar radicais livres altamente reativos (hidroxila) em quantidades suficientes para reagir com os compostos tóxicos, e assim, tratar efluentes. Esses processos fazem uso de compostos químicos oxidantes para reduzir os níveis de DQO/DBO do efluente, e assim, remover tanto componentes tóxicos orgânicos como inorgânicos. (GOI, 2005; STASINAKIS, 2008; AST, 2013; PÉREZ et al., 2002; STOCKING et al., 2000).

Para aperfeiçoar o processo e tornar viável o tratamento em larga escala de efluentes industriais, pesquisadores estão aprimorando os processos oxidativos avançados (POA). Estes processos são capazes de produzir alterações profundas na estrutura química dos poluentes (AMORIM et al., 2009). Entre os POA, um dos mais eficazes é o processo foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$), cujo método envolve um agente oxidante principal, o mais conhecido é o radical livre hidroxila ($\bullet\text{OH}$), gerado a partir da combinação entre radiação UV com substâncias como, por exemplo, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e semicondutores como o Fe^{2+} ou Fe^{3+} . Esses radicais

atacam moléculas orgânicas pela abstração de um átomo de hidrogênio ou pela adição às duplas ligações. (MANENTI et al., 2010).

O procedimento de POA é geralmente útil para a limpeza de materiais biologicamente tóxicos ou pouco degradáveis (recalcitrantes), tais como compostos aromáticos, corantes têxteis, pesticidas, componentes de petróleo, e compostos orgânicos voláteis presentes em águas residuais. (AST, 2013; STASINAKIS, 2008). Os métodos utilizados antes de se ter conhecimento científico sobre os POA, apresentavam vários problemas tais como a existência de poluição secundária, os altos custos operacionais e o longo tempo de reação requerido. (CUIPING et al., 2011).

Os POA normalmente são usados para remover contaminantes das águas residuais provenientes de vários tipos da indústria química, como:

- Petroquímica
- Indústria do Plástico
- Indústria de Processamento de Alimentos
- Indústria Farmacêutica
- Indústria Têxtil

POA se destacam por poderem ser efetivamente usados na eliminação de componentes tóxicos e danosos, uma vez que destroem as moléculas orgânicas poluentes, ao invés de simplesmente removê-las para outra fase. Geralmente, os materiais contaminantes após passarem por processos de oxidação avançada são convertidos em compostos estáveis, como água, dióxido de carbono e seus sais, ou seja, são mineralizados. (SALGADO et al., 2009; AST, 2013).

Nos POA, os contaminantes podem ser oxidados por quatro reagentes diferentes: ozônio, peróxido de hidrogênio, oxigênio e ar. Estes procedimentos podem também ser combinados com ultrassom, irradiação UV, feixe de elétrons, reações de Fenton e catalisadores específicos. (GOI, 2005). O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é a fonte mais comum de radicais $\bullet OH$, seja por sua decomposição catalítica na presença de íons metálicos ou de óxidos semicondutores, ou por irradiação da luz ultravioleta (UV). Os radicais $\bullet OH$ são extremamente reativos e fortes agentes oxidantes capazes de mineralizar contaminantes orgânicos por reações sucessivas de oxidação. (NOGUEIRA et al., 2007; GOI, 2005; SALGADO et al., 2009).

Os processos de oxidação convencionais, tais como o tratamento biológico, exigem ciclo de funcionamento prolongado de até 48 horas e espaço para atuação muito grande. (AST, 2013). Além disso, muitos dos compostos contaminantes presentes nos efluentes são altamente resistentes a biodegradação e por isso esse método se mostra ineficiente para tal remoção. (STASINAKIS, 2008; LUCAS, PERES, 2006).

Desta forma, os processos oxidativos avançados oferecem várias vantagens em relação aos os processos biológicos, como Goi (2005):

- Boa operacionalidade do processo (nenhum processo biológico).
- Operação autônoma.
- A ausência de resíduos secundários (lamas).
- Elevadas taxas de oxidação de poluentes.
- Pequena dimensão do equipamento ou área de atuação.
- Curto espaço de tempo.

Em questão de desvantagens, os POA apresentam algumas exigências no quesito segurança, devido à utilização de produtos químicos muito reativos.

Entre os diversos mecanismos de oxidação avançada, destacam-se os processos: Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}/\text{UV}$) e ozonização (O_3), seja com radiação UV ou com H_2O_2 . (SALGADO et al., 2009; GOI, 2005).

Salgado et al. (2009) concluiu em seus experimentos que os processos de oxidação avançada mostraram-se bastantes eficientes na descoloração/degradação das soluções corantes e do efluente têxtil industrial, permitindo eliminar por completo (branqueamento) a cor dos meios aquosos sintéticos pelo processo Fenton em apenas 3 minutos e em até 5 minutos por meio de oxidação com luz UV e peróxido de hidrogênio ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$).

A descoloração do corante azo reativo Yellow 14 foi investigada por três diferentes processos de oxidação avançada, dentre eles, os processos UV/TiO_2 , $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$. O corante é eficazmente descolorado em todos os processos, mas segue-se a ordem de eficiência: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}/\text{UV} > \text{UV}/\text{TiO}_2 > \text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, comprovando assim que o processo foto-Fenton é o mais eficiente de todos os POA para a degradação de corantes têxteis. (MURUGANANDHAN; SWAMINATHAN, 2005).

O objetivo do processo de purificação de águas residuais por meio de procedimentos de POA é a redução dos contaminantes químicos, de modo que as águas residuais limpas possam ser recicladas ou, pelo menos, despejadas em um tratamento de esgoto convencional, contribuindo assim para a preservação dos recursos hídricos naturais e, conseqüentemente, do meio ambiente.

3.1.7 FOTO-FENTON

Os processos Fenton e foto-Fenton têm sido utilizados para o tratamento de vários tipos de águas residuais, incluindo as de fábricas de corantes e insumos agrícolas, em combinação com outros métodos de remoção como, por exemplo, a adsorção. (STASINAKIS, 2008).

O processo foto-Fenton ($H_2O_2/Fe^{3+}/UV$) pode ser aplicado como único, pré/pós-tratamento ou em combinação com outros métodos. Nos efluentes de indústrias têxteis, por exemplo, a presença de produtos químicos, como enzimas, corantes e tensoativos, implica na necessidade da fusão de vários métodos para a remoção de poluentes das águas. Materiais particulados são facilmente removidos por métodos simples como coagulação, sedimentação e flotação. Já para a remoção eficiente de corantes e compostos orgânicos, métodos mais sofisticados devem ser aplicados, lançando mão dos processos oxidativos avançados, dentre eles, o foto-Fenton. (NOGUEIRA, 2007).

