

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA

LETÍCIA POLLI GLUGOSKI FELIPE

MODIFICAÇÃO DE FILTROS DE CIGARROS CONTRABANDEADOS COM ÍONS  
FÉRRICOS PARA UTILIZAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DE CORANTES REATIVOS.

PONTA GROSSA

2016

LETÍCIA POLLI GLUGOSKI FELIPE

MODIFICAÇÃO DE FILTROS DE CIGARROS CONTRABANDEADOS COM ÍONS  
FÉRRICOS PARA UTILIZAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DE CORANTES REATIVOS.

Dissertação apresentada para a obtenção do título  
de Mestre em Química Aplicada no Programa de  
Pós-Graduação em Química Aplicada da  
Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara.

PONTA GROSSA

2016

**Ficha Catalográfica**  
**Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG**

P315 Felipe, Letícia Polli Glugoski  
Modificação de filtros de cigarros contrabandeados com íons férricos para utilização na degradação de corantes reativos./ Letícia Polli Glugoski Felipe. Ponta Grossa, 2016.  
84f.

Dissertação (Mestrado em Química Aplicada - Área de Concentração: Química), Universidade Estadual de Ponta Grossa.  
Orientador: Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara.

1.Degradação. 2.Foto- Fenton. 3.Filtros de cigarros contrabandeados. I.Fujiwara, Sérgio Toshio. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Química Aplicada. III. T.

CDD: 547

## TERMO DE APROVAÇÃO

LETÍCIA POLLI GLUGOSKI FELIPE

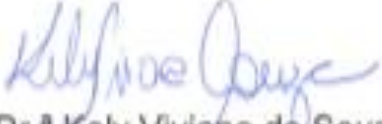
**"MODIFICAÇÃO DE FILTROS DE CIGARROS  
CONTRABANDEADOS COM ÍONS FÉRRICOS PARA  
UTILIZAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DE CORANTES REATIVOS."**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientador:

  
Prof. Dr. Sergio Toshio Fujiwara  
UEPG/PR

  
Prof. Dr. Sandro Xavier de Campos  
UEPG/PR

  
Prof.ª Dr.ª Kely Viviane de Souza  
UNICENTRO/PR

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela minha vida, por ter me dado saúde e ter me possibilitado de vencer mais esta etapa de minha vida. Agradeço também, por ter colocado pessoas abençoadas em meu caminho ao decorrer deste trabalho. Muito Obrigada meu Deus!

Aos meus pais, Pedro e Elza, que sempre me incentivaram a estudar para ter um futuro melhor e aos meus irmãos, Leandro e Lucas, pelo apoio e por sempre estarem ao meu lado. Amo todos vocês!

Ao meu esposo Tiago, que durante o mestrado passamos de namorados para noivos e de noivos para casados, muito obrigada meu amor, por sempre me apoiar em minhas escolhas pessoais e profissionais. Amo muito você!

Ao orientador e amigo, professor Dr. Sérgio Toshio Fujiwara, pela confiança depositada em mim, pelas orientações e por toda ajuda para concretizar este trabalho. Muito Obrigada!

A professora Dr<sup>a</sup>. Elaine Regina Lopes Tiburtius, por toda ajuda e dicas para aperfeiçoar deste trabalho e pela pessoa amiga que és. Muita obrigada!

Ao professor Dr. Sandro Xavier Campos e seu grupo de pesquisa QAAS, pela parceria entre a UEPG e a Receita Federal, na qual concederam os filtros de cigarros contrabandeados para este estudo.

A minha querida amiga colombiana, Elizabeth, nós conhecemos durante o mestrado e com certeza levarei sua amizade por toda minha vida, obrigada minha amiga pelos dias que passamos juntas no laboratório, pelas risadas na hora do cafezinho e por toda ajuda ao decorrer deste trabalho. Muito Obrigada!

Aos meus amigos do GDMIT, Giuliano e Ariane, pela amizade, sugestões no desenvolvimento deste trabalho e pelas risadas na hora do cafezinho da tarde. Muito obrigada!

As minhas queridas amigas Silvane e Andressa, pela amizade, apoio e companheirismo ao decorrer deste trabalho. Muito Obrigada!

A minha querida amiga, Rose, que sempre me incentivou em minhas decisões profissionais e pessoais e pelos anos de amizade desde o tempo da graduação. Muito Obrigada!

A Paloma, aluna de iniciação científica, pela ajuda neste trabalho e pela sua amizade. Espero que continue sendo está menina dedicada que és. Muito Obrigada!

A Karine Ribeiro por repassar seu conhecimento e me ensinar alguns dos procedimentos para realização deste trabalho. Muito Obrigada!

Ao laboratório de pesquisas LABIMU, pelas análises realizadas.

Ao grupo de pesquisa GDEM, por conceder o espectrofotômetro UV-Vis.

A todos os amigos, colegas e professores do GDMIT, muito obrigada, foram dois anos de muita aprendizagem e dedicação, sou grata a Deus por ter participado deste grupo de pesquisa, pois nada na vida acontece por a caso, levarei todos em meu coração.

Ao mestrado em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

A Capes pela bolsa concedida.

## EPÍGRAFE

“Bom mesmo é ir à luta com determinação,  
abraçar a vida com paixão,  
perder com classe  
e vencer com ousadia,  
porque o mundo pertence a quem se atreve  
e a vida é muito para ser insignificante.”

Augusto Branco

## RESUMO

Este trabalho descreve um estudo sobre dois sérios problemas ambientais, filtros de cigarros contrabandeados e corantes provenientes da indústria têxtil. Imobilizou íons férricos em filtros de cigarros contrabandeados, com o objetivo de desenvolver um novo material, para atuar como catalisador na degradação do corante Preto Reativo 5, através do processo oxidativo avançado foto-Fenton. Para caracterização do material utilizou-se técnicas como, espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia de refletância difusa na região UV-Vis, microscopia eletrônica de varredura acoplado a energia dispersiva e absorção atômica. Verificou-se que o ferro está imobilizado na superfície do material de maneira homogênea e que a estrutura do material não é modificada após ser utilizado em diversos estudos de descoloração do corante Preto Reativo 5. O planejamento fatorial  $2^3$  demonstrou que as melhores condições para degradação do corante foram obtidas utilizando 1g do material,  $100\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e pH 3. O material revelou um excelente desempenho, reduzindo 97,68 % do grupamento cromóforo do corante em 60 minutos de reação. Em pH 7 a descoloração foi de 72,67%, não observando formação de precipitados. O material foi reutilizado em 9 tratamentos do corante, demonstrando um excelente potencial catalítico e a quantidade de íons férricos lixiviado ficou abaixo de  $3\text{mg L}^{-1}$ . O material também foi testado na degradação de um efluente real, reduzindo 70,57% do carbono orgânico total em 120 minutos de reação. Este trabalho contribuiu para solução dos filtros de cigarros contrabandeados e os corantes têxteis, uma vez que os resultados obtidos mostraram-se eficientes quando comparados com outros materiais utilizados na descoloração de corantes através do processo foto-Fenton.

**Palavras - chave:** Degradação; Foto-Fenton; Filtros de cigarros contrabandeados.



## ABSTRACT

This paper describes a study of two serious environmental problems, filters of smuggled cigarettes and dyes from the textile industry. Immobilized ferric ions in filters of smuggled cigarettes, in order to develop a new material, to act as a catalyst in the degradation of the dye Reactive Black 5, through advanced oxidation process photo-Fenton. For characterization of the material used up techniques such as spectroscopy in the infrared spectroscopy, diffuse reflectance in the UV-Vis region, scanning electron microscopy coupled with energy dispersive and atomic absorption, it was found that the iron is immobilized on the surface of the material evenly and that the structure of the material is not modified after being used in various degradations of the dye Reactive Black 5. The  $2^3$  factorial design showed that the best conditions for dye degradation were obtained using 1g of material,  $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$  and pH 3. The material showed excellent performance, reducing 97.68% of the chromophore of the dye grouping in 60 minutes of reaction. At pH 7 the discoloration was 72.67%, not observing formation of precipitates. The material was reused in 9 dye treatments, demonstrating an excellent catalytic potential and the amount of leached ferric ions fell below  $3 \text{ mgL}^{-1}$ . The material was also tested in the degradation of a real effluent, reducing 70, 57% of the total organic carbon in 120 minutes of reaction. This work contributed to the solution of contraband cigarette filters and textile dyes, since the results obtained were effective compared with other materials used in the decolorization of dyes through the photo-Fenton process.

**Key- words:** Degradation; Photo-Fenton; Cigarette filters smuggled.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Estrutura molecular do corante Preto Reativo 5.....	24
Figura 2- Exemplo da Fotocatalise heterogênea.....	29
Figura 3- Esquema representativo da reação foto- Fenton.....	32
Figura 4- Estrutura química do acetato de celulose.....	35
Figura 5- Material sem modificação e modificado com íons férricos.....	38
Figura 6- Representação esquemática do reator fotoquímico.....	42
Figura 7- Monitoramento espectroscópico do corante Reativo Preto5 utilizando os 4 tipos de materiais obtidos nos diversos tratamentos de modificação.....	45
Figura 8- Monitoramento espectroscópico do corante Reativo Preto5 com o material obtido no tratamento 4.....	47
Figura 9- Leitura espectroscópica de 30,0g de filtros de cigarros contrabandeados dispersos em água destilada.....	48
Figura 10- Monitoramento espectroscópico da solução do corante Reativo Preto 5 com sais de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .....	49
Figura 11- Monitoramento Espectroscópico da degradação do corante Reativo Preto 5 utilizando o material obtido no tratamento 4 e lavado em água destilada.....	50
Figura 12- Espectro de infravermelho do FC nacional, FC contrabandeado, $\text{FCM}/\text{Fe}^{+3}$ e $\text{FCM}/\text{Fe}^{+3}$ após 9 degradações.....	51
Figura 13- Espectro de refletância difusa na região UV- Vis do FC sem modificação e do FC modificado com íons férricos.....	53
Figura 14- Microscopia Eletrônica de Varredura do $\text{FCM}/\text{Fe}^{+3}$ antes a após 9 degradação...54	
Figura 15- Mapeamento por EDS do material $\text{FCM}/\text{Fe}^{+3}$ antes e após 9 degradações.....	54
Figura 16- Representação geométrica do planejamento fatorial.....	59
Figura 17- Monitoramento espectroscópico do corante Reativo Preto 5 em pH 3.....	63
Figura 18- Monitoramento espectroscópico do corante Reativo Preto 5 em pH 7.....	65
Figura 19- Estudo de reutilização do catalisador $\text{FCM}/\text{Fe}^{+3}$ na degradação do corante Reativo Preto 5.....	67
Figura 20- Concentração de ferro lixiviado durante o estudo de reutilização do catalisador $\text{FCM}/\text{Fe}^{+3}$ .....	68

Figura 21- Monitoramento do consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> durante a degradação do corante Reativo Preto 5.....	69
Figura 22- Monitoramento espectroscópico do corante Reativo Preto 5 com radiação UV-A.....	70
Figura 23- Monitoramento espectroscópico do corante Reativo Preto 5 com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	71
Figura 24- Monitoramento espectroscópico do corante Reativo Preto 5 utilizando UV-A /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	72
Figura 25- Estudo de adsorção do FC não modificado e do material FCM/Fe <sup>+3</sup> .....	73
Figura 26- Monitoramento espectroscópico de um efluente real.....	74

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Corantes utilizados na indústria têxtil e o tipo de ligação que faz com a fibra do tecido.....	22
Tabela 2- Espécies oxidativos e seus potenciais redox.....	27
Tabela 3- Quantificação por absorção atômica dos íons férricos imobilizados nos filtros de cigarros.....	55
Tabela 4- Valores experimentais do planejamento fatorial e do ponto central utilizado na degradação do corante Reativo 5.....	57
Tabela 5- Planejamento fatorial $2^3$ para otimização das seguintes variáveis: Concentração de $H_2O_2$ , pH da solução do corante Reativo Preto 5 e massa do material FCM/ $Fe^{+3}$ .....	57
Tabela 6- Absorbâncias e porcentagem de degradação de cada experimento realizado com o planejamento fatorial.....	58
Tabela 7- Efeito dos fatores individuais e combinado utilizado no planejamento fatorial $2^3$ .....	60

## LISTA DE SIGLAS

•OH	Radical Hidroxila
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de Hidrogênio
Fe <sup>+3</sup>	Íon férrico
Fe <sup>+2</sup>	Íon ferroso
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido Sulfúrico
Na OH	Hidróxido de sódio
FC	Filtro de cigarro
FCC	Filtro de cigarro contrabandeado
FCM/ Fe <sup>3+</sup>	Filtro de cigarro modificado com íons férricos.
IF	Íons férricos.
%	Porcentagem
CH <sub>4</sub>	Metano
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
O <sub>2</sub>	Oxigênio
O <sub>3</sub>	Ozônio
BV	Banda de valência
BC	Banda de condução
e <sup>-</sup>	Elétron
H <sub>2</sub> O	Água
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
EDS	Energia dispersiva
OD	Oxigênio dissolvido.
DBO	Demanda química de oxigênio.
DQO	Demanda Bioquímica de oxigênio.

IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente.
POAs	Processos oxidativos avançados.
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta- Visível
TOC	Carbono Orgânico Total
mg L <sup>-1</sup>	Miligramas por litro.

## SUMÁRIO

<b>1.INTRODUÇÃO</b> .....	16
<b>2.OBJETIVOS</b> .....	18
2.1 OBJETIVO GERAL .....	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	18
<b>3.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	19
3.1 PROBLEMAS AMBIENTAIS .....	19
3.2 LEGISLAÇÃO .....	20
3.3 INDÚSTRIA TÊXTIL .....	20
3.4 CORANTES .....	21
3.4.1 Corantes Reativos.....	23
3.4.2 Problemas Ambientais causado pelos corantes .....	24
3.5 TRATAMENTO DOS EFLUENTES INDUSTRIAIS .....	25
3.5.1 Tratamento convencionais utilizado pela industria têxtil.....	25
3.5.2 Processos Oxidativos Avançados.....	26
3.5.2.1 Processos UV; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV.....	27
3.5.2.2 Fotocatalise heterogênea .....	28
3.5.2.3 Ozonização/O <sub>3</sub> /UV .....	30
3.5.2.4 Reação Fenton e foto-Fenton .....	30
3.5.2.5 Foto-Fenton imobilizado.....	33
3.6 FILTRO DE CIGARRO E SEUS PROBLEMAS AMBIENTAIS .....	34
3.6.1 Filtro de cigarro .....	34
3.6.2 Filtro de cigarro contrabandeado e seus problemas ambientais .....	35
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	37
4.1 ATIVAÇÃO DA SUPERFÍCIE E MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO MATERIAL .....	38
4.2 PROCEDIMENTOS DE INVESTIGAÇÃO.....	39
4.2.1 Ativação e modificação química dos filtros de cigarros nacionais .....	39
4.2.2 Filtros de cigarros dispersos em água destilada .....	39
4.2.3 Solução do corante Preto Reativo 5 com sais de Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O .....	39
4.2.4 Aperfeiçoamento do procedimento utilizado no tratamento 4 .....	39
4.3 TÉCNICAS E EQUIPAMENTOS PARA CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL .....	39
4.3.1 Espectroscopia na região do Infravermelho (IV). .....	39
4.3.2 Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis. ....	40

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplado a energia dispersiva.....	40
4.3.4 Espectrometria de absorção atômica.....	40
4.4 PROCESSO FOTO-FENTON .....	41
4.4.1 Otimização das Variáveis .....	41
4.4.2 Reator-Fotoquímico:.....	41
4.4.3 Monitoramento Espectroscópico do Corante Preto Reativo 5 por processo Foto - Fenton. ....	42
4.4.4 Estudo de reutilização do catalisador FCM/Fe <sup>+3</sup> .....	43
4.4.5 Ferro Lixiviado .....	43
4.4.6 Peróxido de Hidrogênio Residual .....	43
4.4.7 Monitoramento Espectroscopico do corante Reativo Preto 5 por UV-A; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV-A.....	44
4.4.8 Estudo de adsorção do corante no material FCM/Fe <sup>+3</sup> . ....	44
4.4.9 Monitoramento espectroscopico de um efluente real .....	44
4.4.10 Carbono Orgânico Total .....	44
<b>5 RESULTADOS</b> .....	45
5.1 MONITORAMENTO ESPECTROSCÓPICO DO CORANTE REATIVO REATIVO PRETO 5 UTILIZANDO OS MATERIAIS OBTIDOS EM CADA TRATAMENTO 1,2,3 E 4 .....	45
5.2 PROCEDIMENTOS UTILIZADOS PARA VERIFICAR AS POSSÍVEIS CAUSAS DO AUMENTO DA ABSORBÂNCIA NA REGIÃO ABAIXO DE 300nm .....	46
5.2.1 Degradação do corante Reativo Preto 5 com filtros de cigarros nacionais.....	46
5.2.2 Filtros de cigarros desperços em água destilada .....	48
5.2.3 Solução do corante Reativo Preto 5 com sais de Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O. ....	49
5.2.4 Degradação do corante Reativo Preto 5 com aperfeiçoamento do material obtido no tratamento 4 .....	50
5.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL .....	51
5.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho (IV) .....	51
5.3.2 Espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Vis .....	52
5.3.3 MEV acoplado a EDS .....	53
5.3.4 Absorção atômica.....	55
5.4 ESTUDO DE OTIMIZAÇÃO DAS VÁRIAVEIS .....	56
5.4.1 Planejamento Fatorial .....	56
5.4.2 Calculos dos Efeitos.....	59
5.5 REAÇÃO FOTO-FENTON .....	61



5.5.1 Monitoramento Espectrocópico do corante Reativo Preto 5 por processo foto-Fenton.....	62
5.5.2 Monitoramento Espectroscópico do corante reativo Preto 5 por processo foto-Fenton utilizando pH 7 .....	64
5.5.3 Estudo de reutilização do catalizador FCM/Fe <sup>+3</sup> .....	66
5.5.4 Ferro lixiviado do material FCM/Fe <sup>+3</sup> .....	68
5.5.5 Peróxido de Hidrogênio Residual.....	69
5.5.6 Monitoramnto espectrocópico do corante Reativo Preto 5 por UV-A ; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV-A.....	70
5.5.6.1 UV-A.....	70
5.5.6.2 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	70
5.5.6.3 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV-A.....	71
5.6.7 Estudo de adsorção do corante no material. ....	73
5.5.8 Degradação de um efluente real .....	74
<b>6 CONCLUSÃO.....</b>	<b>76</b>
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.....</b>	<b>77</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O crescimento acelerado da população acarretou em um elevado aumento industrial, porém a preocupação com a natureza não se fez presente, gerando problemas ambientais de grandes dimensões, entre eles destacam-se os efluentes gerados pelas indústrias têxteis.<sup>1</sup>

Durante o processo de beneficiamento (tingimento dos tecidos), 15% dos corantes são perdidos, gerando efluentes industriais coloridos, tóxicos e com uma elevada carga orgânica e quando não recebem seus devidos tratamentos, causam perturbações ao ecossistema.<sup>2,3.</sup>