Foto-Fenton é um método eficiente para a remoção de hidrocarbonetos de efluentes industriais. O processo foto-Fenton ($H_2O_2/Fe^{3+}/UV$) promove a formação de radicais hidroxilas ($\bullet OH$) através da fotólise de peróxido de hidrogênio (H_2O_2/UV) e reação de Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}). Na presença de irradiação UV, os íons férricos (Fe^{3+}) são convertidos (reduzidos) fotocataliticamente a íons ferrosos (Fe^{2+}), dando origem a mais uma espécie $\bullet OH$, radical oxidante responsável por reagir com o composto contaminante, fazendo a sua destruição. (MANENTI et al., 2010; NOGUEIRA, 2007).

Antes de se descobrir o método foto-Fenton, a reação de Fenton que acontece na ausência de luz foi, nas últimas décadas, muito abordada para o tema de tratamento de efluentes. Na reação Fenton, processos oxidativos avançados acontecem com o objetivo de mineralizar contaminantes orgânicos, também através do radical hidroxila. Entretanto, a aplicação do método Fenton tradicional é limitada

devido ao intervalo estreito de pH em que se deve trabalhar e a dificuldade de separação e recuperação das espécies de ferro após a reação. (HOU et al., 2011).

Nogueira (2007) relatou em suas revisões que Pignatello em 1992 foi o primeiro cientista a estudar o efeito da irradiação na degradação de um contaminante orgânico, pois ao fazer uma experiência, observou o aumento da velocidade da reação de degradação de um determinado herbicida quando o peróxido de hidrogênio e Fe^{3+} estavam sob a presença de luz.

Levando-se em conta o fato da reação ser acelerada pela luz, a reação foto-Fenton oferece taxas mais rápidas de oxidação e maiores graus de mineralização, quando comparado ao processo Fenton convencional. (STASINAKIS, 2008).

O processo foto-Fenton é caracterizado por exigir um pH bem controlado (faixa estreita entre 2,5-3,0), pois a presença de íons Fe^{2+}/Fe^{3+} origina hidróxidos insolúveis no meio, os quais podem afetar as reações envolvidas e, conseqüentemente, afetar as velocidades de degradação dos compostos orgânicos. Além do pH, vários fatores influenciam a velocidade de degradação, sendo os mais relevantes: concentração de ferro, de peróxido de hidrogênio e a carga orgânica presente. (NOGUEIRA, 2007).

Estudos como o de Manenti et al., (2010) comprovaram a eficiência e rapidez do processo foto-Fenton em fotodegradar compostos de um efluente têxtil sintético preparado pela mistura de 6 corantes. Ao tempo de apenas 5 minutos de irradiação, o processo foto-Fenton apresentou ótima eficiência na redução da DQO, da turbidez e dos sólidos totais. Amorim et al., 2009 concluiu que tratamentos combinados com luz e Fenton (foto-Fenton) foram mais eficientes que outros processos oxidativos avançados analisados, sendo que cerca de 80% da cor de um efluente contendo corante RR195 foi degradado em apenas 2 minutos de reação, utilizando resíduo siderúrgico como catalisador.

Muruganandhan e Swaminathan (2005) conseguiram em suas análises laboratoriais demonstrar numericamente a alta eficiência do foto-Fenton em relação a outros POA. Os resultados levaram a 42,0%, 68,8%, 85,0%, 94,6% e 96,8% de descoloração do corante azo reativo Yellow 14 nos tempos de 10, 20, 30, 40 e 60 minutos, respectivamente. No momento de 30 minutos, ficou registrada esta eficiência em comparação com o Fenton, já que a remoção de cor foi de 73,7% em Fenton e de 85,0% no processo foto-Fenton. A elevada eficiência do processo foto-

Fenton é devido à produção de mais radicais hidroxilas do que no processo de Fenton. (MURUGANANDHAN; SWAMINATHAN, 2005).

A descoloração oxidativa do corante têxtil reativo Black 5 em efluente industrial foi comparada na realização pelos métodos Fenton e foto-Fenton. Comprovou-se a capacidade de ambos os processos atingirem o objetivo proposto, mas os experimentos indicaram uma vantagem no uso do foto-Fenton. A taxa de descoloração foi superior ao usar luz (98,1%) quando comparada com a taxa do processo Fenton convencional (97,5). (LUCAS; PERES, 2006). O aproveitamento da energia solar é um dos pontos mais atraentes quando se utiliza foto-Fenton, pois reduz os custos com energia e, principalmente, garante a qualidade do meio ambiente por ser um método sustentável. (NOGUEIRA, 2007).

3.2 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA MICROCELULOSE

A microcelulose foi obtida como descrito nos Materiais e Métodos. A utilização da explosão por vapor associada ao uso de solução de hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio foi escolhida devido à necessidade de substituição do reagente Hipoclorito de sódio (NaClO) por peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Desse modo, a pressurização em autoclave facilitou o processo de polpação, resultando em menor consumo de reagentes químicos. Esta técnica químico-hidrotérmica foi capaz de remover a lignina residual e carboidratos que estão como contaminantes, resultando em microfibras de celulose.

Durante o processo de polpação, foi observado que o lodo apresentou muitos grumos, de difícil desagregação. Desse modo, foram necessárias três explosões para obter uma microcelulose com as características consideradas adequadas ao estudo. O material celulósico resultante em cada etapa de polpação é apresentado na Figura 3.

Observou-se, através da Figura 3, que o produto obtido após a polpação foi mais homogêneo e com coloração mais clara (quase branca). Este material foi liofilizado, sendo encaminhado para a caracterização física e química.

A composição química foi avaliada por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A Figura 4 apresenta o espectro de FTIR da microcelulose após o processo de polpação do lodo. A banda alargada ao redor de

3336 cm^{-1} é atribuída a vibração da ligação (O-H) nas hidroxilas da celulose. A banda em 1621 cm^{-1} é atribuída à vibração C-C de lignina, indicando que ela não foi totalmente removida pelo processo de polpação. As bandas na região de 1300 cm^{-1} a 1058 cm^{-1} são atribuídos ao estiramento C-O de alcoóis primários e alifáticos da celulose e lignina residual. O pico ao redor de 892 cm^{-1} é devido às ligações de anéis de glicose da celulose. O pico em 667 cm^{-1} é devido às vibrações intermoleculares de hidrogênio ligado ao grupo hidroxila.



Figura 3 - Processo de polpação do lodo primário do processo Kraft para a obtenção da microcelulose utilizando processo químico-hidrotérmico: c) após primeira explosão; b) após segunda explosão; a) após terceira explosão. Fonte: Elaborado pela autora.

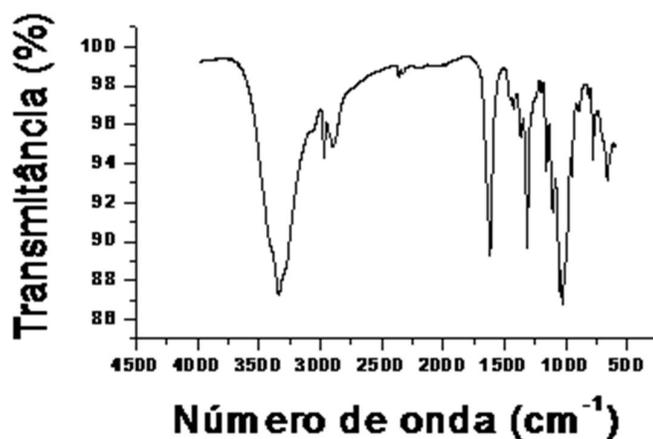


Figura 4 - Espectro de Infravermelho (FTIR) da microcelulose. Fonte: Elaborado pela autora.

A Figura 5 apresenta o padrão de difração de raios-X da microcelulose. As bandas em $15,1^\circ$ e $22,6^\circ$ são características de celulose. A intensidade da banda em $15,1^\circ$ é maior do que a intensidade da banda em $22,6^\circ$, que significa que a microcelulose apresenta baixa cristalinidade. Esta característica é muito importante, porque quanto menor for a cristalinidade, mais sítios ativos para a adsorção do corante terá disponível na superfície da celulose, aumentando a capacidade adsorvente do material. Os picos agudos no padrão de difração são atribuídos à presença de minerais como areia (28° para sílica) e argilas (15° , típico de argilomineral illita), provenientes da lavagem das toras de eucalipto, no início do processo de preparação da celulose.

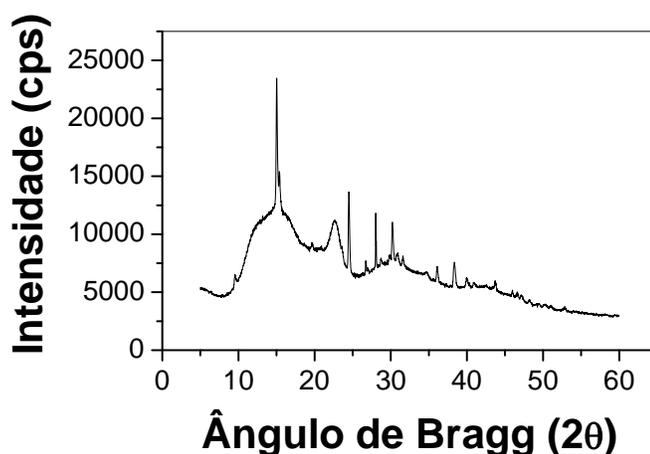


Figura 5 - Padrão de difração de raios-X (DRX) da microcelulose.
Fonte: Elaborado pela autora.

O comportamento termogravimétrico da amostra de microcelulose é apresentado na Figura 6. A banda de dTG ($\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$) com máximo em 140°C é atribuída a saída de água adsorvida na amostra. A banda em 370°C é característica da degradação térmica da celulose. A banda em 490°C é característica da degradação térmica de lignina, o que demonstra que o processo de polpação do lodo não removeu completamente a lignina.

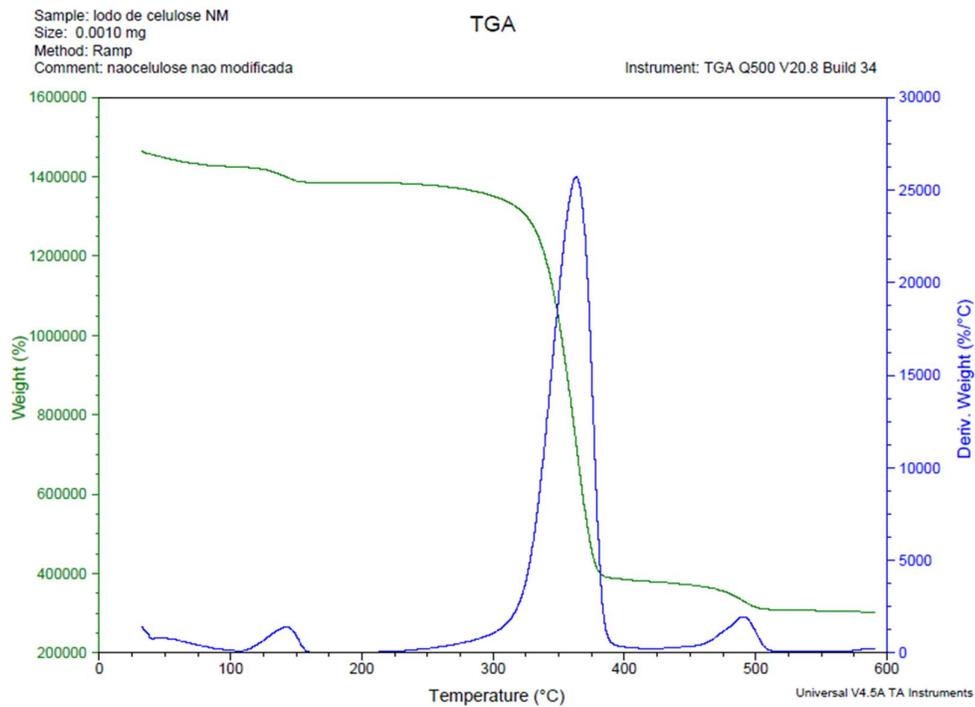


Figura 6 - Comportamento termogravimétrico (TGA) da microcelulose.
 Fonte: Elaborado pela autora.

A análise da morfologia das microfibras de celulose por MEV foi realizada, e observou-se que as fibras estavam bem definidas em dimensões micrométricas, como mostra a Figura 7.

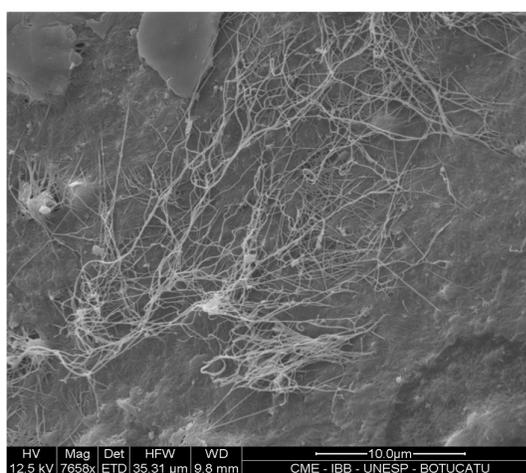


Figura 7 - Micrografia da celulose pura.
 Fonte: Elaborado pela autora.

3.3 ESTUDO DE ADSORÇÃO DA RODAMINA NA MICROCELULOSE

3.3.1 EFEITO DO TEMPO DE CONTATO

O tempo de contato entre a solução de Rodamina B e o adsorvente (microcelulose) para que ocorra a máxima adsorção dentro das condições experimentais foi considerado rápido, sendo necessários 30 minutos para atingir o estado de equilíbrio (Figura 8). Considerando estes resultados, foi determinado o tempo de 60 minutos para realizar os demais ensaios de adsorção, para garantir a máxima adsorção.