As perturbações geradas são diversas como, poluição visual, que diminui a transparência da água, impedindo a penetração da radiação solar necessária para o processo de fotossíntese, além disso provocam a diminuição do oxigênio dissolvido (OD) e causa alterações no pH do meio, aumentando a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e a demanda química de oxigênio (DQO) na vida aquática.<sup>1</sup> Podem causar também malefícios a saúde humana, pois são considerados carcinogênicos e mutagênicos.<sup>4,5.</sup>

Desta maneira surge uma necessidade imediata do desenvolvimento e utilização de processos que possam degradar as espécies poluentes. Dentre estes processos destacam-se os processos oxidativos avançados, este se baseia na geração do radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), que possui um alto poder oxidante (2,8Vvs EPH), podendo promover a degradação da matéria orgânica em poucos minutos.<sup>6,7</sup>

O radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) pode ser gerado através da reação de Fenton, que consiste em uma reação simples entre o  $\text{Fe}^{+2}$  e o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , porém esta reação pode ser melhorada se aplicarmos a ela, radiações UV-B (280 a 320 nm), UV-A (320 a 400 nm) e UV-Vis (400 a 800 nm), gerando uma maior quantidade de radicais hidroxila e uma melhor degradação, sendo nomeada como reação foto-Fento.<sup>8,9</sup>

Infelizmente surgem restrições à reação foto- Fenton, como o pH, pois a degradação apresenta uma melhor eficiência em pH entre 2,5 e 3,0. Em pH acima de 3,0 ocorre a precipitação do ferro na forma e hidróxido de ferro e em pH abaixo de 2,5 ocorre a captura do radical hidroxila, diminuindo a velocidade de degradação.<sup>9</sup>

Devido a estas limitações, neste trabalho será utilizado o processo foto-Fenton heterogêneo, que consiste na imobilização de íons férricos em matrizes orgânicas ou inorgânicas. A matriz utilizada para esta finalidade será filtros de cigarros contrabandeados, pois todos os dias maços de cigarros ilegais são apreendidos pela Receita Federal e não recebem um destino correto, sendo que muitos destes são queimados, liberando para natureza aproximadamente 4.700 substâncias presentes no cigarro.<sup>9, 10</sup>

Diante do exposto acima, este trabalho tem como objetivo principal, a utilização de filtros de cigarro contrabandeados, como suporte para íons férricos, para aplicação na degradação de corantes reativos através do processo foto-Fenton, visando assim contribuir para dois sérios problemas ambientais, que são os filtros de cigarros contrabandeados e os corantes industriais.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Modificar filtros de cigarros contrabandeados com íons férricos para utilização na degradação de corantes reativos.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- ✓ Modificar filtros de cigarros contrabandeados com íons férricos através de diversos tratamentos, para determinar a metodologia mais eficiente para adsorção dos íons na superfície do filtro.
- ✓ Realizar a caracterização química do material mais eficiente.
- ✓ Verificar a potencialidade do material obtido na degradação de corantes reativos através do processo foto- Fenton.

### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 PROBLEMAS AMBIENTAIS**

Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) em 1872 a população brasileira era de aproximadamente 9,9 milhões, já em 2010 no último censo realizado, a população estava na faixa de 190 milhões de brasileiros, isto é, cresceu cerca de 20 vezes nos últimos 138 anos.<sup>11</sup>

O crescimento da população acarretou no aumento das indústrias consideravelmente em número, área de atuação e variedade de produtos, porém, a preocupação com o meio ambiente não se fez presente, tendo como consequência problemas ambientais de grandes dimensões.<sup>1</sup>

Como exemplo dos problemas ambientais gerados pelas indústrias, destaca-se uma pesquisa realizada pelo grupo de economia da Infraestrutura & Soluções Ambientais da Fundação Getúlio Vargas, onde estimou-se que por hora são lançados em córregos e rios do estado de São Paulo e região metropolitana, 10 milhões de litros de efluentes sem nenhum tipo de tratamento.<sup>12</sup>

Considera-se esta estimativa muito alarmante, pois efluentes indústrias são oriundos de diversos processos de industrialização, sendo um importante fator de degradação ambiental quando não recebe os devidos tratamentos, provocando sérios problemas sanitários, ambientais e poluindo um dos bens mais preciosos, a água.<sup>13</sup>

É um fato bem conhecido que a água potável é absolutamente essencial para uma vida saudável, no entanto tem sido observado que milhões de pessoas em todo o mundo estão privadas deste recurso. A água doce de todo mundo, que representa apenas 3%, está ameaçada não só pela causa da exploração e má gestão, mas também pela degradação ecológica. A principal causa da poluição pode ser atribuída à descarga de resíduos sem tratamento, o despejo de efluentes industriais e as escorrências de campos agrícolas.<sup>14</sup>

Desta maneira a contaminação de rios e córregos por efluentes industriais, tem levado a realização de estudos para o desenvolvimento de novas tecnologias, que buscam tratamentos mais adequados para remoção dos contaminantes industriais,

considerando tempo, custo e eficiência dos processos já existentes para remoção de substâncias tóxicas, que deixam a água imprópria para o consumo. <sup>15</sup>

### 3.2 LEGISLAÇÃO

No Brasil o conselho nacional do meio ambiente – CONAMA é um órgão consultivo e deliberativo, que dispõe sobre a política nacional do meio ambiente. Segundo a Resolução CONAMA número 430 de 13 de maio de 2011, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes e complementa e altera a Resolução do CONAMA número 357 de março de 2005. Esta classifica os corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluente e dá outras providências. <sup>16</sup>

Segundo o Artigo 16 da Resolução da CONAMA (2011), os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis. <sup>16</sup>

Algumas das condições de lançamento de efluente, sendo as mais importantes para este trabalho, são descritas abaixo:

- pH: entre 5 a 9;
- Temperatura: inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C no limite da zona de mistura;
- Concentração de ferro dissolvido: concentração máxima de 15,0mg /L. <sup>16</sup>

A respeito da toxicidade o Artigo 18, da mesma Resolução da CONAMA (2011), descreve que o efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente. <sup>7</sup>

### 3.3 INDÚSTRIA TÊXTIL

O setor têxtil e de confecção brasileira, em nível mundial possui a 5º maior posição na produção têxtil, a 4º maior produção confeccionista, o 2º maior produtor de denim (tecidos para artigos jeans) e o 3º maior na produção de malhas, produzindo por

ano 9,8 bilhões de peças confeccionistas, sendo que 6,5 bilhões são peças de vestuários.<sup>17</sup>

Para as peças confeccionadas ficarem prontas para o consumo, estas passam por diversas etapas de produção industriais, sendo as principais descritas a seguir:

**Fiação:** É a etapa de obtenção dos fios a partir de fibras têxteis, estas fibras podem ser de origem natural como o algodão ou de origem sintética como o poliéster, elas são abertas, limpas, paralelizadas e torcidas para formação dos fios.<sup>18</sup>

**Tecelagem ou Malharia:** Etapa em que os fios são transformados em tecidos, existe basicamente dois tipos de tecidos: planos e malhas. Na etapa de tecelagem os fios são transformados em tecidos planos, através do entrelaçamento dos fios longitudinais (urdume) e transversais (trama). Na etapa denominada malharia, utiliza-se um único conjunto de fios que se ligam através de lançadas.<sup>19</sup>

**Beneficiamento:** Este processo engloba todas as etapas de transformação do tecido quanto aparência, são os processos físicos e químicos que o tecido é submetido, entre eles destaca-se o processo de tingimento, etapa de fixação do corante nos tecidos.<sup>18</sup>

Todos os processos descritos geram algum tipo de resíduo, podendo ser causadores de poluição ambiental, quando não recebem seus devidos tratamentos. O processo de beneficiamento é considerado uma etapa crítica em termos de poluição ambiental por parte da indústria têxtil.<sup>2,20</sup>

Nesta etapa utiliza-se uma grande quantidade de água, corantes sintéticos e produtos químicos, gerando efluentes complexos, com elevada carga orgânica, elevado teor de sais inorgânicos e fortemente coloridos, devido à presença de corantes não fixados a fibra do tecido durante o processo de tingimento, pois estima-se que 15% da produção mundial total de corantes é perdida durante o processo de tingimento.<sup>2,20</sup>

### 3.4 CORANTES

Colorantes são aditivos utilizados para conferir cor a um determinado substrato, eles podem ser classificados como pigmentos e corantes. A diferença entre pigmentos e corantes está no tamanho da partícula e na solubilidade no meio em que é inserido. Os pigmentos possuem, no geral, tamanho de partícula maiores e são insolúveis, enquanto que os corantes possuem partículas menores e são solúveis.<sup>21</sup>

Até o século XIX os corantes eram de origem natural, sendo provenientes de animais e vegetais, ao final deste século, em 1856 o químico inglês William Henry Perkin obteve o primeiro corante sintético, a mauveína.<sup>22</sup> Os corantes sintéticos são usados em grandes quantidades em muitas indústrias do segmento têxtil, couro, cosméticos, papel, impressão, plástico, produtos farmacêuticos e alimentos, pois apresentam baixo custo e oferecem uma grande variedade de cores.<sup>3</sup>

Os corantes apresentam estruturas moleculares complexas, que geralmente consiste em dois grupos: o cromóforo e funcionais. O grupamento cromóforo é um grupo de átomos responsável pela cor do corante, sendo os mais significativos  $-C=C-$ ,  $-C=N-$ ,  $-C=O$ ,  $-N=N-$ ;  $-NO_2$  e  $-N-O$ , estes grupos estão ligados aos grupos funcionais como  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-SO_3^-$ , entre outros que permite a fixação do corante nas fibras do tecido. A forma de fixação da molécula do corante a estas fibras é realizada em solução aquosa e pode envolver 4 tipos de interações: ligação iônica, hidrogênio, van der Waals e covalentes.<sup>23</sup>

Na tabela 1 estão presentes alguns dos corantes utilizados na indústria têxtil e o tipo de ligação química que faz com a fibra do tecido, pois os corantes podem ser classificados pela sua estrutura química ou pelo tipo de ligação que faz com a fibra de tecido.<sup>23</sup>

**Tabela 1-** Corantes utilizados na indústria têxtil e o tipo de ligação que faz com a fibra do tecido.

<b>Classe do Corante</b>	<b>Ligação química com a fibra do tecido</b>
Ácidos	Ligação iônica
Básicos	Ligação iônica.
Diretos	Interação de Van der Waals
Reativos	Ligação covalente.

**Fonte:** Guaratini e Zanoni. (2000).<sup>23</sup>

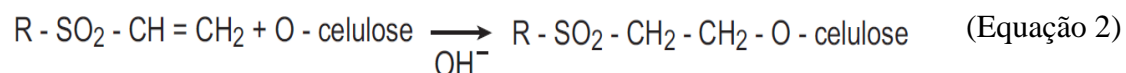
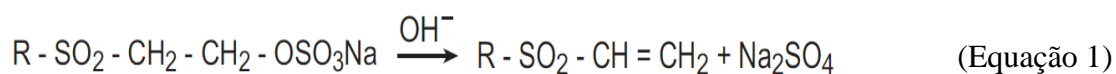


### 3.4.1 Corantes Reativos.

O corante utilizado para este trabalho pertence à classe dos corantes reativos (corante Preto Reativo 5), pois estes são os mais utilizados pela indústria têxtil brasileira, correspondendo a 57%. Isto se dá devido a sua boa estabilidade durante a lavagem e por apresentarem procedimentos simples de tingimento, sendo a principal classe de corantes utilizada para tingir celulose e algodão.<sup>24, 25</sup>

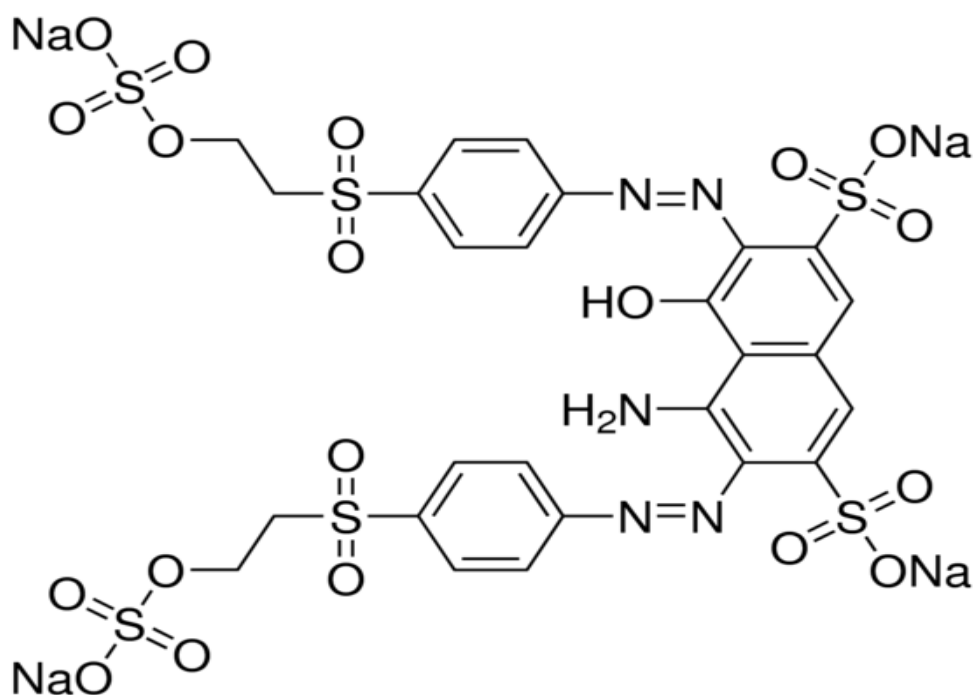
A estrutura química dos corantes reativos é constituída por um grupo eletrolítico (reativo), capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupos aminos das poliamidas, todas estas reações acontece em meio alcalino.<sup>23</sup>

Um exemplo é o tingimento usando compostos sulfatoetilsulfona, que em meio alcalino se transforma no composto vinilsulfona (grupo eletrolítico) (equação 1), este liga-se ao grupamento O-H da celulose através de ligação covalente, obtendo assim a ligação corante-celulose e o tingimento do tecido (equação 2).<sup>25</sup>



O corante Preto Reativo 5 utilizado neste trabalho, possui uma estrutura molecular sulfonada, responsável pela ligação química com a fibra do tecido e dois grupos azóicos (-N=N-), também denominados de grupamento cromóforo e responsáveis pela sua coloração azul escuro, que possui um comprimento de onda de 595 nm.<sup>25</sup> A figura 1 apresenta a sua estrutura molecular.

**Figura 1:** Estrutura molecular do corante Preto Reativo 5.



**Fonte:** Cunico e colaboradores (2014) <sup>26</sup>

### 3.4.2 Problemas Ambientais causado pelos corantes.

Os compostos considerados mais problemáticos nos efluentes têxteis são os corantes, devido a sua alta solubilidade na água e baixo nível de degradação, estes provocam algumas perturbações no ecossistema.<sup>3</sup>

As perturbações geradas são muitas como poluição visual, por serem altamente coloridos, diminuem a transparência da água, impedindo a penetração da radiação solar necessária para o processo de fotossíntese, também provocam a diminuição do oxigênio dissolvido (OD) e causa alterações no pH do meio, aumentando a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e a demanda química de oxigênio (DQO) na vida aquática.<sup>3, 4</sup>

Além de apresentar um perigo crescente ao meio ambiente, apresenta perigo à saúde humana que pode variar com a forma e o tempo de exposição ao corante, se ele foi ingerido ou se teve sensibilidade à pele e vias respiratórias. Os males causados pelo

corante podem ser diversos como alergia, asma, renite, câncer de bexiga e fígado, entre outros.<sup>27, 5</sup>

Estudos demonstram que algumas classes de corantes, principalmente a dos azo, podem ser carcinogênicos e mutagênicos. Lima e colaboradores (2007) estudaram amostras de efluente de uma indústria têxtil contendo corantes azos em organismos de ratos e verificaram um aumento de lesões pré-neoplásicas (crescimento de células não controladas) no cólon dos ratos expostos às concentrações de 1% e 10% desse efluente.<sup>27</sup>

### 3.5 TRATAMENTO DOS EFLUENTES INDÚSTRIAS.

Devido ao grande problema ambiental causado pelos efluentes indústrias, torna-se necessário por parte da indústria o seu tratamento para eliminação dos poluentes, a fim de alcançar níveis aceitáveis para seu descarte ao meio ambiente.<sup>28</sup> Os tratamentos de efluentes industriais pode ser dividido em processos convencionais e processos oxidativos.

#### 3.5.1 Tratamento Convencionais Utilizado pela Indústria Têxtil.

Os tratamentos de efluentes utilizados pelas indústrias têxteis são baseados em processos físico-químicos (ex: adsorção, coagulação, decantação e filtração) e biológicos (ex: lodo ativado).<sup>29</sup> Ambos os processos podem ser utilizados em combinação um com o outro, como por exemplo o tratamento físico -químico seguido do biológico ou como tratamento único.<sup>30</sup>

O processo físico-químico fundamenta-se no tratamento de efluente através da coagulação, seguidos de separação por decantação e filtração, ele apresenta uma elevada eficiência na remoção de material particulado, no entanto a remoção de cor e compostos orgânicos dissolvidos mostra-se deficientes e gera uma grande quantidade de lodo que requer outro tratamento para ser destruído.