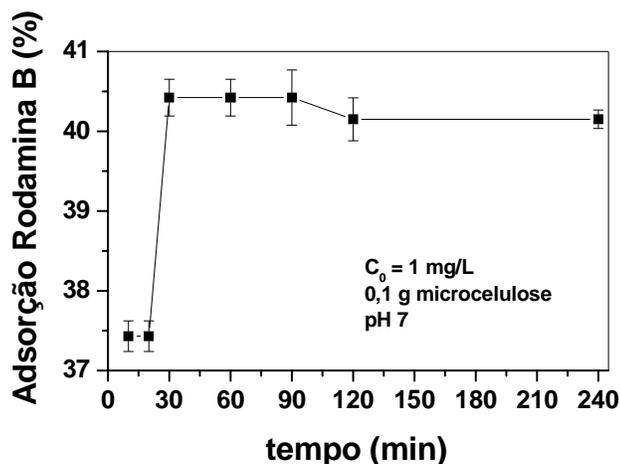


Figura 8 - Efeito do tempo de contato entre a solução de RDB e a microcelulose durante o processo de adsorção.
Fonte: Elaborado pela autora.

3.3.2 EFEITO DA MASSA DE ADSORVENTE

O efeito da massa do adsorvente sobre a adsorção de rodamina é apresentada na Figura 9. Observa-se que a partir de 0,1g de celulose a da adsorção específica não apresenta expressiva alteração. A remoção percentual de rodamina com a massa de 0,1g atingiu 40%, sendo que a rodamina é completamente adsorvida (100%) quando 0,5 g de celulose foi utilizada. A adsorção de Rodamina é maior quando utilizada uma maior quantidade de microcelulose. A presença de elevada quantidade de sítios ativos favorece o processo de adsorção.

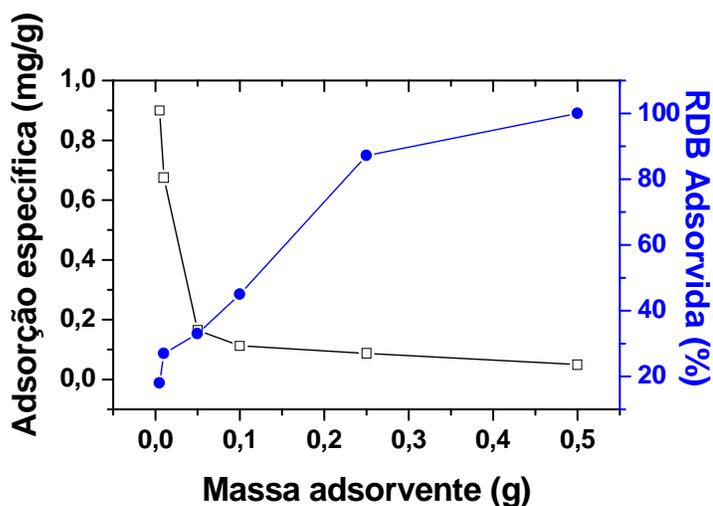


Figura 9 - Efeito da massa de microcelulose no processo de adsorção.
Fonte: Elaborado pela autora.

3.3.3 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DA RODAMINA B

O efeito da concentração inicial de rodamina B é apresentado na Figura 10. Observou-se que a adsorção específica aumenta na medida do aumento da concentração de rodamina B. Este resultado era o esperado, uma vez que o aumento da concentração favorece o contato entre a microcelulose e a rodamina, aumentando a adsorção.

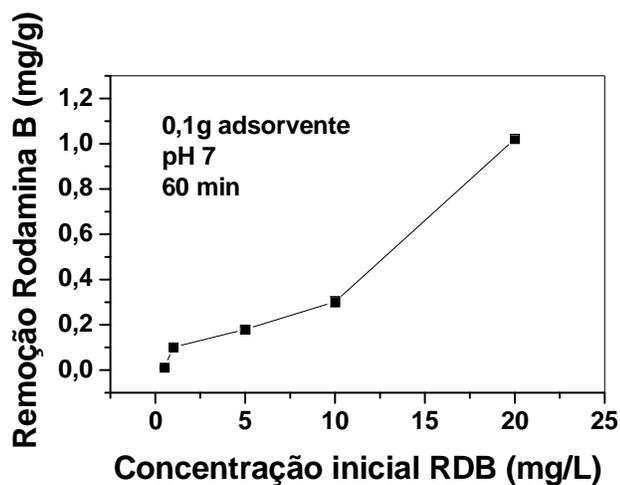


Figura 10 - Efeito da concentração inicial de Rodamina no processo de adsorção.
Fonte: Elaborado pela autora.

3.3.4 EFEITO DA TEMPERATURA

O efeito da temperatura sobre a capacidade de adsorção de RDB pela microcelulose (Figura 11) indica que o processo de adsorção é exotérmico, sendo inibido à medida que se aumenta a temperatura.

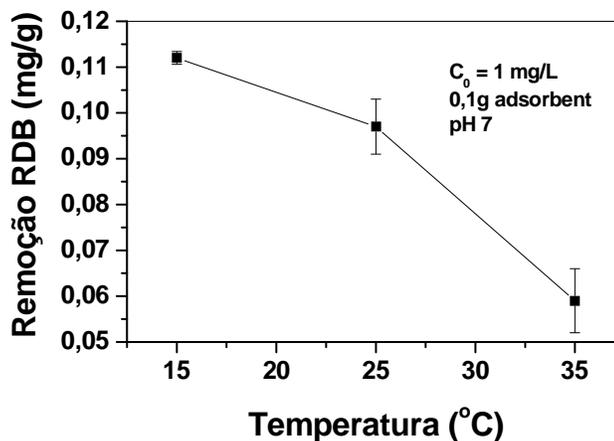


Figura 11 - Efeito da temperatura no processo de adsorção.
Fonte: Elaborado pela autora.

3.3.5 EFEITO DO PH

Nos ensaios laboratoriais o pH 7,0 foi utilizado porque normalmente os efluentes reais são neutralizados antes de serem lançados no meio. Isso explica o resultado obtido na adsorção ter sido mais baixo, em torno de 40,5%, de acordo com a Figura 8.

As análises das amostras feitas com pH 3,0 demonstram que esse pH ácido proporciona uma ótima adsorção, visto o pico máximo de adsorção específica na Figura 12.