Os processos de adsorção em carvão ativado apresentam uma eficiência significativamente maior, mas a molécula do corante não é destruída permanecendo na superfície do carvão e gerando uma grande quantidade de resíduo.<sup>31</sup>

O método biológico oferece vantagens sobre o método físico-químico por possuir um menor custo e pela possibilidade de tratar um grande volume de efluente.<sup>32</sup>

O tratamento biológico mais utilizado pela indústria é o de lodo ativado que consiste na degradação da matéria orgânica presente no efluente por microrganismos (bactérias, fungos e protozoários).<sup>33</sup>

Os sistemas biológicos podem ser aeróbicos (com oxigênio) ou anaeróbicos (sem oxigênio), isso depende do microrganismo envolvido. Os processos aeróbios permite a transformação da matéria orgânicos em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, enquanto que nos processos anaeróbios levam a formação de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. No tratamento biológico as condições são otimizadas, tendo um monitoramento contínuo da temperatura, demanda química de oxigênio (DQO) e dos contaminantes a serem degradados.<sup>34</sup>

Infelizmente este tipo de processo utilizado pela indústria têxtil apresenta algumas desvantagens, pois requer uma condição ótima de pH, temperatura e nutrientes, produz uma grande quantidade de lodo e exige uma grande área territorial para sua instalação. Além disso compostos como nitroaromáticos e organocloratos não são efetivamente destruídos durante o processo ficando adsorvidos nos flocos de lodo.<sup>35</sup>

### 3.5.2 Processos Oxidativos Avançados.

Em alguns casos de tratamento de efluentes os processos convencionais não são adequados para atingir o grau de pureza exigido pelos órgãos de fiscalização ambientais. Desta maneira os processos oxidativos avançados (POAs) se tornam eficiente para o tratamento de efluentes, pois permitem a eliminação total ou parcial dos compostos resistentes aos processos convencionais.<sup>36</sup>

Os processos oxidativos avançados (POAs) baseiam-se na geração do radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ). Este radical é altamente oxidante, tendo um potencial de oxidação de 2,8V vs EPH, menor apenas do que o flúor que apresenta um potencial de 3,03vs EPH, como demonstra na tabela 2. Outras características que eles apresentam é a não seletividade e sua reação com os resíduos orgânicos acontece de forma rápida e eficiente, transformando os compostos orgânicos em compostos menos complexos, podendo levar a sua total mineralização, em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.<sup>6,7</sup>

**Tabela 2.** Espécies oxidativas e seus potenciais redox.

<b>Espécie</b>	<b>Potencial redox (V)</b>
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

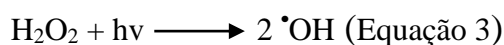
**Fonte:** Teixeira e Jardim (2015).<sup>37</sup>

Os radicais hidroxila podem ser gerados através de sistemas homogêneos, que envolve apenas uma fase, processos como a ozonização, UV peróxido, Fenton e foto-Fenton ou através de sistemas heterogêneos que utilizam catalisadores na forma sólida, formando um sistema de mais de uma fase, como a fotocatalise heterogênea que utiliza semicondutores como o TiO<sub>2</sub> e foto-Fenton imobilizado que consiste na imobilização do íons férricos em matrizes orgânicas e inorgânicas.<sup>38</sup>

### 3.5.2.1 Processo UV; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV.

Algumas moléculas orgânicas se decompõem somente na presença de radiação UV, gerando radicais livres, porém a velocidade da reação é muito baixa. O H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizado de maneira isolada também degrada a matéria orgânica, pois este possui um alto poder oxidante de 1,77V vs EPH.<sup>39</sup>

A matéria orgânica pode ter uma degradação ainda mais eficiente quando combinar o peróxido de hidrogênio com irradiação UV (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV), tendo a formação de radical hidroxila (<sup>•</sup>OH) (Equação 3).<sup>39, 40</sup>



Muruganandham e Swaminathan (2004) avaliaram a degradação do corante tipo azo utilizando apenas H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, obtendo apenas 3% de degradação, ao utilizar a

combinação de UV + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ocorreu uma degradação de 59 %v, o tempo de reação foi de 150 min.<sup>41</sup>

O processo (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ UV) apresenta-se eficiente para degradação de compostos poluentes, porém ele apresenta algumas desvantagens, pois o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> apresenta um baixo coeficiente de absorvidade, em 254 nm. A absorvidade molar do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, neste comprimento de onda é de apenas 20 L.mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>, fazendo com que uma menor quantidade de radical hidroxila seja gerada. Desta maneira é preciso uma grande quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, no entanto quando o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> esta em excesso pode ocorrer uma reação paralela, que diminui a razão de degradação da matéria orgânica (Equação 4). Isso ocorre porque o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em excesso age capturando radicais hidroxilas.<sup>42, 43</sup>



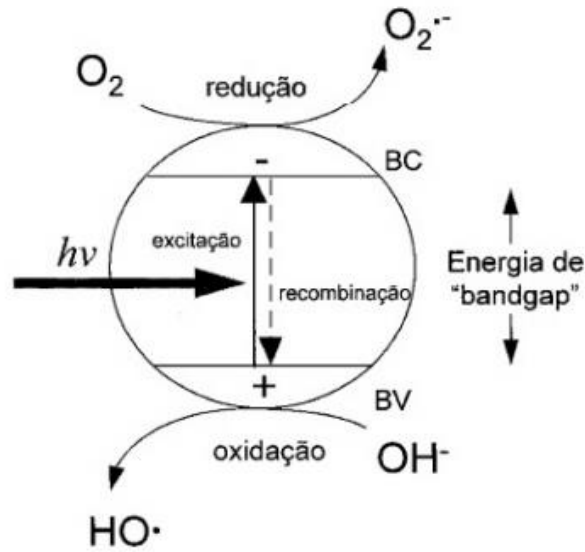
Araujo e Yokoyama (2006) estudaram a degradação dos corantes azos, Azul Marinho Drimarene X-GN 150 e Vermelho Drimarene X-6BN-150 através do processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> /UV. Com os resultados observaram que a remoção da cor dos corantes era aumentada com o aumento da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, entretanto utilizando uma concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> cada vez maior, observou-se uma diminuição na degradação do corante, pois H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o em excesso agiu capturando os radicais hidroxilas formados.<sup>43</sup>

### 3.5.2.2 Fotocatalise Heterogênea

A degradação fotocatalítica é realizada com auxílio de um fotocatalisador (um semicondutor) como, por exemplo, TiO<sub>2</sub>, ZnO, CdS, ZnS, WO<sub>3</sub>, BiO<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sendo destes o TiO<sub>2</sub> é o mais empregado.<sup>44</sup>

A Fotocatalise baseia-se na excitação dos semicondutores pela luz solar ou artificial. O semicondutor possui bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC), sendo a região entre elas chamada de “bandgap”. Quando a radiação ultravioleta atinge o semicondutor, a uma energia superior que a sua energia bandgap que resulta na promoção de um elétron da banda de valência para banda de condução, gerando uma lacuna na banda de valência (hVB +) e elétrons (eCB -) na banda de condução (eCB -) como mostrado na figura 2.<sup>45</sup>

**Figura 2:** Exemplo da Fotocatalise heterogênea



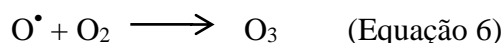
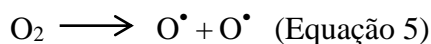
**Fonte:** Nogueira e Jardim (1998)<sup>46</sup>

Nas lacunas foto geradas há um potencial altamente positivo na faixa de +2,0 e +3,5 V. Através deste potencial é possível gerar radical hidroxila ( $^\bullet OH$ ) a partir das moléculas de água que são adsorvidas na superfície do semicondutor que conseqüentemente degradam a matéria orgânica. Para que fotocatalisador tenha uma boa eficiência vai depender da competição entre a retirada do elétron do semicondutor e a recombinação do par elétron/lacuna resultando na liberação de calor.<sup>46</sup>

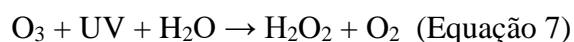
Cervantes e colaboradores realizaram a degradação do azo corante 2, eles utilizaram um filme de  $TiO_2$  aplicado sobre placas de Titânio, o tempo de irradiação sobre o eletrodo  $Ti/TiO_2$  obtido foi de 4,5 horas, o resultado da degradação do corante foi de 96%, aplicando um potencial de 5V e de 83% de degradação aplicando um potencial de 1V sobre o eletrodo.<sup>43</sup> Porém, a fotocatalise heterogênea apresenta algumas desvantagens, como o custo do fotocatalisador comparado aos materiais utilizados em outros processos oxidativos avançados e a reutilização do fotocatalisador fica muito limitada, pois após a reação as partículas de  $TiO_2$  ficam ainda menores dificultando sua reutilização em um novo tratamento.<sup>47, 48</sup>

### 3.5.2.3 Ozonização/ O<sub>3</sub> /UV

O composto utilizado neste tipo de tratamento é o ozônio (O<sub>3</sub>), este é gerado pela combinação de um átomo de oxigênio (O<sup>•</sup>) com uma molécula de oxigênio (O<sub>2</sub>) (equação 5 e 6).



A eficiência do ozônio pode ser melhorada se adicionar uma radiação ao sistema, quando irradiado o ozônio dissocia-se em uma molécula de oxigênio e átomo de oxigênio que reage com a molécula de água produzindo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (equação 7), desta maneira o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na presença de energia decompõe-se a dois radicais hidroxila (equação 8)<sup>50</sup>



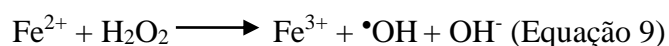
Koch e colaboradores realizaram a degradação do corante Reativo Amarelo 84 através do processo de ozonização, a descoloração do corante foi completa após 90 minutos de reação utilizando 9,1 mg L<sup>-1</sup> de ozônio.

Este processo de tratamento apresenta desvantagens: o ozônio é altamente corrosivo e reativo, podendo corroer as tubulações, exigindo assim um material resistente à corrosão, como aço inoxidável; o ozônio é extremamente irritante e possivelmente tóxico, necessitando de um dispositivo para exaustão do ozônio do reator para prevenir a toxicidade; Subprodutos orgânicos halogenados são formados particularmente na presença de bromo e matéria orgânica.<sup>51, 52</sup>

### 3.5.2.4 Reação Fenton e foto- Fenton

A reação Fenton recebe este nome devido ao químico Henry John Horstman Fenton. Ele descobriu que íons de ferro (II) na presença de agentes oxidantes, como o peróxido de hidrogênio, leva a formação de espécies oxidantes reativas, conhecido como radical hidroxila (\*OH). (Equação 9).<sup>8</sup>



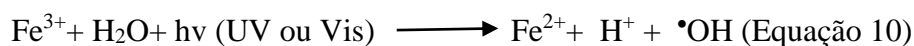


A vantagem deste processo é que ele utiliza reagentes de baixo custo e ambientalmente seguro, pois o ferro é um elemento abundante na natureza e não apresenta toxicidade e o peróxido de hidrogênio é de fácil manuseio <sup>9</sup>

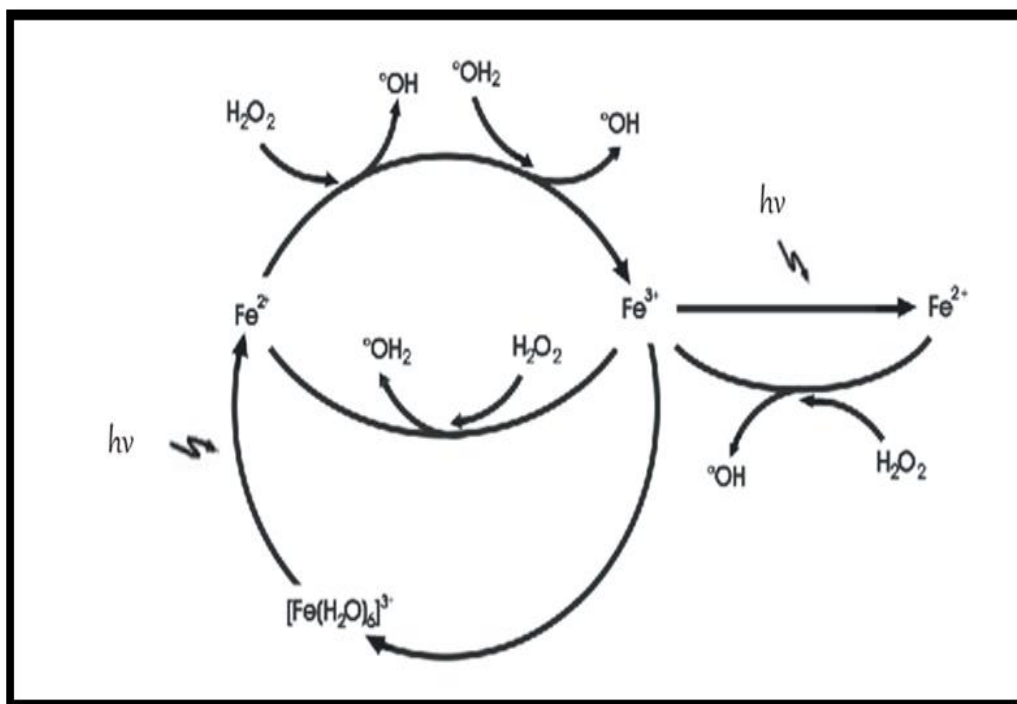
Este processo mostra-se eficiente na descoloração de corantes provenientes da indústria têxtil, pois Xu e colaboradores avaliaram a descoloração de 20 corantes utilizados pela indústria têxtil através do processo Fenton, dentre os corantes utilizados encontra-se o corante reativo vermelho brilhante K-2BP e o corante preto direto GF, obtendo respectivamente 98% e 90 % de descoloração em 120 minutos de reação.<sup>52</sup> Liu e colaboradores (2011) investigaram a descoloração do corante Reativo Preto 5 através do processo oxidativos Fenton, o resultado obtido foi 97 % de descoloração o do corante após 45 minutos de reação. <sup>53</sup>

A reação de Fenton pode ser melhorada se aplicar a ela radiações UV-B (280 a 320 nm), UV-A (320 a 400 nm) e UV-Vis (400 a 800 nm), pois os íons férricos apresentam-se como aquo-complexos  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{+3}$  em solução aquosa, quando os complexos de ferro  $\text{Fe}^{+3}$  recebem energia (equação 10), ocorre a promoção de um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal, chamado de transferência carga ligante-metal. <sup>9</sup>

O  $\text{Fe}^{+2}$  gerado durante a irradiação na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  reage com este dando seqüência à reação de Fenton, assim é estabelecido um ciclo em que o  $\text{Fe}^{+2}$  é regenerado. A utilização de  $\text{Fe}^{+2/+3}$  na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sob irradiação é chamada de reação foto-Fenton (equação 10), esta reação pode ser compreendida através do esquema representado na figura 3. <sup>9</sup>



**Figura 3:** Esquema representativo da reação foto-Fenton.



**Fonte:** Taketa (2012).

Durigan e colaboradores estudaram a descoloração do corante azul QR 19 através do processo Fenton e foto-Fenton. O teor de carbono orgânico total (COT) demonstrou uma lenta mineralização, com redução de 80% para o processo Fenton em 60 minutos de reação, sendo o grupamento cromóforo reduzido em apenas 5 minutos, o processo foto-Fenton mostrou-se mais eficiente em relação ao processo Fenton, pois a redução do carbono orgânico total (COT) foi de 95 % em 30 minutos de reação e o grupamento cromóforo foi reduzido em um tempo inferior a 5 minutos.<sup>9, 54</sup>

Como demonstrado, a reação foto-Fenton apresenta uma maior eficiência em relação à reação Fenton, pois a energia aplicada ao sistema reduz o  $\text{Fe}^{+3}$  a  $\text{Fe}^{+2}$  produzindo uma maior quantidade de radicais e hidroxila, porém quando o sistema é homogêneo (íons  $\text{Fe}^{+3}$  em solução) esta reação apresenta algumas limitações, pois o pH do meio apresenta influência sobre a cinética da reação, tendo uma melhor eficiência de degradação em uma faixa de pH entre 2,5 e 3,0.<sup>9</sup>

Em valores de pH acima de 3 ocorre a precipitação do ferro na forma de hidróxido de ferro, diminuindo sua interação com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  e conseqüentemente a formação de radicais hidroxila, já em pH abaixo de 2,5 a uma alta concentração de íons

H<sup>+</sup> no meio que podem sequestrar os radicais hidroxila diminuindo a velocidade de degradação.<sup>9</sup>

### 3.5.2.5 Foto- Fenton Imobilizado

Devido às limitações apresentadas pelo processo foto- Fenton utiliza-se o processo foto- Fenton heterogêneo, que consiste no ferro imobilizado em matrizes orgânicas ou inorgânicas.<sup>9</sup>

Este processo apresenta vantagens, pois possibilita a reutilização da matriz imobilizada, dispensando procedimentos que fazem necessários para remoção do ferro, se este ficar em excesso após o efluente tratado e também procura- se trabalhar com o pH próximo da neutralidade, evitando a precipitação do ferro no meio, que diminuem o potencial de degradação.<sup>9,55</sup>

Na literatura, encontra- se trabalhos realizados com materiais diversos, para imobilização do ferro, a fim de estudar a sua eficiência como catalisadores do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no processo foto- Fenton.

Li e colaboradores (2015) sintetizaram a argila esmectítica férrico hidrotermicamente e intercalaram a mesma com pilares de alumina, obtendo o catalisador Al-pilares Fe-esmectita que foi utilizado na descoloração do corante azo Laranja II através da reação foto- Fenton, após 150 minutos de reação obteve-se 88 % de descoloração do corante.<sup>56</sup>

Lan e colaboradores (2014) avaliaram a descoloração do corante ácido Vermelho B utilizando como catalisador do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fibras de carbono ativado com ferro, em 200 minutos ocorreu a remoção de 43% do carbono orgânico total.<sup>57</sup>

Soon e Hameed (2013) sintetizaram a partir de silicato de sódio uma sílica mesoporosa, o material obtido foi utilizado na descoloração do corante ácido azul 29, o resultado obtido após 100 minutos de reação foto- Fenton foi de aproximadamente 90%.<sup>58</sup>

Ignachewski e o Fujiwara (2010) estudaram a descoloração do corante azul QR-19 através do processo foto- Fenton, a matriz utilizada foi peneiras moleculares do tipo

4 A. A descoloração do corante foi acompanhada em 50 minutos, obtendo nos primeiros 20 minutos uma rápida redução do grupamento cromóforo. <sup>59</sup>

Souza e colaboradores (2008) realizaram a descoloração do corante azul 19 através do processo foto-Fenton, utilizando como material aginatório de sódio, obtendo esferas de aginatório de ferro, o resultado foi de 70% de redução no teor do carbônico orgânico total em 45 minutos de reação. <sup>60</sup>

Como demonstrado nos trabalhos descritos anteriormente, os resultados obtidos mostraram-se positivos e confirmam as vantagens apresentadas pelo processo foto-Fenton imobilizado na degradação de corantes têxteis.

### 3.6 FILTRO DE CIGARRO E SEUS PROBLEMAS AMBIENTAIS.

O material utilizado para imobilização dos íons férricos neste trabalho será filtros de cigarros contrabandeados, o intuito é a sua reutilização, pois este material não possui um destino correto para o seu descarte e acaba gerando sérios problemas ambientais.

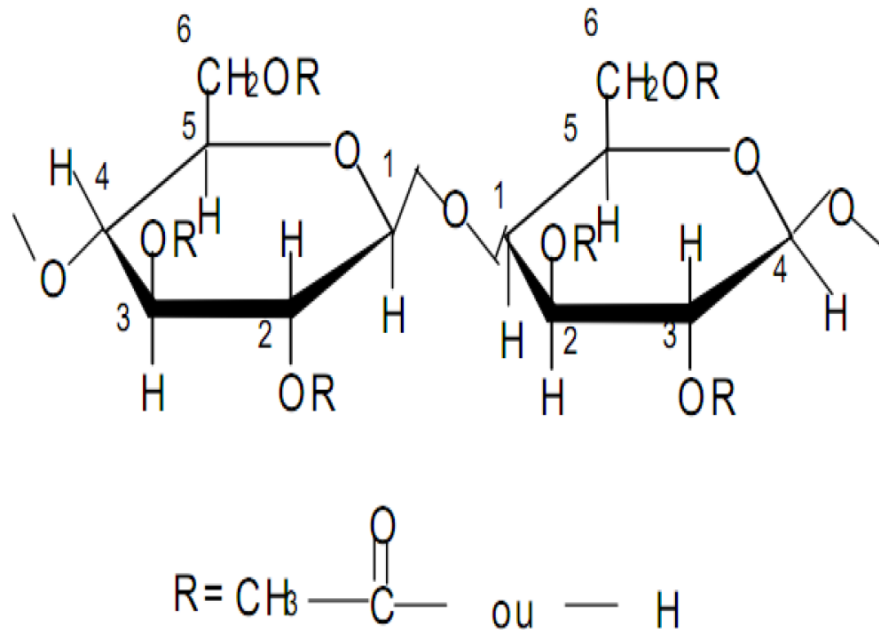
#### 3.6.1 Filtro de Cigarro

Os cigarros são constituídos pela parte onde ficam as substâncias tóxicas, como a nicotina, alcatrão, dióxido de carbono, entre outras e pelo filtro de cigarro, este tem como função de filtrar as substâncias tóxicas presentes no cigarro. <sup>61</sup>

Os primeiros filtros de cigarro surgiram na década de 1950, a indústria de cigarro queria tranquilizar os fumantes para não perder vendas, dizendo que com o filtro “é mais seguro fumar”. <sup>62</sup>

A principal composição do filtro de cigarro são fibras de acetato de celulose, este material é um dos derivados da celulose com maior importância comercial, principalmente devido às seguintes propriedades: é um polímero inerte, apresenta um baixo custo comercial, não é tóxico e é inodoro. <sup>63</sup> A figura 4 apresenta a estrutura química do acetato de celulose.

**Figura 4:** Estrutura química do acetato de celulose.



**Fonte:** Nectoux (2012).

Devido às características apresentadas, as fibras de acetato de celulose podem ser modificadas quimicamente através de reações que envolvem os seus grupos acetatos, desta maneira, podemos imobilizar íons férricos diretamente sobre o acetato de celulose, obtendo dessa forma um material com grande potencial para a degradação de corantes reativos através do processo foto-Fenton.<sup>64</sup>

### 3.6.2 Filtro de cigarro contrabandeado e seus problemas ambientais.

Embora as pessoas conheçam os malefícios do cigarro a saúde, como doenças vasculares, bronquite crônica, câncer no pulmão, infarto, entre várias outras, ainda uma boa parte da população é fumante. A nível mundial aproximadamente 1 bilhão de pessoas são fumantes. No Brasil cerca de 27,9 milhões de pessoas são fumantes e 110 bilhões de cigarros são consumidos por ano, sendo que 48 bilhões são cigarros provenientes do contrabando.<sup>65, 66</sup>

A população brasileira geralmente consome dois tipos de cigarros, os cigarros ditos como nacionais, que são produzidos em território brasileiro e possuem um controle de qualidade e os cigarros ditos como contrabandeados, que são destinados ao Brasil através do mercado negro do contrabando, estes não possuem um controle de qualidade e sua venda é proibida.<sup>67, 68</sup>

Uma das medidas que o governo brasileiro tomou para redução do consumo de tabaco entre a população fumante foi o aumento dos impostos em cima do produto. A Lei 12.546 vigente a partir maio de 2012 estabelece uma política de preço mínimo para uma carteira de cigarro nacional, este preço mínimo é de RS 3,00 (três reais), aumentando 0,50 centavos anualmente até atingir 4,50 até 2015. Este preço é valido em todo território nacional e qualquer cigarro vendido abaixo deste valor é considerado ilegal. <sup>69</sup>

Porém todos os dias entram no Brasil maços e maços de cigarros provenientes do Paraguai e por ser livre de impostos o consumo deste cigarro torna-se mais atrativo entre os fumantes, pois uma carteira de cigarros contrabandeado custa em média 1,50. <sup>69,70</sup>

Segundo dados da Receita Federal estima-se que no ano de 2014 3,64 bilhões de cigarros ilegais foram apreendidos. Após apreensão não há um destino para este material, muitos são incinerados, resultando em prejuízos ambientais e a saúde humana, pois mais de 4.700 substâncias tóxicas estão presentes no cigarro e quando queimados essas substâncias são liberadas para atmosfera. <sup>10</sup>

Quando o cigarro é utilizado pela população fumante, muitas vezes o filtro do cigarro é comumente descartado de maneira inadequada, em praias, calçadas, ruas, parques e muitos outros lugares públicos, sendo um dos lixos mais comuns do mundo, levando de dois a cinco anos para se decompor na natureza. Enquanto ficam na natureza, continuam a eliminar as substâncias tóxicas presentes no cigarro que são lixiviadas através dos filtros usados. <sup>71</sup>

São mais de 4.700 substâncias tóxicas que prejudicam o solo, contaminam rios e córregos e entopem tubulações e bueiros. Além de prejudicar a natureza, são confundidos como comida por muitos animais de estimação, aves, tartarugas, peixes, entre outros animais, podendo sufocá-los e envenená-los com as substâncias tóxicas presente no filtro, levando a morte desses seres vivos. <sup>71</sup>

Na literatura encontra-se poucos trabalhos que reutilizam filtros de cigarros. Chen e colaboradores (2012) utilizaram filtros de cigarros provenientes de uma fabrica chinesa como adsorventes por face sólida seguida por cromatografia líquida, para identificar floriquinolonas, um antibactericida encontrado em ambientes aquáticos e que

os processos convencionais por si só não conseguem remove-los por possuir uma baixa concentração.<sup>72</sup>

Yu e colaboradores (2015) estudaram a modificação de filtros de cigarros com nanomateriais, os filtros foram imersos em uma solução mistura de nanotubos de carbono de múltiplas parede oxidado (O-NTCPM) com oxido de grafeno (OG) seguido por liofilização, o material modificado obtido (filtro de cigarro- O-NTCPM/OG) foi utilizado na adsorção de metais pesados, como cádmio e cromo presentes na fumaça do cigarro, o material mostrou-se eficiente removendo 83% de cádmio e 78 % de cromo.<sup>73</sup>

As pesquisas em relação aos cigarros contrabandeados ainda são recentes e voltadas para parte onde estão presentes as substâncias tóxicas, como a nicotina, alcatrão, dióxido de carbono, íons metálicos, entre outras substâncias. Silva e colaboradores (2014) analisaram íons metálicos presente em 18 marcas de cigarros contrabandeados por absorção atômica de chama e verificaram que as concentrações dos íons metálicos estavam acima dos valores comparados com a literatura, encontrando valores até 11 vezes maiores para metais tóxicos como o chumbo, cromo e níquel.<sup>68</sup>

Vale ressaltar que nenhum estudo foi encontrado na literatura sobre filtros de cigarros contrabandeados do Paraguai (FCC) e que se preocupem com seu destino final, desta maneira a proposta de reutilização de FCC é extremamente atrativa.

Com intuito de dar um destino a este material, pretende-se modificá-lo com íons férricos para utilizar na degradação de corantes da indústria têxtil. Desta maneira este trabalho visa contribuir para solução de dois sérios problemas ambientais que são os filtros de cigarros contrabandeados e os corantes industriais.

#### **4 METODOLOGIA**

Neste estudo, os filtros modificados com íons férricos são aqueles que ainda não foram utilizados, pois os filtros já utilizados pelos fumantes teriam que passar por processos de tratamentos mais complexos, para retirada das substâncias tóxicas. Os filtros de cigarros contrabandeados foram fornecidos através de uma parceria da Delegacia da Receita Federal 9ª região fiscal em Ponta Grossa e a Universidade Estadual de Ponta Grossa.

#### 4.1 Ativação da superfície e modificação química do material

Inicialmente foi removido manualmente o papel que envolve os filtros e em seguida lavados com água destilada e secos na estufa em uma temperatura de 80° por 3 horas. Após a secagem os filtros de cigarro foram submetidos a quatro tratamentos diferenciados para determinar a metodologia mais eficiente para adsorção dos íons férricos na superfície dos filtros. Em cada tratamento pesou-se 5g do material.

**Tratamento 1:** Os filtros foram colocados diretamente em uma solução de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), onde permaneceu por 4 dias.

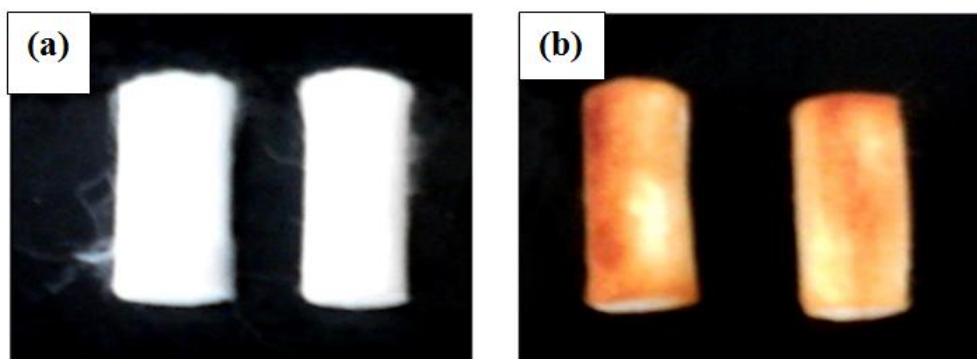
**Tratamento 2:** Os filtros foram mantidos em uma solução de  $\text{NaOH}$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) onde permaneceu por 4 dias.

**Tratamento 3:** Os filtros foram mantidos em uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) onde permaneceu por 4 dias.

**Tratamento 4:** Os filtros foram aquecidos em uma solução de  $\text{NaOH}$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) por 1 hora e 30 minutos em uma faixa de temperatura de 90°C, em seguida foram mantidos em repouso até atingir uma temperatura de aproximadamente 30°C e lavados em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ).

Os filtros submetidos no tratamento 1 foram colocados na estufa para secar por 4 horas em uma temperatura de 80°C e os filtros submetidos aos tratamentos 2,3 e 4 foram mantidos em uma solução de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) por 4 dias, após foram lavados com água destilada e colocados na estufa por 4 horas a uma temperatura de 80°C.

**Figura 5:** (a) Material sem modificação química (b) Material Modificado com íons férricos utilizando o tratamento 4



Fonte: O autor



## 4.2 Procedimentos de investigação.

### 4.2.1 Ativação e modificação química dos filtros de cigarro nacionais.

Os filtros foram aquecidos em uma solução de NaOH ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) por 1 hora e 30 minutos em uma faixa de temperatura de  $90^{\circ}\text{C}$ , em seguida foram mantidos em repouso até atingir uma temperatura de aproximadamente  $30^{\circ}$  e lavados em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ), secos e lavados com água destilada, logo após foram dispersos em solução de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) onde foram mantidos por 4 dias e colocados na estufa para secar em uma temperatura de  $80^{\circ}\text{C}$  por 4 horas

### 4.2.2 Filtros de cigarros dispersos em água destilada.

Uma massa de 30,0g de filtros de cigarros contrabandeados foram mantidos em água destilada por 30 dias, após esse período realizou-se a leitura desta solução sobrenadante no espectrofotômetro UV-Vis.

### 4.2.3 Solução do corante Reativo Preto 5 com sais de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

Em um béquer foi colocado 100 ml do corante Preto Reativo 5 ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 4gramas de sais de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , após foi realizada a leitura da solução no espectrofotômetro UV-Vis.

### 4.2.4 Aperfeiçoamento do procedimento utilizado no tratamento 4.

Os filtros de cigarros imobilizados com íons férricos, obtidos no tratamento 4, foram lavados com água destilada por 5 vezes, até retirar todo o excesso de ferro do material e foram colocados na estufa por 1 hora a  $80^{\circ}\text{C}$ . Após foi realizado a degradação do corante Reativo Preto 5 e as caracterizações do material.

## 4.3 TÉCNICAS E EQUIPAMENTOS PARA CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL.

### 4.3.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

Os espectros de absorbância na região do infravermelho do FCC e do FCM/ $\text{Fe}^{+3}$  foram realizados em um espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo IR PRESTIGE 21, pertencente à Universidade Estadual de Ponta Grossa. Os espectros

foram realizados em triplicata na faixa de  $400\text{cm}^{-1}$  a  $4000\text{cm}^{-1}$ , preparando-se pastilhas com 1,0mg de amostras e 100mg de KBr.

#### 4.3.2 Espectroscopia de refletância difusa na região UV- Vis.

A espectroscopia de refletância difusa do FCC e do FCM/ $\text{Fe}^{+3}$  foi realizada em um espectrofotômetro Varian Cary 50. Foi utilizado acessórios com feixe múltiplo de fibras ópticas apontadas para superfície do compósito. As leituras foram realizadas em triplicatas na faixa de 800 a 400 nm.

#### 4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplado a energia dispersiva (EDS)

As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico acoplado ao sistema EDS da marca Tescan, modelo Mira 3. As amostras foram colocadas em um porta amostra de alumínio com auxílio de uma fita condutora de carbono e metalizada com ouro e paládio para deixar amostra condutora. As imagens foram ampliadas cerca de 200 vezes. Analisou-se as imagens do FCM/ $\text{Fe}^{+3}$  antes e após a degradação do corante e foi realizado também o mapeamento da amostra por EDS.

#### 4.3.4 Espectrometria de Absorção Atômica

O íons férricos imobilizados nos FCM/ $\text{Fe}^{+3}$  foram quantificados em triplicata em um Espectrofotômetro de Absorção Atômica em chama (FAAS), marca Varian, modelo 240FS, equipado com lâmpada de Fe ( $\lambda = 258,3\text{nm}$ ) e chama oxidante de ar/acetileno. O método utilizado seguiu a metodologia padrão APHA-AWWA (1998).<sup>74</sup>

O primeiro passo para quantificação foi a digestão da amostra. Em um tubo de ensaio de 90 ml colocou-se a amostra e a água régia (uma mistura de ácido nítrico e ácido clorídrico, com proporção 1:3), a digestão ocorreu em um Bloco Digestor Microcontrolado Tecnal, as amostras foram aquecidas em uma temperatura de  $110^{\circ}\text{C}$  por um tempo de 15 minutos, após o resfriamento da solução a mesma foi diluída em água destilada e transferida para um balão volumétrico de 100,0 ml. O processo de digestão da amostra foi adaptado conforme o método da EPA 3050b (1996).<sup>75</sup>

## 4.4 PROCESSO FOTO-FENTON

### 4.4.1 Otimização das Variáveis

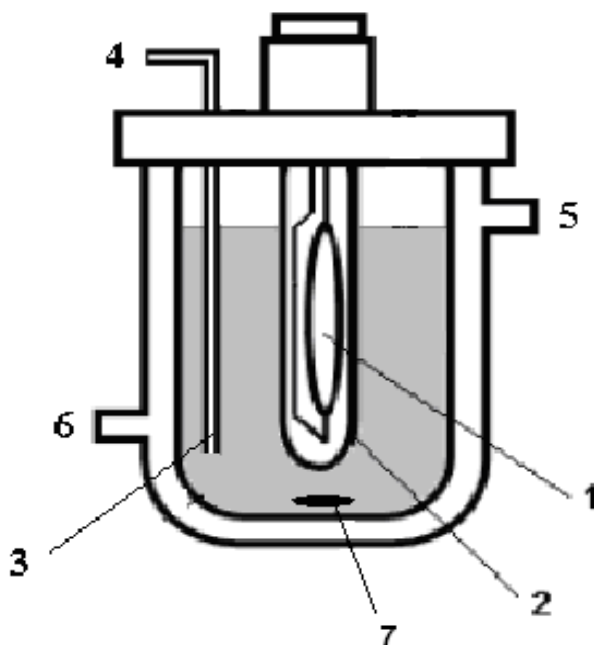
Após ter obtido o tratamento mais eficiente para modificação dos filtros de cigarros com íons férricos realizou-se o planejamento fatorial  $2^3$ , onde verificou a influencia das principais variáveis no processo foto-Fenton, como pH, concentração de  $H_2O_2$  e massa do material FCM/  $Fe^{3+}$ . O tempo de cada reação no planejamento fatorial foi de 10 minutos.

### 4.4.2 Reator-Fotoquímico.

Os estudos de degradação foram realizados em um reator fotoquímico convencional, equipado com agitação magnética, refrigeração por água e sistema de oxigenação. A radiação foi proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio (125 W), sem o vidro protetor, inserida na solução por meio de um bulbo de vidro Pyrex, como é apresentado na figura 6. No reator foi adicionado 100 ml de solução do corante Reativo Preto 5 com concentração de  $50\text{mg L}^{-1}$ , com pH ajustado para 3,0 com ácido sulfúrico ; 3 FCM/ $Fe^{3+}$ e  $100\text{ mg L}^{-1}$ de  $H_2O_2$ .

O tempo de degradação total foi de 60 minutos e a cada 10 minutos alíquotas da solução presentes no reator foram coletadas com auxílio de uma seringa para controle analítico no espectrofotômetro UV-Vis.

**Figura 6:** Representação esquemática do reator fotoquímico: 1.Lâmpada a vapor de Mercúrio; 2. Bulbo de vidro; 3. Coletor de amostra; 4. Retirada de amostra com seringa adaptada; 5. Entrada de água; 6. Saída de água. 7 Agitador da solução.



**Fonte:** Ribeiro (2011) .<sup>64</sup>

#### 4.4.3 Monitoramento Espectroscópico do Corante Reativo Preto 5 por processo Foto - Fenton.

O monitoramento da degradação do corante Reativo Preto 5 foi realizado em um espectrofotômetro UV-Vis, Variam 3.000, utilizando cubetas de quartzo de 1cm de caminho óptico. Para referência foi utilizado água destilada. O método utilizado seguiu a metodologia padrão. APHA-AWWA (1998).<sup>74</sup>

A porcentagem de degradação foi calculada utilizando à seguinte formula:

$$\% \text{ de degradação} = (1 - a_i / a_0) \times 100$$

Onde,  $a_0$  é absorvância inicial do corante e  $a_i$  e a absorvância final das amostras em um tempo reacional qualquer. <sup>77</sup>

#### 4.4.4 Estudo de Reutilização do Catalisador FCM/Fe<sup>+3</sup>.

Após a degradação do corante Reativo Preto 5, o material foi lavado com água destilada e secava-se em estufa por 30 minutos em uma temperatura de 80°C e reutilizava-se o material seco em uma nova degradação do corante Reativo Preto 5. O procedimento foi repetido até observar-se uma perda na eficiência da descoloração do corante, ou seja, uma diminuição na porcentagem de descoloração.

#### 4.4.5 Monitoramento Espectroscópico de um Efluente Real.

O efluente têxtil foi cedido por uma indústria situada na região de Curitiba, de pequeno porte. As principais características do efluente são: cor aparentemente roxa; pH=6,65 ;DQO= 3446,49 mg L<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>; Turbidez= 35,4 UNT; Cloretos= 276 mg L<sup>-1</sup>. No reator fotoquímico, colocou-se 100 ml do efluente, as condições experimentais foram as mesmas utilizadas na degradação do corante Reativo Preto 5, pH ajustado em 3 com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ,100 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 1g de FCM/Fe<sup>3+</sup>.

#### 4.4.6 Carbono Orgânico Total.

A determinação do carbono orgânico total foi analisado em um aparelho de Carbono Orgânico Total (TOC) modelo TOC-L CSH. A curva de calibração foi realizada na faixa de concentração de 0 a 200 mg L<sup>-1</sup>, com coeficiente de correlação de 0,9999. Analisou-se a amostra de corante e do efluente real, antes e após o tratamento utilizando o material FCM/Fe<sup>+3</sup>.