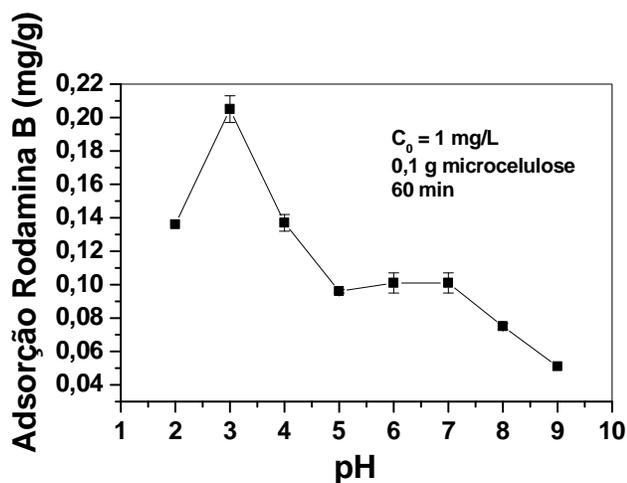


Figura 12 - Efeito do pH no processo de adsorção.
Fonte: Elaborado pela autora.

Analisando a estrutura da RDB em meios ácido/básico/neutro (Figura 13), observa-se que o corante em meio ácido apresenta superfície carregada positivamente, o que facilita a interação das cargas e conseqüentemente a adsorção, com a superfície negativa da celulose.

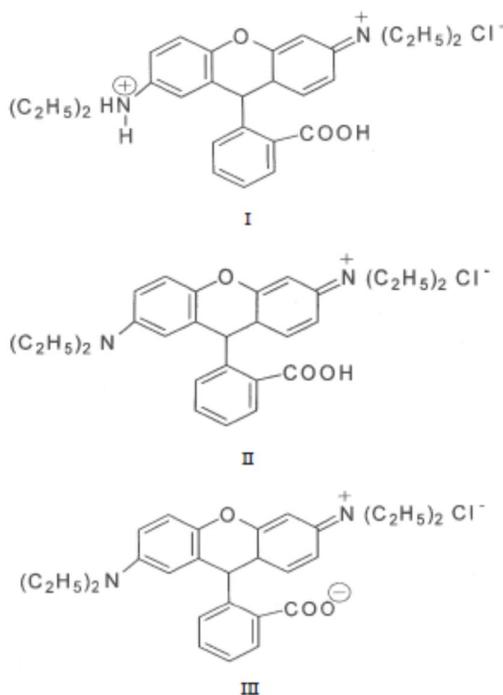


Figura 13 - Estrutura da Rodamina B em meio aquoso: (I) ácido; (II) neutro; (III) básico.
Fonte: Sumanjit et al. (2008).

3.4 ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DA RODAMINA B VIA FOTO-FENTON

A eficiência do processo foto-Fenton na degradação da RDB foi determinada para ser obtida a partir de análises termogravimétricas (TGA). As amostras foram encaminhadas para análise no laboratório parceiro, porém não ficaram prontas a tempo de incluir os resultados neste trabalho.

Apesar de não terem sido obtidos os dados quantitativos por TGA, pode-se afirmar que o processo de degradação oxidativa foi eficiente. Através da Figura 14, pode ser observada a mudança na coloração das amostras antes e após o processo foto-Fenton.



Figura 14 - Primeira adsorção/degradação.
Fonte: Elaborado pela autora.

3.5 ESTUDO QUANTO AO CICLO DE REUTILIZAÇÃO DA CELULOSE NO PROCESSO

Os resultados indicaram que a celulose pode ser utilizada pelo menos em quatro ciclos de adsorção/degradação (Tabela 3). Embora as massas não tenham sido constantes, é observado que na quarta adsorção (relação massa adsorvente/volume de solução é a mesma das demais adsorções realizadas com volume de 25 mL de solução e massa de adsorvente igual a 0,1 g) a capacidade de remoção da RDB continua a mesma (40,9%).

Tabela 3 - Adsorção após os processos de degradação.

Adsorção	% Remoção RDB	Remoção RDB (mg/g)
2 ^a .	95,9	0,038
3 ^a .	90,46	0,226
4 ^a .	40,97	0,102

Fonte: Elaborado pela autora.



Figura 15 - Análise visual das amostras após cada ciclo de adsorção/degradação.

Fonte: Elaborado pela autora.



Figura 16 - Microcelulose pura.

Fonte: Elaborado pela autora.

4 CONSIDERAÇÕES PARA O USO DESTA TECNOLOGIA NO TRATAMENTO DE EFLUENTES EM ESCALA INDUSTRIAL

4.1 UNIDADE DE TRATAMENTO DE EFLUENTES

Fazer o *scale-up* de um processo significa passar para larga escala tudo aquilo que foi realizado com sucesso em bancada de laboratório. Atualmente, as indústrias procuram antes de pôr em prática algum processo novo, primeiramente realizar um estudo em pequena escala, analisando todas as variáveis que poderiam interferir em algum momento no processo. Tais parâmetros que influenciam diretamente o processo são: temperatura de execução, tempo de agitação nos tanques, pH do efluente, concentração de corante nos efluentes e quantidade de massa de microcelulose que deverá ser empregada no processo de adsorção.

Para tratar efluentes em larga escala, é preciso ter certeza que o processo será viável, para assim evitar futuros prejuízos. Já na fase laboratorial e até mesmo na planta-piloto já são possíveis cálculos que comprovem a viabilidade e eficiência do processo. Essas análises laboratoriais são muito importantes para que se aprenda a controlar o processo, para só assim, depois de plena certeza, inserir o projeto em larga escala.

Com base nas considerações sobre o *scale-up*, é possível fazer algumas considerações para o tratamento de efluente industrial contendo Rodamina B.

As condições supostas para a avaliação são as seguintes:

- a) Admitindo-se uma estação de tratamento de efluentes de uma indústria têxtil que opere 8 horas por dia produzindo um efluente diário de 6.800 m³;
- b) Considera-se o tratamento apenas do setor de tingimento de fios, o que corresponde um efluente conhecido (água + corante Rodamina B), na concentração de 1 ppm e vazão de 80 m³/dia;
- c) Faz-se o tratamento em batelada, ou seja, a cada 1 hora, 10 m³ de efluente são destinados ao tanque de adsorção da ETE da indústria.

O sistema proposto consiste em adsorção em tanque agitado, com reator tubular para oxidação por foto-Fenton, e posterior recuperação da celulose em filtro prensa, como ilustrado na Figura 17.

Considerando a utilização de 4 g de celulose por litro de efluente, a adsorção deverá ocorrer em duas etapas consecutivas, uma vez que nessa concentração a

adsorção em escala de laboratório foi de 40%. Se for utilizada 20 g de celulose por litro de efluente, é esperada a remoção de 100%, desse modo, a adsorção deverá ser em uma única etapa.

Considerando a concentração de adsorvente em 4 g/L, o processo proposto seria como descrito a seguir.

Inicialmente, este efluente que sai da linha de produção percorre uma tubulação e passa por grelhas para remover os possíveis resíduos de tecido, como fiapos, que podem estar neste efluente. Em seguida, o efluente é destinado ao primeiro tanque de adsorção, cuja capacidade é de 10.000 L.