#### 4.4.7 Ferro Lixiviado.

A concentração de ferro lixiviado durante o processo de degradação foi determinado em um Espectrofotômetro de Absorção Atômica em chama (FAAS), marca Varian, modelo 240FS, equipado com lâmpada de Fe (  $\lambda$ = 258,3nm ) e chama oxidante de ar/acetileno.O método utilizado seguiu a metodologia padrão APHA-AWWA (1998).<sup>74</sup>

#### 4.4.8 Peróxido de Hidrogênio Residual.

Para analisar se o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi consumido na reação foto- Fenton, utilizou-se a metodologia fundamentada na reação com vanadato de amônio. O método baseia-se na

reação entre o íon vanadato e o  $\text{H}_2\text{O}_2$  em meio ácido, o vanadato possui coloração amarela e quando oxidado pelo  $\text{H}_2\text{O}_2$  apresenta uma coloração vermelho-alaranjada. A alteração da cor está ligada com a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no meio e foi analisada por espectrofotometria UV- Vis, com  $\lambda = 446\text{nm}$ , mediante uma curva de calibração do vanadato de amônia, em uma faixa de concentração de  $50\text{mg L}^{-1}$  a  $400\text{mg L}^{-1}$ , com coeficiente de correlação de 0,99194.<sup>76</sup>

#### 4.4.9 Monitoramento Espectroscópico do Corante Reativo Preto 5 por UV-A, $\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$

Realizou-se três degradações do corante Reativo Preto 5 ( $50\text{mg L}^{-1}$ ) de maneira distinta, na primeira degradação colocou-se no reator o corante somente na presença de radiação UV-A, na segunda degradação colocou-se no reator o corante somente com  $100\text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e na ultima degradação realizou-se a degradação do corante com  $100\text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e com radiação UV-A. Em todas as degradações o pH era ajustado em 3 e o tempo de reação foi de 60 minutos.

#### 4.4.10 Estudo de Adsorção do Corante no material

Colocou-se no reator fotoquímico 1g de FCM/ $\text{Fe}^{+3}$  em 100 ml de solução do corante Reativo Preto 5 ( $50\text{mg L}^{-1}$ ) em pH ajustado em 3, por 60 minutos em agitação com auxílio de um agitador magnético e sem presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e radiação UV- Vis. O mesmo procedimento foi realizado com o filtro de cigarro não modificado para comparação.

#### 4.4.10 Carbono Orgânico Total.

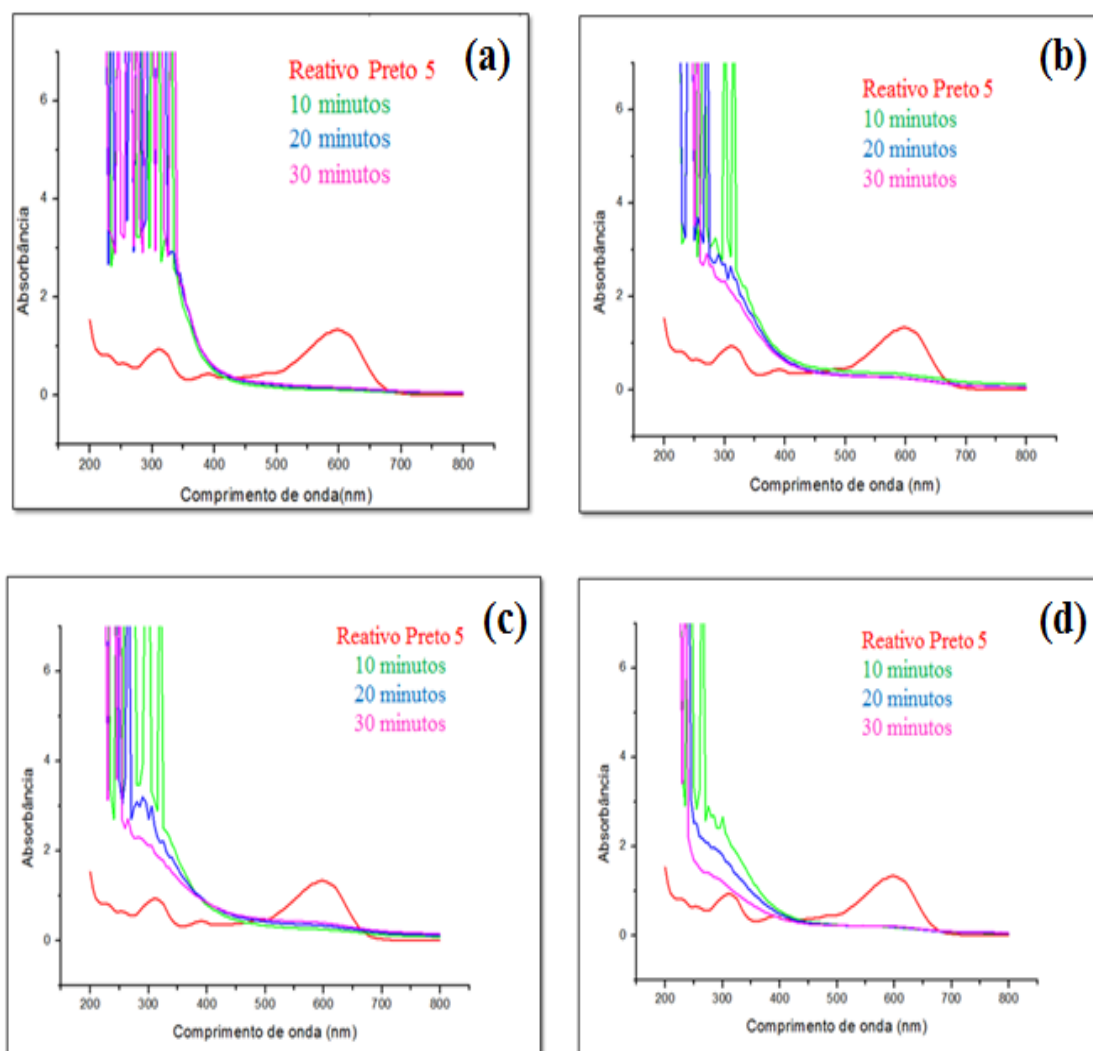
A determinação do carbono orgânico total foi analisado em um aparelho de Carbono Orgânico Total (TOC) modelo TOC-L CSH. A curva de calibração foi realizada na faixa de concentração de 0 a  $200\text{ mg L}^{-1}$ , com coeficiente de correlação de 0,9999. Analisou-se a amostra de corante e do efluente real, antes e após o tratamento utilizando o material FCM/ $\text{Fe}^{+3}$ .

## 5. RESULTADOS

### 5.1 MONITORAMENTO ESPECTROSCÓPICO DO CORANTE REATIVO PRETO 5 UTILIZANDO OS MATÉRIAS OBTIDOS EM CADA TRATAMENTO 1, 2,3 E 4.

A figura 7 apresenta os monitoramentos espectroscópicos do corante Reativo Preto 5 utilizando os materiais obtidos nos tratamentos 1,2,3 e 4.

**Figura 7 :** Monitoramento espectroscópico do corante Reativo Preto 5 ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) utilizando filtros de cigarros contrabandeados modificados em 4 tratamentos diferentes. Figura (a) Tratamento 1- Solução de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ). Figura (b) Tratamento 2 - Solução de  $\text{NaOH}$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) sem aquecimento. Figura (c) Tratamento 3- Solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ). Figura (d) Tratamento 4- Solução de  $\text{NaOH}$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) com aquecimento.



Fonte: O autor.

A partir dos resultados das degradações do corante Reativo Preto 5 com os 4 tipos de materiais, observa-se uma rápida degradação do grupamento cromóforo (595 nm), responsável pela coloração do corante em apenas 10 minutos de reação. Analisa-se também que ocorreu um aumento da absorvância na região em 300 nm, esse aumento não permite a análise dessa região do espectro.

Considera-se essa observação muito preocupante uma vez que nessa região deveria ser observada uma diminuição na absorvância, pois a região em 300 nm refere-se as transições dos compostos aromáticos, presentes na estrutura do corante estudado. A dificuldade de analisar essa região do espectro é um problema para os estudos de degradação do corante, pois as aminas aromáticas (presente no corante Preto Reativo 5) são compostos químicos perigosos, carcinogênicos e tóxicos à vida aquática.<sup>78</sup>

Outro fator importante de ser analisado nos 4 processos de degradações foi o ferro lixiviado, pois todos os materiais liberaram uma quantidade extremamente alta em meio reacional, de respectivamente (a) 111 mg L<sup>-1</sup>, (b) 66 mg L<sup>-1</sup>, (c) 114 mg L<sup>-1</sup> e (d) 83 mg L<sup>-1</sup>, sendo que a concentração de ferro para o descarte de efluentes permitido por legislação é de 15 mg L<sup>-1</sup>.

Observa-se que os filtros de cigarros que foram colocados em solução de NaOH (tratamento 3 e 4) para ativação da superfície e modificados com íons férricos, foram os que liberaram uma menor quantidade de íons férricos em meio reacional. Analisa-se no espectro (d), que o aumento da absorvância em 300nm não é tão drástica e por este motivo o tratamento 4 foi o escolhido para este estudo.

## **5.2 PROCEDIMENTOS UTILIZADOS PARA VERIFICAR AS POSSÍVEIS CAUSAS DO AUMENTO DA ABSORBÂNCIA NA REGIÃO ABAIXO DE 300 nm.**

Com intuito de verificar o porquê do aumento da absorvância na região abaixo de 300 nm, realizou-se alguns procedimentos de investigação.

### **5.2.1 Degradação do corante Reativo Preto 5 com filtros de cigarros nacionais.**

Silva e colaboradores (2014) pesquisaram 18 marcas de cigarros contrabandeados e identificaram altas concentrações de metais pesados e agentes

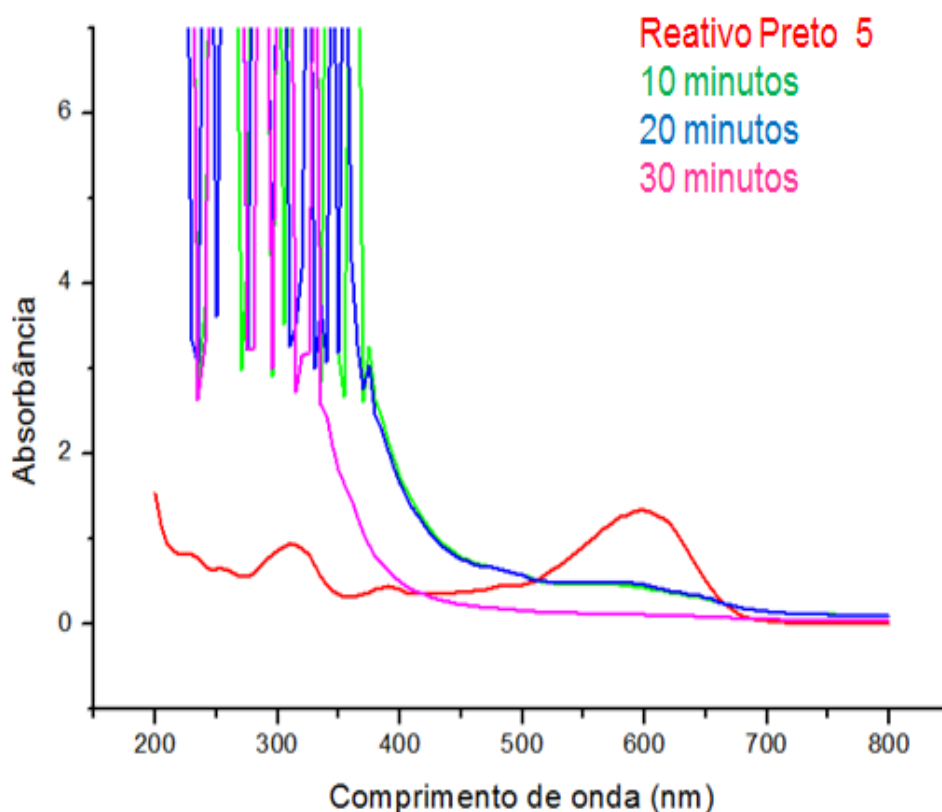


contaminantes, sendo encontrado uma grande quantidade de ácaros nos filtros de cigarros.<sup>68</sup>

Desta maneira realizou-se a degradação do corante Reativo Preto 5 com filtros de cigarros nacionais imobilizados com íons férricos, este procedimento foi adotado para verificar se o aumento da absorbância na região em 300 nm, não se deve a possíveis contaminantes presentes nos filtros de cigarros contrabandeados.

A figura 8 apresenta o monitoramento espectroscópico da degradação do corante Reativo Preto 5 com filtros de cigarro nacionais imobilizados com íons férricos, o tempo de acompanhamento da reação foi de 30 minutos.

**Figura 8 :** Monitoramento espectroscópico do corante Reativo Preto 5 ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) com filtros de cigarros nacionais imobilizados com íons férricos.  $\text{pH}=3$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2= 100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $0,5 \text{ g FCM/Fe}^{+3}$



Fonte: O autor.

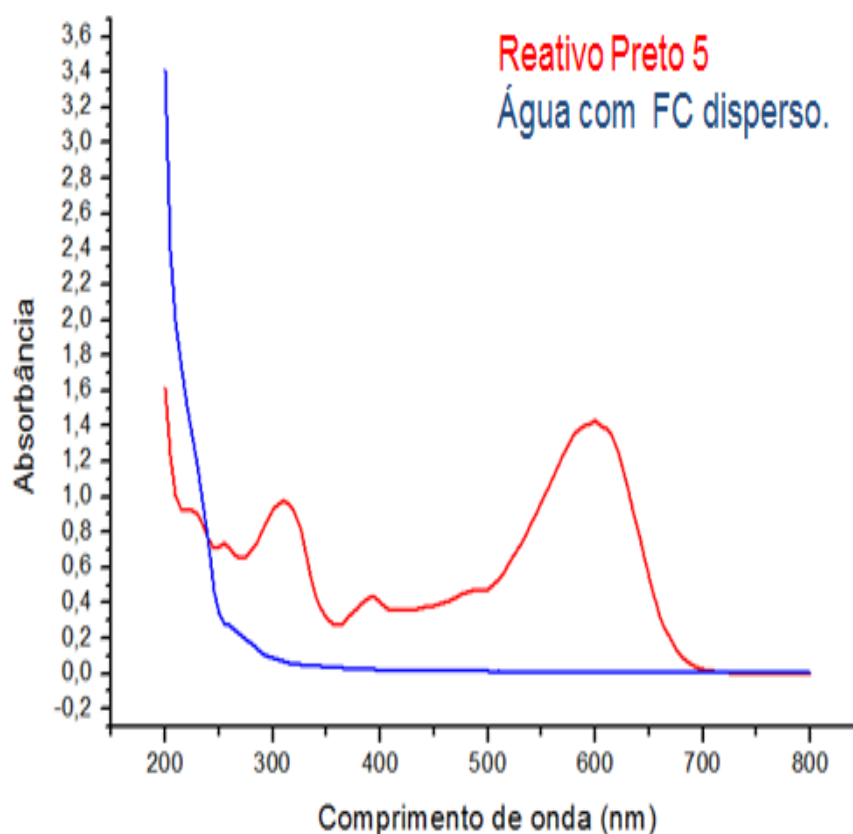
Analisa-se que ocorreu à redução da absorbância em 595 nm em apenas 10 minutos de reação, porém na região de 300 nm ocorreu o aumento de absorbância. A concentração de ferro liberado em meio reacional também foi extremamente alta, sendo lixiviado do material  $100 \text{ mg L}^{-1}$  em 30 minutos de degradação.

Os resultados não demonstraram diferenças significativas, pois os filtros de cigarros contrabandeados e os filtros de cigarro nacionais aumentaram a absorbância na região abaixo de 300nm e tiveram uma alta concentração de ferro lixiviado.

### 5.2.2 Filtros de cigarros dispersos em água destilada.

Na figura 9 encontra-se o espectro UV-Vis da solução dos filtros de cigarros contrabandeados que ficaram em água destilada por 30 dias.

**Figura 9:** Leitura espectroscópica de 30,0g de filtros de cigarros contrabandeados dispersos em água destilada..



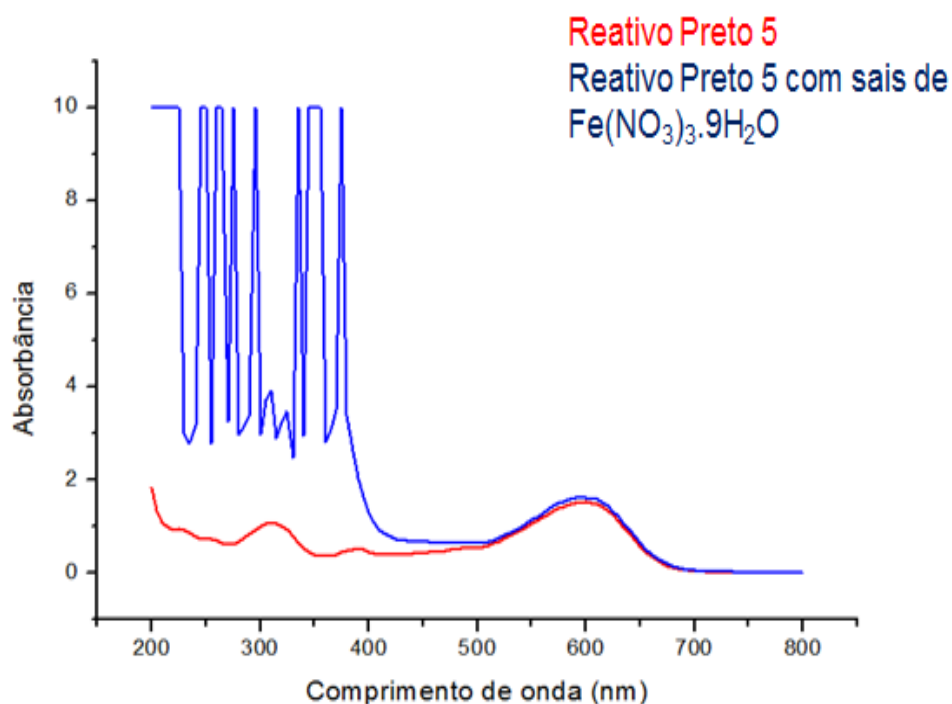
Fonte: O autor

A partir da leitura do solvente no espectrofotômetro, como é apresentado na figura 9, observa-se que não ocorreu nenhuma absorbância na região de 300nm, região responsável pelos grupamentos aromáticos, indicando que os filtros de cigarros contrabandeados não liberaram nenhuma substância aromática no solvente utilizado.

### 5.2.3 Solução do corante Reativo Preto5 com sais de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

A figura 10 apresenta o espectro de absorção molecular da solução do corante Preto Reativo 5 misturada com sais de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

**Figura 10:** Monitoramento espectroscópico da solução do corante Reativo Preto 5 ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) com sais de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$



Fonte: O autor.

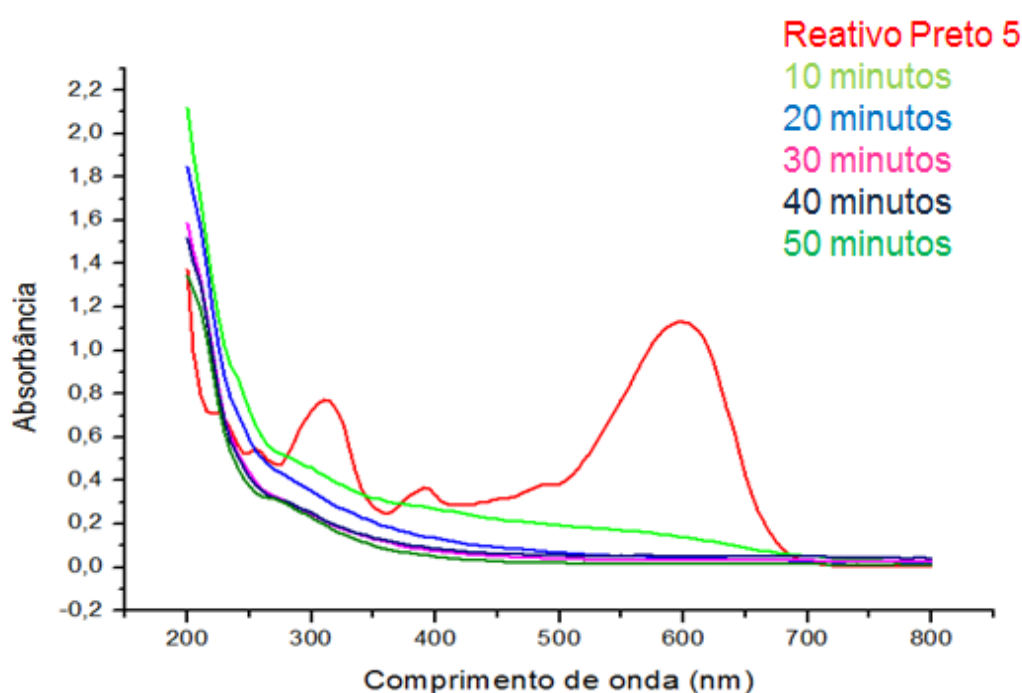
Como verificamos nas degradações anteriores, os materiais que lixiviaram uma alta concentração de ferro apresentaram um aumento da absorbância na região de 300 nm, fato este apresentado na figura 10 quando misturamos a solução do corante em estudo com sais  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

Surge a hipótese que o ferro, quando em altas concentrações pode estar complexando com a molécula do corante, pois durante o processo de degradação pode ocorrer a formação de complexos bastantes estáveis entre a matéria orgânica e o ferro, podendo contribuir para um processo oxidativos não eficiente.<sup>79</sup>

#### 5.2.4 Degradação do corante Reativo Preto 5 com material obtido no tratamento 4.

Na figura 11 encontra-se o monitoramento espectroscópico da degradação do corante Reativo Preto 5 com o material obtido no tratamento 4, porém lavado diversas vezes em água destilada para retirar o excesso de ferro.

**Figura 11:** Monitoramento Espectroscópico da degradação do corante Reativo Preto 5 utilizando o material obtido no tratamento 4 e lavado 5 vezes em água destilada. pH=3; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>= 100mg L<sup>-1</sup>; 0,5 g de FCM/Fe<sup>+3</sup>



**Fonte:** O autor.

Observa-se que em apenas 10 minutos de reação ocorreu à redução da banda em 595 nm e que a na região de 300nm não ocorreu o aumento da absorbância.

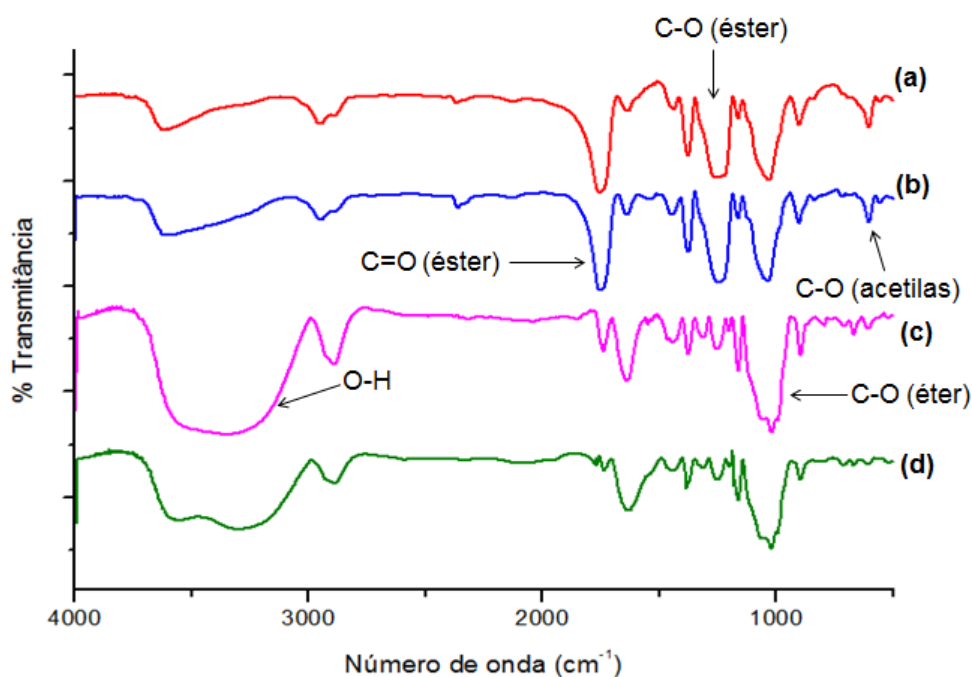
Nesta degradação o ferro lixiviado em 50 minutos de reação foi de 10 mg L<sup>-1</sup>, um valor bem abaixo das primeiras degradações, como verificado anteriormente e um valor permitido por legislação. O procedimento de lavar o material modificado com água destilada até retirar todo o excesso de ferro foi adotado neste estudo.

## 5.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL.

### 5.3.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

A figura 12 encontra-se os espectros na região do infravermelho do FC nacional, FC contrabandeado, FCC/  $\text{Fe}^{+3}$  e do FCC/  $\text{Fe}^{+3}$  reutilizado em 9 degradações do corante Reativo Preto 5. Este procedimento foi realizado para verificar se ocorreu modificação na estrutura do material

**Figura 12:** Espectro de infravermelho. (a) FC nacional; (b) FC contrabandeado; (c) FCC/  $\text{Fe}^{+3}$  e (d) FCC/  $\text{Fe}^{+3}$  reutilizado em 9 degradações.



Font  
e: O  
autor

As bandas encontradas são características do acetato de celulose, principal componente dos filtros de cigarros. A região entre 3500- 3400  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento O-H celulósico, as bandas entre 3000-2900 $\text{cm}^{-1}$  correspondem ao estiramento simétrico  $\text{CH}_3$ , o estiramento C=O do éster encontra-se na região entre 1800- 1700 $\text{cm}^{-1}$ , na regiões entre 1200-1300 $\text{cm}^{-1}$  são encontradas as bandas características do grupamento C-O do éster ,entre 1100-1000 $\text{cm}^{-1}$  está localizada a deformação axial C-O do grupamento éter e na região entre 700-600 $\text{cm}^{-1}$ , localiza-se o estiramento C-O dos grupos acetilas.<sup>80, 81</sup>

Observa-se com os espectros que não há diferença no filtro de cigarro nacional (a) e o filtro de cigarro contrabandeado (b), indicando que a principal composição do filtro de cigarro contrabandeado é o acetato de celulose (b). Analisa-se que no espectro FCC/  $\text{Fe}^{+3}$ (c) que as bandas características do grupamento éster diminuem sua intensidade, este fato pode indicar os íons férricos se ligam na superfície do acetato de celulose, através do grupamento éster, dificultando sua vibração. Observa-se também que a pouca diferença entre o espectro do FCC/  $\text{Fe}^{+3}$  utilizado antes (c) e depois de 9 degradações com o corante (d), isso indica que o processo de degradação não promove a destruição das fibras do acetato de celulose.

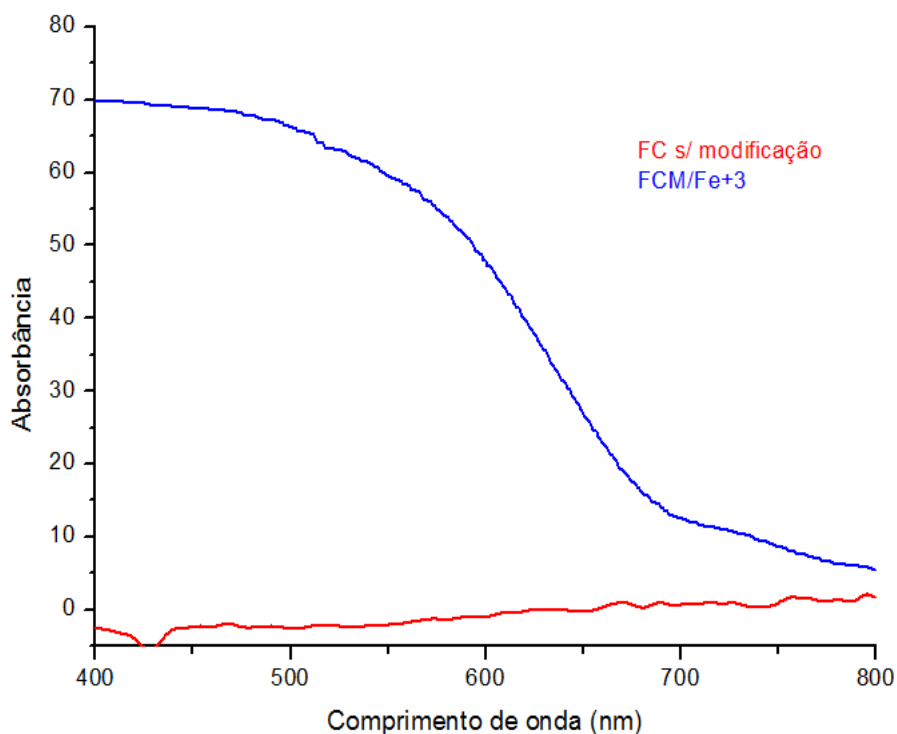
### 5.3.2 Espectroscopia de refletância difusa na região UV- Vis.

A espectroscopia na região do visível e ultravioleta foi realizada para comprovar a imobilização dos íons férricos nos FCM, pois íons de metais de transição, como os íons férricos, apresentam seu nível d parcialmente preenchido e quando absorvem energia é possível promover elétrons de um nível d para outro nível d de maior energia, essas transições ocorrem em níveis de energia menores, geralmente na região do visível e são conhecidas como transições eletrônicas d-d.<sup>82</sup>

Outro tipo de transições, que podem ocorrer entre os metais de transição são a transição de transferência de carga do ligante para o metal (TCLM) e a transição de transferência de carga do metal para o ligante (TCML), elas acontecem em níveis de energia maiores, geralmente na região do ultravioleta e promovem um elétron centrado do orbital do ligante para o orbital do metal ou vice-versa.<sup>83</sup>

A figura 13 apresenta o espectro eletrônico do FC sem modificação e do FCM/ $\text{Fe}^{+3}$ , pode-se observar que os FC sem modificação não apresentaram nenhuma banda de absorção, porém os FCM/ $\text{Fe}^{+3}$  com íons férricos apresentaram uma banda larga na região do visível, entre 400 a 600nm, tendo uma maior absorbância na região em 500 nm, sendo característico das transições d-d dos íons férricos.<sup>83</sup>

**Figura 13:** Espectro de refletância difusa na região UV- Vis do filtro de cigarro sem modificação e do filtro de cigarro modificado com íons férricos.

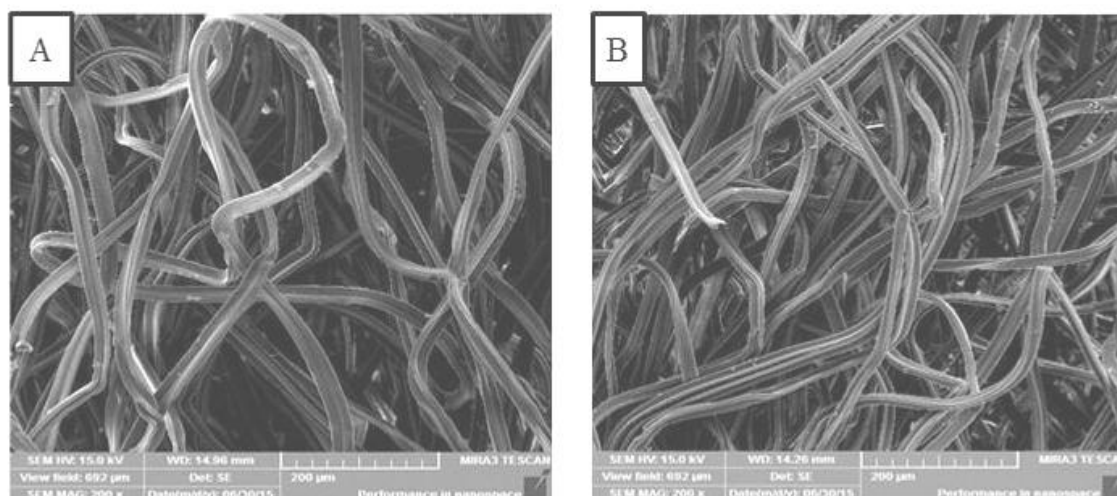


**Fonte:** O autor.

### 5.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplado a energia dispersiva (EDS)

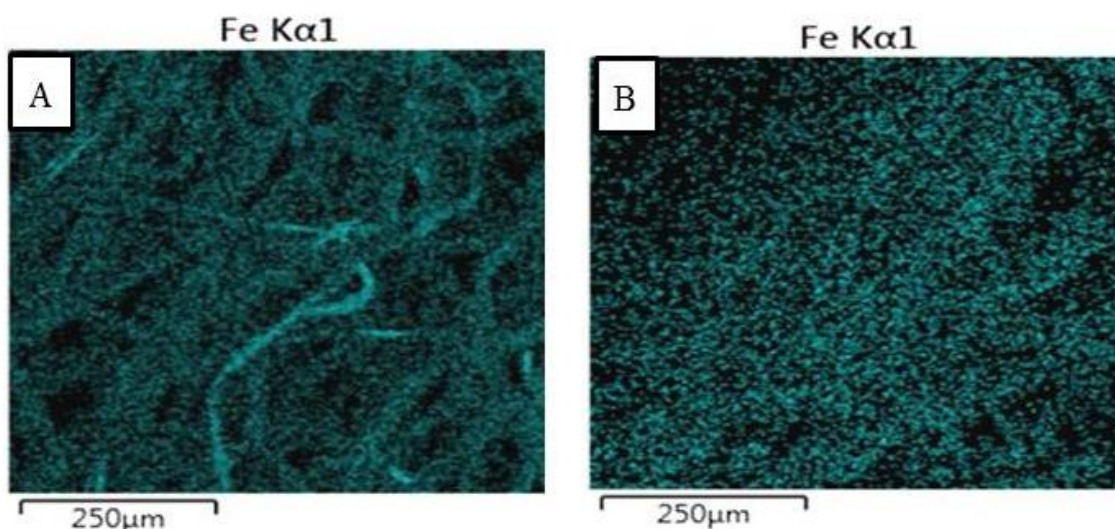
Analisou-se as imagens do FCM/Fe<sup>+3</sup>, antes e após a degradação do corante para verificar se houve diferença na morfologia do material. Foi realizado também o mapeamento da amostra por EDS para verificar como o ferro estava distribuído na superfície do FCM/Fe<sup>+3</sup>.

**Figura 14:** Microscopia Eletrônica de Varredura do FCM/ $\text{Fe}^{+3}$  antes (A) e a após 9 degradação (B).



A figura 14 apresenta as imagens do material FCM/ $\text{Fe}^{+3}$  antes e após ser utilizado nas degradações do corante. Observa-se que a estrutura morfológica do FCM/ $\text{Fe}^{+3}$  não apresenta modificação após ser reutilizado em diversas degradações do corante Reativo Preto 5, fato este já comprovado pela análise de infravermelho.

**Figura 15:** Mapeamento por EDS do material FCM/ $\text{Fe}^{+3}$  antes (A) e após 9 degradações (B).





A figura 15 demonstra o mapeamento por EDS do material FCM/Fe<sup>+3</sup> antes e após a sua utilização na degradação do corante. Observa-se uma distribuição homogênea de ferro sobre a superfície do filtro de cigarro. Analisa-se que antes da degradação havia uma quantidade maior de ferro sobre a superfície e após as degradações essa quantidade diminuiu, pois os íons férricos lixiviaram do material ao decorrer das reações.

#### 5.3.4 Absorção Atômica

Na tabela 3 encontra-se a concentração de íons férricos (IF) presente nos FCM/Fe<sup>+3</sup> que foram quantificados por espectrometria de absorção atômica em chama. Quantificou-se 1FCM/Fe<sup>+3</sup>, 2 FCM/Fe<sup>+3</sup>e 3FCM/Fe<sup>+3</sup>, pois foi a quantidade de material utilizada para o planejamento fatorial, que será descrito posteriormente.

Realizou-se também a quantificação dos IF presente nos FCM/Fe<sup>+3</sup> após ser reutilizado em 9 degradações do corante Reativo Preto 5 e que também será descrito posteriormente, neste estudo a quantidade de material utilizado corresponde a 3FCM/Fe<sup>+3</sup>, pois foi a quantidade otimizada pelo planejamento fatorial para reação foto-Fenton.

**Tabela 3-** Quantificação por absorção atômica dos íons férricos imobilizados nos filtros de cigarros.

<b>FCM / Fe<sup>+3</sup> Quantidade de material utilizado.</b>	<b>[Fe<sup>+3</sup>] mg L<sup>-1</sup></b>
1 FCM/Fe <sup>+3</sup>	15, 84 ± 1
2 FCM/Fe <sup>+3</sup>	30, 89 ± 1
3 FCM /Fe <sup>+3</sup>	42, 45 ± 1
FCM/Fe <sup>+3</sup> após 9 degradações	12, 83 ± 1

**Fonte:** O autor.

Comparando as concentrações de IF presente 3FCM/Fe<sup>+3</sup> com o material reutilizado em 9 degradações, analisa-se que a concentração de IF diminui quando reutilizado, isso significa que o ferro está lixiviando do material para o meio reacional durante o processo de tratamento do corante.