Neste tanque são adicionados 40 Kg de microcelulose que serão responsáveis pela adsorção do corante. O processo de adsorção dura 60 minutos sob agitação constante. Um sensor de pH é instalado no tanque para fazer a medição e correção automática para o pH ideal. Após o período de adsorção, a agitação é desligada e o sistema deixado em repouso para sedimentação da celulose. Por se tratar de um tanque cônico, a celulose com o corante adsorvido ficará depositada no fundo, sendo então removida e destinada ao reator de foto-Fenton.

O efluente que deixa o primeiro tanque é transferido ao segundo tanque e alimentado com 40 Kg de microcelulose, e ao final da agitação, ela é recolhida no fundo do tanque e destinada ao foto-Fenton. O efluente final tratado pode ser reutilizado em algum outro processo da indústria ou até mesmo ser descartado na rede de esgoto.

Com a microcelulose contendo o corante adsorvido o processo passa para uma escala menor, pois o volume de corante foi concentrado na superfície da celulose. Essa pasta (microcelulose + corante Rodamina B) é encaminhada para um reator agitado circular de vidro encamisado por lâmpadas luz negra UV. Neste reator adiciona-se o catalisador (Ferro III) e o reagente (H_2O_2). A agitação, assim como feita em escala laboratorial, também pode ser de 30 minutos. Após esse processo de fotodegradação do corante, o efluente passa por um filtro prensa para que a microcelulose possa ser recuperada e reutilizada no processo. O efluente líquido que sobra após o foto-Fenton pode ser reutilizado em algum outro processo da indústria ou até mesmo ser descartado na rede de esgoto.

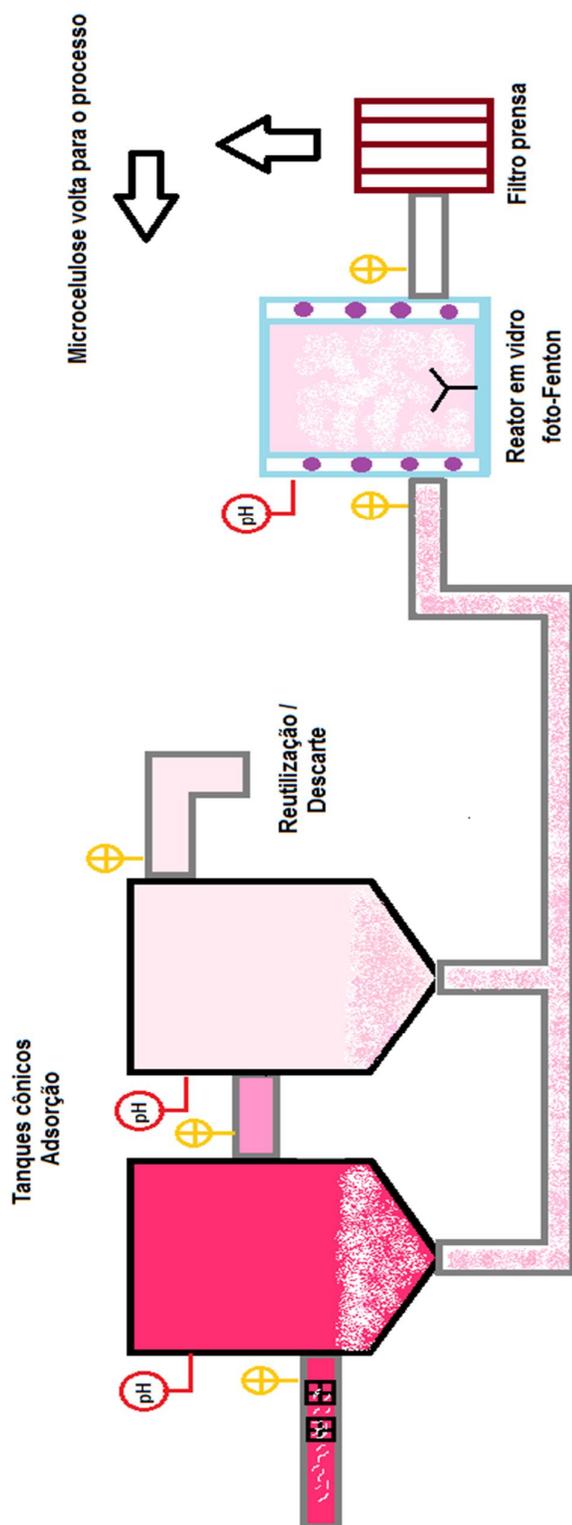


Figura 17 - Tratamento em larga escala de efluente da indústria têxtil.
Fonte: Elaborado pela autora.

4.2 CONSIDERAÇÕES SOBRE A QUALIDADE DA MICROCELULOSE

O estudo de adsorção realizado com a microcelulose pura demonstrou que é possível tratar um efluente têxtil contendo o corante Rodamina B. Entretanto, sua qualidade não é tão satisfatória quando comparada com o mesmo estudo de adsorção utilizando a celulose tratada com ácido nítrico.

Conforme a figura 18 fica evidente que após a modificação do adsorvente, a porcentagem de adsorção do corante salta de 40,5% para aproximadamente 85%.

Para trabalhos futuros, fica a sugestão de fazer uma análise de viabilidade econômica para tratar a celulose com ácido nítrico e assim potencializar seu efeito adsorvente, antes de iniciar o processo de tratamento de efluentes.

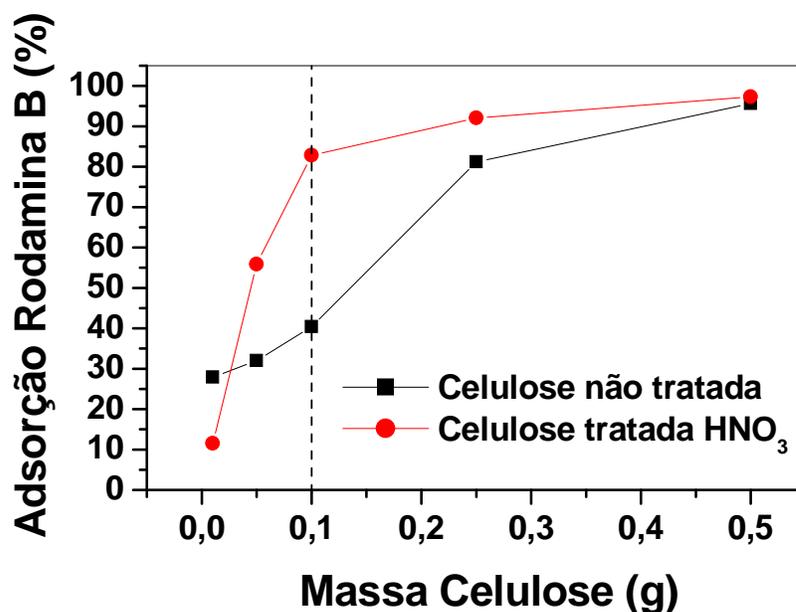


Figura 18 - Comparação da adsorção com microcelulose pura e microcelulose tratada com ácido nítrico.

Fonte: Elaborado pela autora.

5 CONCLUSÃO

De modo geral, os objetivos estabelecidos para esta pesquisa foram atingidos. A microfibras de celulose vegetal obtida a partir de resíduos constituídos por lodo do tratamento primário de efluentes do processo de obtenção de celulose tipo Kraft, apresentou capacidade de adsorção do corante básico Rodamina B.

Em um modo específico, as observações experimentais levaram às seguintes conclusões:

Quanto à capacidade de adsorção:

- Quanto maior a massa de microcelulose em g, maior a adsorção de Rodamina. Isso quer dizer que quanto maior a área de contato da microcelulose com a Rodamina B, maior será a adsorção.

- O tempo de 60 minutos de agitação da Rodamina com a microcelulose é ideal para uma boa adsorção.

- O pH 3,0 do meio se mostrou o mais eficiente para o processo de adsorção, mas por ser altamente ácido não é o mais utilizado pelas indústrias. Portanto o pH 7,0 (neutro) é usado com mais frequência.

Quanto à capacidade de degradação via foto-Fenton:

- O tempo de meia hora é o suficiente para degradar quase que totalmente o corante adsorvido na celulose.

Quanto ao ciclo de reutilização da celulose no processo:

- A microcelulose demonstrou capacidade de ser reutilizada no mínimo em 4 ciclos de adsorção/degradação, mantendo praticamente a mesma eficiência em todas as etapas.

Conclui-se com o estudo realizado neste trabalho que é possível tratar o efluente de uma indústria têxtil em larga escala, com métodos relativamente simples, acessíveis economicamente e que trazem um benefício enorme ao meio ambiente. O processo é considerado sustentável, já que a matéria-prima principal (microcelulose) é proveniente de resíduos de indústrias de celulose, e, além disso, pode ser reutilizada no processo.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA. Usos de corantes, pigmentos e branqueadores ópticos. **ABIQUIM**, c2012. Disponível em: <http://www.abiquim.org.br/corantes/cor_aplicacoes.asp>. Acesso em: 22 ago. 2012.

ABRAHAM, E. et al. Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: a novel approach. **Carbohydrates Polymers**, United Kingdom, v. 86, n. 4, p. 1468-1475, out. 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861711005029>>. Acesso em: 31 jan. 2013.

AST. Clean Water Technologies: Advance Oxidation Process (AOP). **AST**, 2013. Disponível em: <<http://www.ast-ater.com/products.asp?water=863&page=874>>. Acesso em: 31 jan. 2013.

AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M. Comparação entre Diferentes Processos Oxidativos Avançados para Degradação de Corante AZO. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 14, n. 4, p. 543-550, 2009. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/esa/v14n4/14.pdf>>. Acesso em: 09 jan. 2013

BANDALA, E. R. et al. Photocatalytic Decolourisation of Synthetic and Real Textile Wastewater Containing Benzidine-based Azo Dyes. **Chemical Engineering Process**, Lausanne, v. 47, n. 2, p. 169–176. fev. 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0255270107000931>>. Acesso em: 10 jan. 2013.

BERTAZZOLI, R.; RAGNANI, C. A. R. **Tratamento de corantes industriais utilizando peróxido de hidrogênio eletrogerado**. Patente no. PI0203124-8, 2004

CARVALHO, T. E. M. **Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão**. 2010. 119 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2010. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-29082011-102142/pt-br.php>>. Acesso em: 20 dez. 2012.

CHIOU, C. T. **Partition and adsorption of organic contaminants in environmental systems**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2002.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. **Bioresource Technology**, New York, v. 97, n. 9, p. 1061-1085. jun. 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852405002452>>. Acesso em: 10 jan. 2013.

CRISIL RESEARCH. Industry Risk Score: dyes & pigments. **Crisil.com**, 2008. Disponível em: <<http://crisil.com/pdf/research/DYESPIGM.pdf>>. Acesso em: 10 jan. 2013.

CUIPING, B. et al. Removal of rhodamine B by ozone-based advanced oxidation process. **Desalination**, Amsterdam, v. 278, p. 84-90, jun. 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916411004188>>. Acesso em: 04 jan. 2013.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos Sólidos de Curtumes como Adsorventes para a Remoção de Corantes em Meio Aquoso. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 3, p. 433-437, 2005. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422005000300013&script=sci_arttext>. Acesso em: 04 jan. 2013.

DEEPA, B. et al. Structure, morphology and thermal characteristics of banana nano fibers obtained by steam explosion. Elsevier. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 1988-1997, jan. 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852410015439>>. Acesso em: 11 jan. 2013

DUFRESNE, A. Nanocellulose: From Nature to High Performance Tailored Materials. Editora De Gruyter. 460 f. 2012.

ELEMEN, S., KUMBASAR, E. P. A., YAPAR, S. Modeling the adsorption of textile dye on organoclay using an artificial neural network. Elsevier. **Dyes and Pigments**. v. 95, p. 102-111, out. 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143720812000575>>. Acesso em: 13 fev. 2013.

FILIPKOWSKA, U., RODZIEWICZ, J., DZIADKIEWICZ, E. A comparison of sorption efficiency of basic violet 10 onto chitosan and fly ashes and sawdust immobilized onto chitosan. Progress on chemistry and application of chitin and its derivatives, v. XIII, p. 65-70. 2008.

GOI, A. **Advanced oxidation processes for water purification and soil remediation**. 2005. 83 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculty of Chemical and Materials Technology, Tallinn University of Technology, Tallinn, 2005. Disponível em: <<http://digi.lib.ttu.ee/archives/2005/2005-10/1130345994.PDF>>. Acesso em: 09 mar. 2013.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v23n1/2146.pdf>>. Acesso em: 02. Set. 2012.

GUPTA, V.K., SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal - a review. **J. Environmental Management**, v. 90, p. 2313-2342. 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479708003290>>. Acesso em: 05 mai. 2013.

HOFFMANN, J., PUSZYNSKI, A. Pigments and dyestuffs. Chemical Engineering and Chemical Process Technology. **UNESCO: EOLLS Sample Chapters**, 2013. v.5.

HOU, M., et al. Degradation of rhodamine B by Fe(0)-based Fenton process with H₂O₂. Elsevier - Technical Note. **Chemosphere**, v. 83, p. 1279-1283. 2011.

Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653511002724>>. Acesso em: 20 mar. 2013.

HUBBE, M. A., et al. Cellulosic substrates for removal of pollutants from aqueous systems: a review. 2. Dyes. **Bioresources**, v. 7, p. 2592-2687. 2012. Disponível em: <http://www.ncsu.edu/bioresources/BioRes_07/BioRes_07_2_2592_Hubbe_Cell_Res_mov_Pt2_Dyes.pdf>. Acesso em: 20 mar. 2013.