#### 5.4 ESTUDO DE OTIMIZAÇÃO DAS VÁRIAVEIS.

##### 5.4.1 Planejamento fatorial.

Na literatura encontram-se vários métodos de planejamentos de experimentos, porém o planejamento fatorial é o mais indicado quando se quer estudar o efeito de duas ou mais variáveis que influenciam no estudo desejado. O uso do planejamento fatorial é muito importante para tornar o trabalho mais organizado, uma vez que realiza uma quantidade mínima de experimentos, economizando tempo e recursos financeiros.<sup>84, 85.</sup>

O planejamento fatorial pode ser representado por  $b^K$ , onde K é o número de fatores, que será cada variável a ser estudada e b é o número de níveis que geralmente são identificados por nível menor (-) e nível maior (+). O caso mais simples de um planejamento fatorial é aquele que cada variável K apresenta apenas 2 níveis, em um experimento com K variáveis em dois níveis são feitas  $2 \times 2 \times 2 \dots \times 2$  (k vezes) =  $2^k$  observações da variável resposta e, portanto, esse planejamento é denominado planejamento fatorial  $2^k$ . Por exemplo se um experimento tiver 2 níveis diferentes e 3 variáveis, o planejamento fatorial será  $2^3$  e número de experimentos realizados será 8 avaliando assim todas as interações possíveis entre as variáveis.<sup>84, 86.</sup>

Neste trabalho o planejamento fatorial para otimização das variáveis foi  $2^3$ , as variáveis selecionadas foram as que influenciam nos resultados do trabalho como a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o pH da solução do corante Preto Reativo 5 e a quantidade de ferro imobilizado no filtro de cigarro contrabandeado. Para o cálculo do desvio padrão realizou-se a triplicata do ponto central e os valores experimentais utilizados foram os valores intermediário das variáveis entre o nível menor (-) e maior (+). Os valores utilizados no planejamento fatorial e no ponto central são apresentados na tabela 4.

**Tabela 4** - Valores experimentais do planejamento fatorial e do ponto central utilizado na degradação do corante Reativo 5.

Variáveis	Nível (-)	Nível (+)	Ponto central
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> )	40	100	70
pH	3	7	5
Massa do Material (mg)	330 (1 FCM/Fe <sup>+3</sup> )	1000 (3 FCM/Fe <sup>+3</sup> )	540 (2 FCM/Fe <sup>+3</sup> )

Fonte: O autor.

A tabela 5 apresenta a combinação das variáveis em estudo utilizando dois níveis, um inferior (-) e outro superior (+), totalizando 8 experimentos realizados.

**Tabela 5** - Planejamento fatorial 2<sup>3</sup> para otimização das seguintes variáveis: Concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; pH da solução do corante Reativo Preto 5 e massa do material FCM/Fe<sup>+3</sup>

ENSAIOS	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg/L)	pH	Massa do Material (mg)
1	40 (-)	3 (-)	330 (-)
2	40 (-)	3 (-)	1000 (+)
3	40 (-)	7 (+)	330 (-)
4	40 (-)	7 (+)	1000 (+)
5	100 (+)	3 (-)	330 (-)
6	100 (+)	3 (-)	1000 (+)
7	100 (+)	7 (+)	330 (-)
8	100 (+)	7 (+)	1000 (+)

Na tabela 6 encontram-se as absorvâncias do corante em 595 nm e a porcentagem de descoloração dos 8 experimentos realizados com o planejamento

fatorial e do ponto central, este realizado em triplicata, os valores apresentados foram obtidos em 10 minutos de reação.

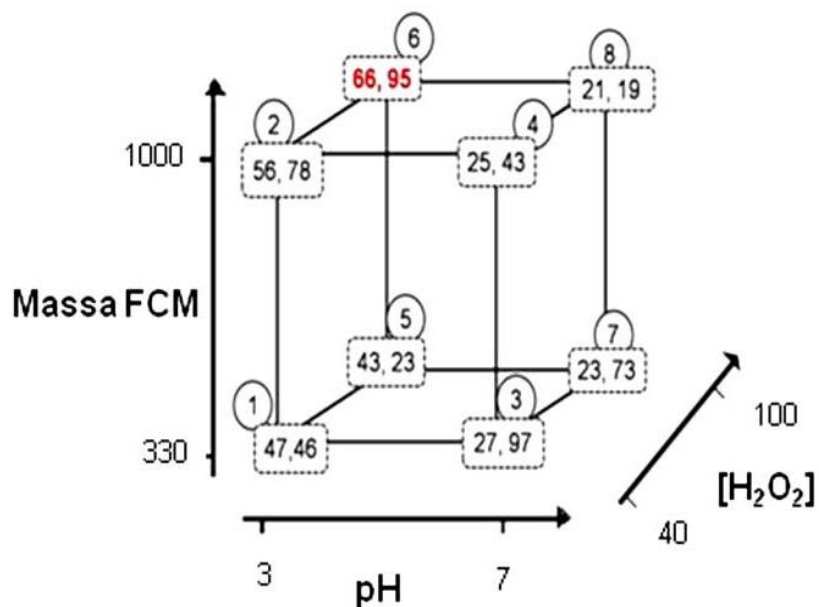
**Tabela 6-** Absorbâncias e porcentagem de descoloração de cada experimento realizado com o planejamento fatorial.

Ensaio	Absorbância (594nm)	% Descoloração
<b>Corante (100%)</b>	1,18	0
<b>1</b>	0,62	47,46 +/-1,29
<b>2</b>	0,51	56,78 +/-1,29
<b>3</b>	0,85	27,97 +/-1,29
<b>4</b>	0,88	25,43 +/-1,29
<b>5</b>	0,67	43,23 +/-1,29
<b>6</b>	0,39	66,95 +/-1,29
<b>7</b>	0,90	23,73 +/-1,29
<b>8</b>	0,93	21,19 +/-1,29
<b>9</b>	<b>0,82</b>	<b>30,51 +/-1,29</b>
<b>9</b>	<b>0,84</b>	<b>28,82 +/-1,29</b>
<b>9</b>	<b>0,85</b>	<b>27,97 +/-1,29</b>

Através das porcentagens das degradações e da triplicata do ponto central apresentadas na tabela 6, pode-se observar que o experimento 6 foi a que teve a maior porcentagem de degradação do corante, com 66,95% em 10 minutos de reação, as condições experimentais para este resultado foram de  $[H_2O_2]=100\text{mg/L}$ ; pH da solução do corante= 3 e massa do FCM = 1000mg (equivalente a 3 FCM), o desvio padrão foi de 1,29 %.

Para uma maior visualização dos resultados apresenta-se na figura 16 um diagrama de representação geométrica, com as variáveis e resultados obtidos no planejamento fatorial.

Figura 16: Representação geométrica do planejamento fatorial.



Fonte: O

autor.

#### 5.4.2 Cálculo dos efeitos.

Com os resultados das degradações obtidas com o planejamento fatorial foi possível calcular o efeito dos fatores individuais e dos fatores combinados para saber sua influência sobre a reação foto-Fenton, os cálculos foram realizados conforme descrito na literatura por Bruns (2001), os resultados são apresentados na tabela 7.<sup>87</sup>

**Tabela 7-** Efeito dos fatores individuais e combinados utilizado no planejamento fatorial 2<sup>3</sup>.

<b>EFEITOS PRINCIPAIS</b>	
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	<b>-0,63</b>
pH	<b>-29,02</b>
Massa	<b>+6,99</b>
<b>EFEITO DE INTERAÇÃO DE DOIS FATORES</b>	
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] e pH	<b>-3,6</b>
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] e massa	<b>+3,6</b>
pH e massa	<b>-9,53</b>
<b>EFEITOS DE INTERAÇÃO DE TRÊS FATORES</b>	
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] pH massa	<b>-3,6</b>

**Fonte:** O autor.

Como observa-se na tabela 7, o efeito do pH (-29,02) apresenta uma maior influência sobre a reação foto-Fenton, o sinal negativo indica que o melhor pH a ser utilizado na reação é o 3 e que quando diminui-se o pH de 7 para 3 o rendimento da degradação do corante Preto Reativo 5 aumenta aproximadamente 29%. Analisa-se também que o segundo fator mais relevante no sistema é a massa do material (+6,99), o valor positivo indica que quando utilizamos o maior nível (3 FCM) a um melhor rendimento, isso significa que quando utilizamos 3 FCM ao invés de 1 FCM o rendimento da reação aumenta aproximadamente 7%. A importância do pH e da massa para o sistema foto-Fenton pode ser comprovada através da interação de dois fatores, pois a interação do pH com a massa do material é a que mais influencia na interação de dois fatores (-9,53). O efeito da interação entre os três fatores (-3,6) indica que a interação entre pH, massa e [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] juntas influenciam na reação foto-Fenton.

## 5.5 REAÇÃO FOTO-FENTON

A literatura apresenta estudos que demonstram a eficiência de íons férricos como catalisadores do  $\text{H}_2\text{O}_2$  através do processo foto-Fenton, para ser utilizado na degradação de espécies poluentes.

Lucas e Peres, (2006) avaliaram a descoloração do corante Reativo Preto 5, utilizando diferentes procedimentos, através de seus estudos comprovaram a eficiência dos íons férricos como catalisador do  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Verificou-se com os resultados, que em 240 minutos de reação, não ocorre descoloração do corante utilizando apenas  $\text{H}_2\text{O}_2$ , neste mesmo tempo observou-se que a combinação de UV +  $\text{H}_2\text{O}_2$  ocorre uma descoloração de 99,3% em 180 minutos de reação. Para o processos Fenton ( $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$ ) e foto-Fenton ( $\text{Fe}^{2+} + \text{UV} + \text{H}_2\text{O}_2$ ) a porcentagem de degradação foi de respectivamente 97,5% e 98,1% em 30 minutos de reação.<sup>88</sup>

Muruganandham e Swaminathan (2004) avaliaram a descoloração do corante tipo azo utilizando apenas  $\text{H}_2\text{O}_2$ , obtendo 3% de degradação, ao utilizar a combinação de UV +  $\text{H}_2\text{O}_2$  ocorreu uma descoloração de 59%, o tempo de reação foi de 150 min. Salvador e colaboradores (2012) investigaram a descoloração do corantes Azul QR-19 através dos processos oxidativos Fenton e foto-Fenton, para o processo Fenton foi observado uma diminuição da coloração em apenas 5 minutos de reação, enquanto que para o processo foto-Fenton a redução ocorreu em apenas 1 minuto de reação.<sup>41, 89</sup>

Tiburtius e Zamora estudaram o processo foto-Fenton na degradação de uma mistura de benzeno, tolueno e xilenos, contendo  $20 \text{ mg L}^{-1}$  de cada espécie com pH ajustado em 3, observou-se uma total remoção em apenas 5 minutos de reação, estudos cromatográficos observaram a formação de fenóis nos primeiros 5 minutos, mas que durante a reação foram removidos após 30 minutos de reação.<sup>90</sup>

Como comprovado pelos estudos realizados, apenas o  $\text{H}_2\text{O}_2$  não apresenta eficiência na descoloração de corantes, ao combiná-lo com  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$  a eficiência é melhorada, porém quando utiliza-se íons  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  como catalisador do  $\text{H}_2\text{O}_2$  verifica-se uma eficiência ainda maior. Pode-se dizer assim que os processos Fenton e foto-Fenton são promissores para degradação de espécies poluentes, dando destaque ao processo foto-Fenton que apresenta uma eficiência de degradação ainda maior quando comparado ao processo Fenton.

Um dos parâmetros de importância na reação foto-Fenton é o pH do meio, sendo uma das principais limitações do processo, pois em pH básico ocorre a precipitação dos íons férricos na forma de hidróxido de ferro e em pH ácido, os íons  $H^+$  presente em solução capturam o radical hidroxila, diminuindo o potencial de degradação das espécies poluentes. Desta maneira utiliza-se o processo foto-Fenton imobilizado, tendo como possibilidade de trabalhar em pH próximo da neutralidade e reutilizar o mesmo material em várias degradações, evitando a concentração alta de ferro em meio reacional.

Para contornar o problema apresentado na reação foto-Fenton do pH e da alta concentração de ferro em meio reacional, neste trabalho optou por trabalhar com os íons férricos de maneira imobilizada, pois como já relatado anteriormente, a literatura apresenta vários trabalhos que utilizaram íons férricos na forma imobilizada, utilizando como suporte materiais como peneira molecular do tipo 4A, esferas de aginato de sódio, gel de sílica e polímeros.<sup>56, 57, 58 e 59</sup>

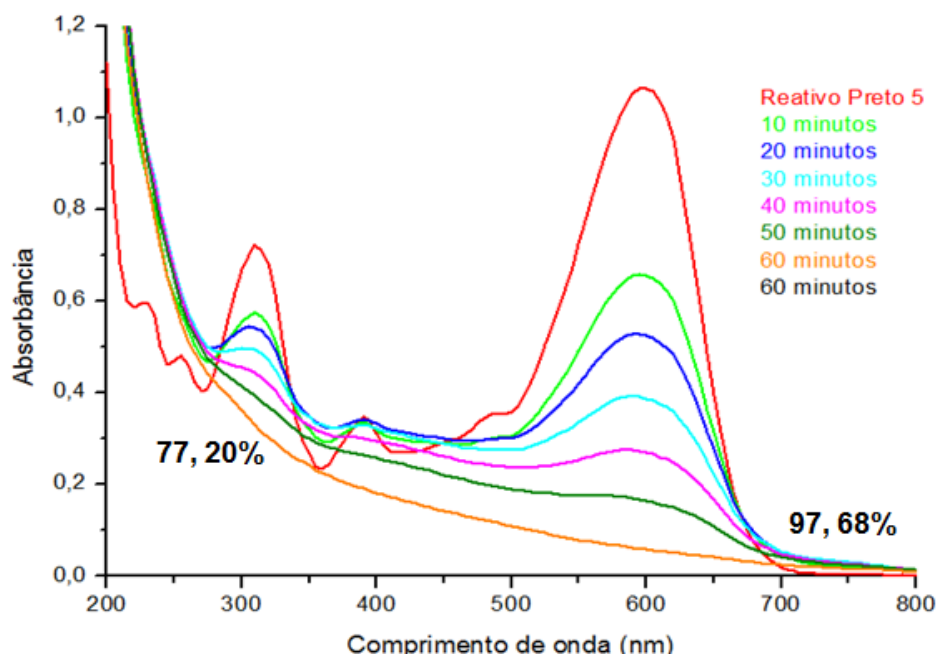
Para estudo do material FCM/ $Fe^{+3}$ , como catalisador do  $H_2O_2$  na reação foto-Fenton utilizado na degradação do corante Reativo Preto 5, o monitoramento da reação ocorreu em um espectrofotômetro UV-vis, pois o corante apresenta duas bandas de absorção característica, uma na região do visível em 595nm, responsável pelo grupamento cromóforo (N=N) e a outra na região UV em 300 nm responsável pelo grupamento aromático, desta maneira analisou-se os espectros do corante antes e durante o tratamento.

### **5.5.1 Monitoramento Espectroscópico do Corante Reativo Preto5 por processo foto – Fenton.**

Na figura 17 encontra-se o monitoramento espectroscópico da degradação do corante Reativo Preto 5 utilizando o material FCM/  $Fe^{+3}$  como catalisador na reação foto-Fenton, as condições utilizadas foram as obtidas com o planejamento fatorial.



**Figura 17:** Monitoramento espectroscópico do corante Reativo Preto 5. pH=3; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>= 100 mg L<sup>-1</sup>; 1g FCM/Fe<sup>+3</sup>.



**Fonte:** O autor.

Verifica-se que em apenas 10 minutos de reação ocorreu a redução da banda em 595 nm, responsável pela ligação azo (-N=N-) do corante e a redução da banda em 300 nm, região responsável pelas transições referentes aos grupamentos aromáticos.

Analisa-se que ao passar do tempo as bandas em 595 nm e 300 nm diminuíram cada vez mais, degradando respectivamente 97,68% e 77,20% em 60 minutos de reação. As análises por carbono orgânico total, demonstraram uma redução de 87,21%. O ferro lixiviado foi de 2,88 mg L<sup>-1</sup>, sendo um valor abaixo do permitido pela legislação.

Através do monitoramento apresentado pode-se observar a eficiência do material FCM/Fe<sup>+3</sup> como catalisador do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na reação foto-Fenton, pois obteve-se uma excelente porcentagem de degradação tanto para o grupamento cromóforo, quanto para o grupamento aromático, outra vantagem apresentada foi o ferro lixiviado, que apresenta-se dentro do limite permitido por legislação.

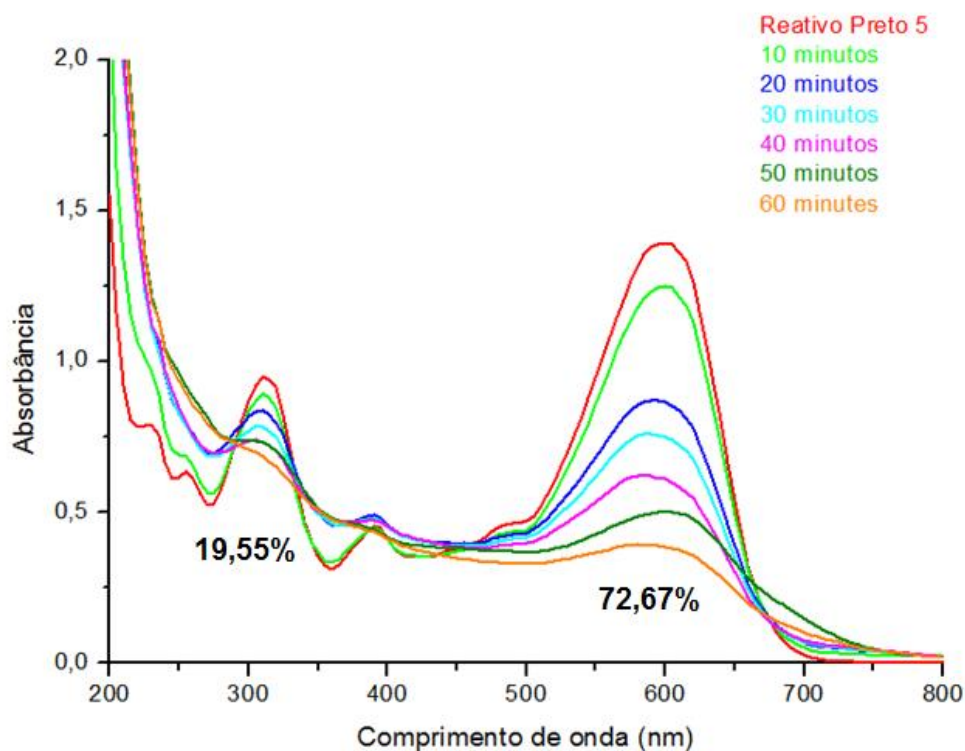
### 5.5.2 Monitoramento Espectroscópico do Corante Reativo Preto 5 por processo foto – Fenton utilizando pH 7.

Como um dos objetivos da reação foto- Fenton imobilizado é de se trabalhar em pH próximo da neutralidade, acompanhou 60 minutos de degradação do corante Reativo Preto 5 com pH ajustado para 7, tendo como objetivo testar o potencial do material em pH neutro.<sup>9</sup>

Na literatura também encontra-se materiais imobilizados com íons férricos que demonstraram-se eficientes na degradação de poluentes industriais em pH próximo da neutralidade, Liu e colaboradores utilizaram o ferro imobilizado em gel de sílica para degradação da poliacrilamida utilizando pH 6,8, o resultado obtido foi de 94 % de degradação em 90 minutos de reação .<sup>91</sup>

Feng e colaboradores analisaram o efeito do pH na degradação do corante laranja II através do processo foto- Fenton utilizando nanocompósitos de ferro à base de argila bentonita como catalisador heterogêneo, a melhor degradação ocorreu em pH 3 degradando 100% em 60 minutos de reação, enquanto que em pH 6,6, próximo da neutralidade a cinética de degradação torna-se mais lenta tendo uma redução total do grupamento cromóforo em 90 minutos de degradação.<sup>92</sup>

**Figura 18:** Monitoramento espectroscópico do corante Reativo Preto 5. pH=7; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=100mg L<sup>-1</sup>; 1g FCM/Fe<sup>+3</sup>.