INGLEZAKIS, V. J.; POULOPOULOS, S. G. **Adsorption, ion exchange and catalysis: design of operations and environmental applications**. Amsterdam: Elsevier, 2006.

KHAN, T. A., DAHIYA, S., ALI, I., Use of kaolinite as adsorbent: Equilibrium, dynamics and thermodynamic studies on the adsorption of Rhodamine B from aqueous solution. Elsevier. **Applied Clay Science**, v. 69, p. 58-66. 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131712002165>>. Acesso em: 20 mar. 2013.

KIM, M. I.; IM, J. S.; IN, S.; KIM, H.; KIM, J.; LEE, Y. Improved Photo Degradation of Rhodamine B Dye Using Iron Oxide/Carbon Nanocomposite by Photo-Fenton Reaction. Carbon Letters, v. 9, n. 3, p. 195-199. 2008. Disponível em: <<http://carbonlett.org/Upload/files/CARBONLETT/%EC%98%819304.pdf>>. Acesso em: 21 mar. 2013.

LANG, A. R. **Dyes & Pigments: New Research**. New Science Pub Incorporated, 2008.

LI, Y., YI, Z., ZHANG, J., WU, M., LIU, W., DUAN, P. Efficient degradation of Rhodamine B by using ethylenediamine-CuCl₂ complex under alkaline conditions. Elsevier. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, p. 1172-1174. 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409010292>>. Acesso em: 22 mar. 2013.

LUCAS, M. S., PERES, J. A. 2006. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. Elsevier. **Dyes and Pigments**, v. 71, p. 236-244. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143720805002378>>. Acesso em: 14 jun. 2013.

MANENTI, D. R. et al. Otimização do Processo foto-Fenton Utilizando Irradiação Artificial na Degradação do Efluente Têxtil Sintético. **Engevista**, v. 12, n. 1, p. 22-32. 2010. Disponível em: <<http://www.uff.br/engevista/seer/index.php/engevista/article/viewArticle/241>>. Acesso em: 11 out. 2012.

MCCASH, E. M. **Surface chemistry**. Great Britain: Oxford University Press, 2004.

MEIER, T. R. W.; MATTJIE, A. C. Remoção de Corantes Têxteis por Adsorção Utilizando Carvão Ativado Obtido de Materiais Não Convencionais. In: **Anais do III Encontro de Divulgação Científica e Tecnológica**. UTFPR. Toledo, PR, Brasil. 2011. Disponível em: <<http://www.utfpr.edu.br/toledo/estrutura-universitaria/diretorias/dirppg/anais-do-endict-encontro-de-divulgacao-cientifica-e-tecnologica/anais-do-iii-endict/REMOCaO%20DE%20CORANTES%20TEXTEIS%20POR%20ADSORCaO%20UTILIZANDO%20CARVaO%20ATIVADO%20OBTIDO%20DE%20MATERIAIS%20NAO%20CONV.pdf>>. Acesso em: 22 out. 2012.

MORI, M., CASSELLA, R. J. Estudo da sorção do corante catiônico violeta cristal por espuma de poliuretano em meio aquoso contendo dodecilsulfato de sódio. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 8, 2039-2045. 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422009000800011&script=sci_arttext>. Acesso em: 12 jan. 2013.

MURUGANANDHAN, M., SWAMINATHAN, M. Advanced oxidative decolourisation of Reactive Yellow 14 azo dye by UV/TiO₂, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/Fe²⁺ processes – A comparative study. **Elsevier**. Separation and Purification Technology, v.48, p. 297-303. 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586605002625>>. Acesso em: 01 fev. 2013.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. PUBChem Compound. Rhodamine B - Compound Summary. **Pubchem**, 2005. Disponível em: <<http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=6694>>. Acesso em: 17 jan. 2013.

NIGAN, P., ARMOUR, G., BANAT, I. M., SINGH, D., MARCHANT, R. 2000. Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. Elsevier. **Bioresource Technology**, v. 72, p. 219-226.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408. 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000200030&lng=pt&nrm=iso&userID=-2>. Acesso em: 08 fev. 2013.

O'CONNELL, D. W., BIRKINSHAW, C., O'DWYER, T. F. 2008. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review. Elsevier. **Bioresource Technology**, v.99, p. 6709-6724.

PÉREZ, M., TORRADES, F., DOMÈNECH, X., PERAL., J. 2002. Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. Elsevier. *Water Research*, v. 36, p. 2703-2710.

RAMAKRISHNA, K., VIRARAGHAVAN, T., 1997. Dye removal using low cost adsorbents. **Water Science Technology**, v. 36, n.2- 3, p.189-196.

REIFE, A., FREEMAN, H. Environmental Chemistry of Dyes and Pigments. John-Wiley & Sons, Inc., New York.

ROBINSON, T., MCMULLAN, G., MARCHANT, R., NIGAM, P., 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 247-255. 1996.

SALGADO, B. C. B., et al. Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H₂O₂). **Eng Sanit Ambient**, v. 14, n. 1, p. 1-8. 2009. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1413-41522009000100001&script=sci_arttext. Acesso em: 11 jan. 2013.

SANGHI, R., BHATTACHARYA, B. Review on decolorisation of aqueous dye solution by low cost adsorbents. **Color Technol.**, v. 118, p. 256-269, 2002.

SRINIVASAN, A., VIRARAGHAVAN, T. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 91, p. 1915-1929. 2010.

STASINAKIS, A. S. Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment – A mini review. Department of Environment - University of the Aegean, Greece. **Global NEST Journal**, v. 10, n. 3, p. 376-385. 2008.

STOCKING, A. et al. Treatment Technologies for Removal of Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) from Drinking Water: Air Stripping, Advanced Oxidation Processes, Granular Activated Carbon, Synthetic Resin Sorbents. The California MTBE Research Partnership - **National Water Research Institute**, California, EUA. 2ª ed. 28 f. 2000.

SUMANJIT. et al. Removal of Rhodamine-B by Adsorption on Walnut Shell Charcoal. **Surface Science. Technology**, v. 24, n. 3-4, p. 179-193. 2008. Disponível em: http://issstindian.org/pubpdf/voivume24_A/Art-8.pdf. Acesso em: 13 jan. 2013.

VAGHETTI, J. C. P. **Utilização de biossorventes para remediação de efluentes aquosos contaminados com íons metálicos**. 2009. 84 f. Tese (Doutorado em química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2009. Disponível em: <http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/17482>. Acesso em: 22 jan. 2013.

VETEC QUÍMICA FINA. Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ) Rodamina-B. **VETEC**. 2010. Disponível em: <http://www.vetecquimica.com.br/home/detalhes/41893/fispq>. Acesso em 24 ago. 2012.

ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. O Descarte dos Corantes Têxteis. **Ciência Hoje**, v. 29, n. 174, p. 61-71. 2001.