Como demonstrado na figura 18 o material FCM/Fe<sup>+3</sup> mostra-se eficiente para degradação do corante Reativo Preto 5 em pH 7, porém a sua eficiência é inferior quando comparada a degradação realizada em pH 3.

Comparando a descoloração do grupamento cromóforo, região em 595nm, em pH 3 e 7 verifica-se que após 60 minutos de reação ocorreu uma redução de 97,68% e 72,67% respectivamente. Analisa-se que em pH 3 ocorre aproximadamente 25% a mais de redução do que em pH 7, fato este que já foi comprovado anteriormente, com o cálculo da interação de fatores, que demonstrou que o pH é o fator que mais influencia na reação foto-Fenton.

Observa-se também que em pH 7 a banda em 300 nm reduz muito pouco quando comparada a pH 3, pois em pH 7 houve uma redução de 19,55% enquanto que em pH 3 a redução foi de 77,20%. O ferro lixiviado nesta degradação foi de 2,63 mg L<sup>-1</sup> e vale destacar que em pH 7 não verificou-se visualmente a formação de ferro precipitado.

### 5.5.3 Estudo de reutilização do catalisador FCM/Fe<sup>+3</sup>.

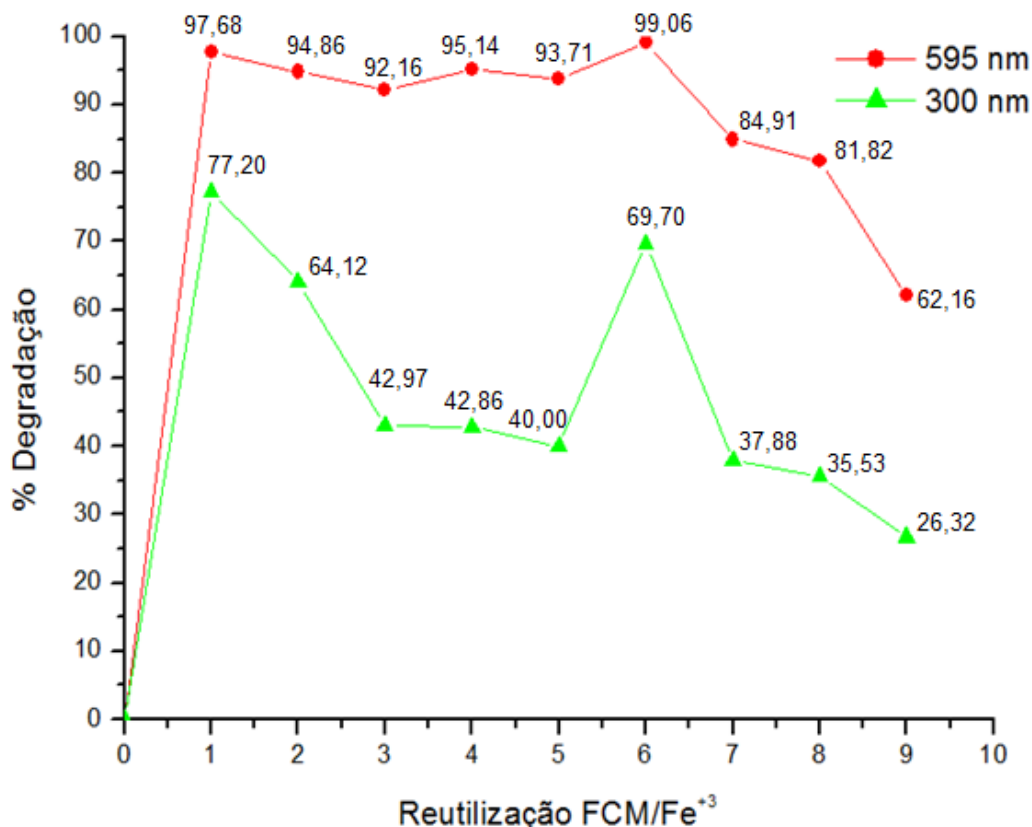
Como um dos objetivos do processo foto-Fenton imobilizado é a reutilização do material e este mostrou-se eficiente na descoloração do corante Reativo Preto 5, realizou-se o estudo de reutilização com o FCM/Fe<sup>+3</sup>.<sup>9</sup>

Ignachewski e o Fujiwara (2010) investigaram a capacidade de reutilização do material peneira molecular do tipo A4 com íons férricos imobilizados, o material foi reutilizado 3 vezes com um tempo de 50 minutos em cada degradação, sua eficiência na descoloração do corante azul QR-19 foi diminuindo em cada reutilização, tendo uma redução 99% na 1ª reação e na 2ª e 3ª reação aproximadamente 85% e 83% .<sup>59</sup>

Lan e colaboradores (2014) reutilizaram fibras de carbono ativado com íons férricos imobilizados na degradação do corante ácido vermelho B, eles observaram que o material manteve sua atividade catalítica depois de ser reutilizado 4 vezes.<sup>57</sup>

Soon e Hameed (2013) estudaram a reutilização de íons férricos imobilizados em sílicas como catalisador na reação foto-Fenton, o material foi reutilizado em 4 degradações do corante ácido azul 29 obtendo uma porcentagem de degradação de 88 % na última degradação.<sup>58</sup>

**Figura 19:** Estudo de reutilização do catalisador FCM/Fe<sup>+3</sup> na degradação do corante Reativo Preto 5. pH=3 ; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=100mg L<sup>-1</sup>; 1g FCM/Fe<sup>+3</sup>.



**Fonte:** O autor.

A figura 19 mostra a porcentagem de descoloração do corante após 60 minutos de tratamento em função das reutilizações do material FCM/Fe<sup>+3</sup>. O gráfico em vermelho demonstra a porcentagem de descoloração em 595 nm (região do grupamento cromóforo) e o gráfico em verde demonstra a porcentagem de redução da banda em 300 nm (região do grupamento aromático).

Observa-se que foi possível reutilizar o mesmo material em 9 tratamentos. Analisa-se que em 595nm, do 1º a 6º tratamento o material mostra-se muito eficiente, pois possui uma redução da banda acima de 90 % em 60 minutos de reação, a partir da 7º degradação a porcentagem de redução começa a decrescer, porém no 9º tratamento a uma redução considerável de 66%.

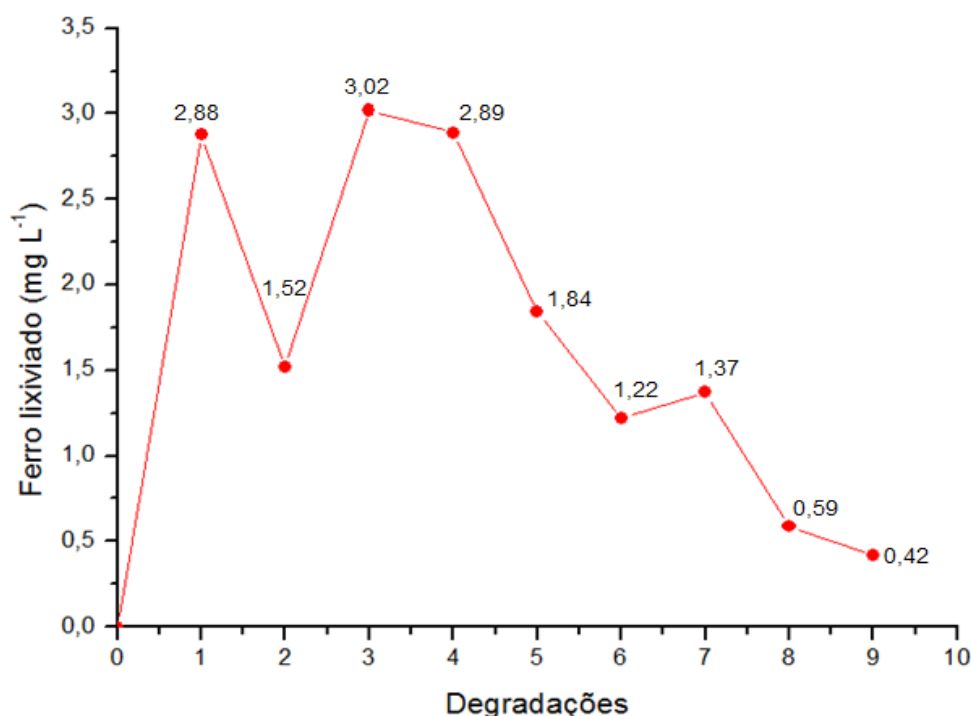
Em 300 nm, ocorre uma redução da porcentagem de degradação à medida que o material é reutilizado, porém quando comparada com as porcentagens de redução do

grupamento cromóforo observa-se uma redução inferior. Demonstrando que o material possui uma eficiência maior na descoloração do corante.

#### 5.5.4 Ferro lixiviado do material FCM/Fe<sup>+3</sup>

A figura 20 apresenta a concentração de íons férricos lixiviado do FCM/Fe<sup>+3</sup> durante o estudo de reutilização do material, após 60 minutos de degradação do corante Reativo Preto 5.

**Figura 20:** Concentração de ferro lixiviado durante o estudo de reutilização do catalisador FCM/Fe<sup>+3</sup>. pH=3 ; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=100mg L<sup>-1</sup>; 1g FCM/Fe<sup>+3</sup>.



**Fonte:** O autor.

Ignachewski e o Fujiwara (2010) estudaram a descoloração do corante azul QR-19 utilizando peneiras moleculares do tipo 4 A como suporte dos íons férricos Reutilizando o mesmo material em 3 degradações, o ferro lixiviado teve uma concentração entre 0,6 e 6,0 mg L<sup>-1</sup>.<sup>59</sup>

Observa-se que em todas as degradações a concentração de ferro lixiviado é muito baixa e está dentro do limite permitido pela legislação para o descarte de efluentes. Em todas as degradações o percentual de ferro lixiviado ficou abaixo de 3mg L<sup>-1</sup>

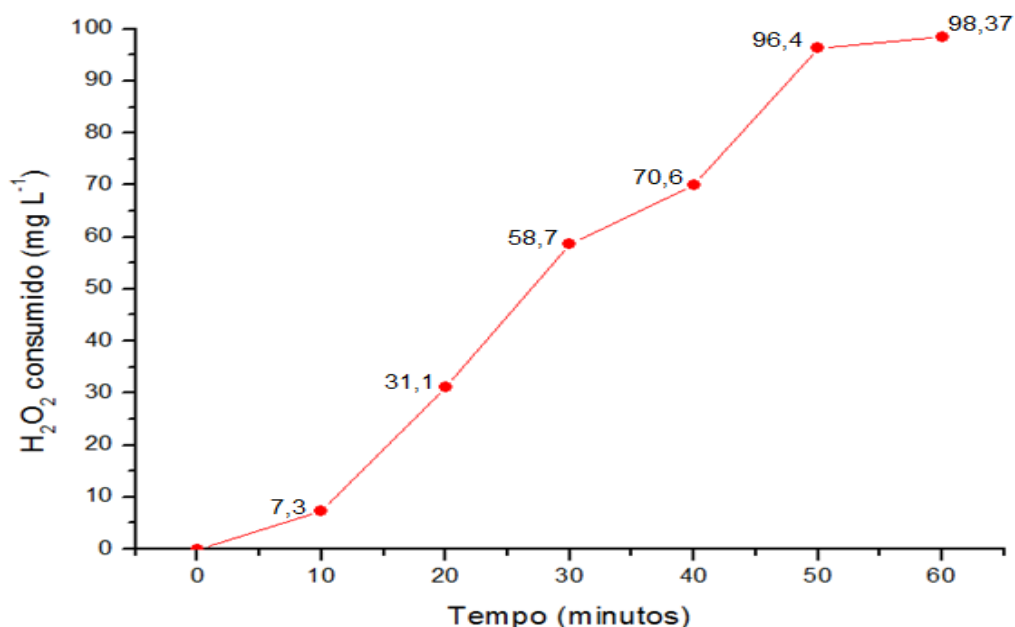
Este estudo comprova a liberação de íons férricos em meio reacional, desta maneira pode-se dizer que o FCM/Fe<sup>+3</sup> está atuando como liberador de íons férricos durante a reação foto-Fenton.

#### 5.5.5 Peróxido de Hidrogênio Residual.

A figura 21 apresenta o consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pelo tempo da reação foto-Fenton, pois o excesso de concentração H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode atrapalhar a cinética de degradação. Quando o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> está em excesso pode ocorrer uma reação paralela que diminui a razão de degradação do corante, isso ocorre porque o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em excesso age capturando radicais hidroxilas.<sup>42,43</sup>.

Araujo e Yokoyama (2006) ao estudarem a degradação de corantes azos, observaram que a remoção da cor dos corantes era aumentada com o aumento da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, entretanto utilizando uma concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> cada vez maior observou-se uma diminuição na degradação do corante.<sup>43</sup>

**Figura 21:** Monitoramento do consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durante a degradação do corante Reativo Preto 5. pH=3 ; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=100mg L<sup>-1</sup>; 1g FCM/Fe<sup>+3</sup>.



**Fonte:** O autor

Como observado na figura 21, a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> diminui com o passar do tempo, ou seja, o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> está sendo consumido ao longo da reação, em 60 minutos reação

a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  corresponde a  $0,4 \text{ mg L}^{-1}$ , desta maneira após este tempo deve-se adicionar mais  $\text{H}_2\text{O}_2$  para reação continuar ocorrendo.

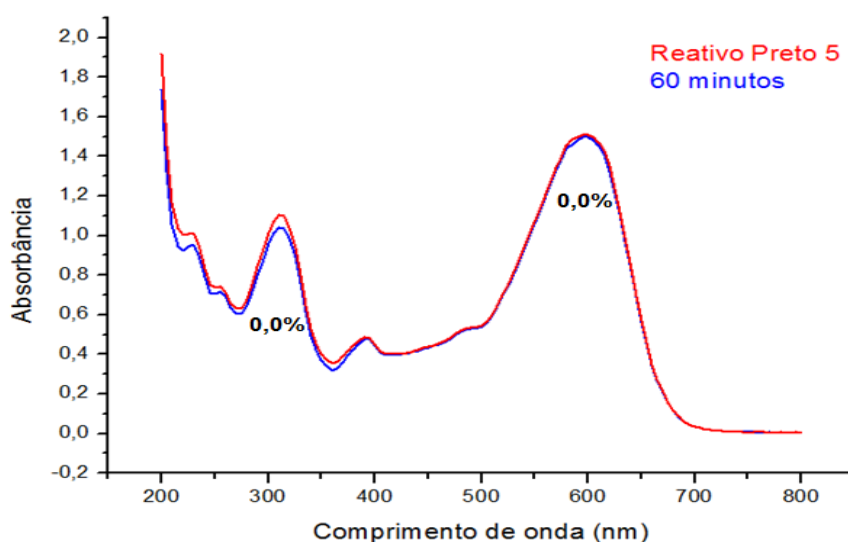
#### 5.5.6 Monitoramento espectroscópico do corante Reativo Preto 5 por UV-A, $\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$ .

O monitoramento espectroscópico do corante Reativo Preto 5 foi realizado com UV-A e  $\text{H}_2\text{O}_2$  separadamente e depois de maneira combinada  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$  para comprovar a eficiência do material  $\text{FCM}/\text{Fe}^{+3}$  na reação foto-Fenton.

Algumas moléculas orgânicas podem degradar somente na presença de radiação UV ou somente na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , podendo ter porcentagens de degradações maiores quando combina-se as duas espécies  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ .<sup>39 40</sup>

##### 5.5.6.1 UV-A

**Figura 22:** Monitoramento espectroscópico do corante Reativo Preto 5 ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) com radiação UV-A. pH=3



Fonte: O autor

A figura 22 apresenta o monitoramento espectroscópico do corante Reativo Preto 5 apenas na presença de radiação UV-A, como demonstrado no espectro não ocorreu degradação do grupamento cromóforo (595nm) e também não ocorreu degradação do grupamento aromático (300nm) do corante após 60 minutos de reação.

##### 5.5.6.2 $\text{H}_2\text{O}_2$

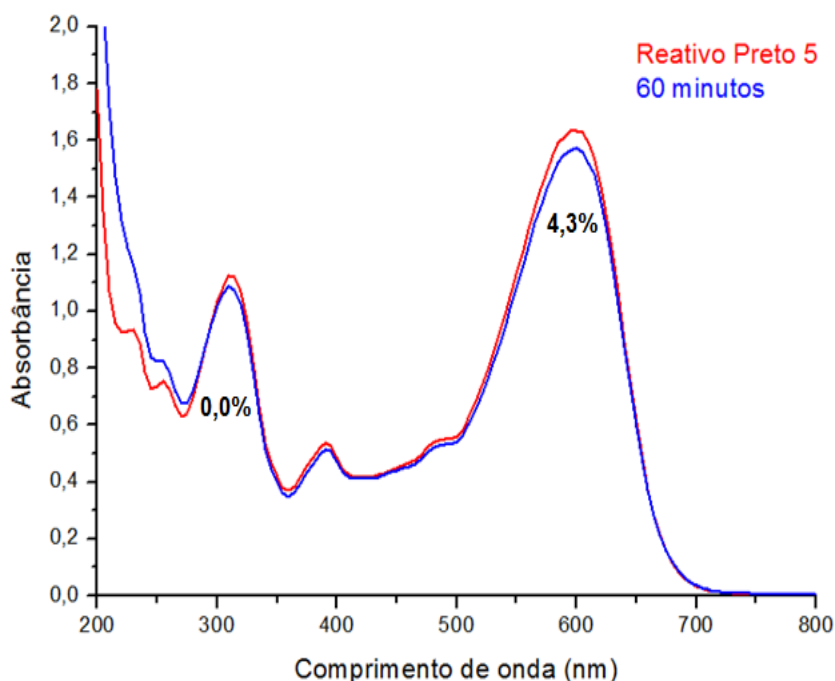
Muruganandham e Swaminathan (2004) avaliaram a degradação do corante tipo azo utilizando  $\text{H}_2\text{O}_2$ , obtendo apenas 3% de degradação. Lucas e Peres (2006)



avaliaram a degradação do corante Reativo Preto 5, utilizando  $H_2O_2$ , em 240 minutos de reação, verificou-se que não ocorreu degradação do corante.<sup>41, 88.</sup>

A figura 23 demonstra o monitoramento espectroscópico do corante Reativo Preto 5, apenas na presença de  $H_2O_2$  ( $100mg L^{-1}$ ), após 60 minutos de reação verificou-se 4,3% de degradação do grupamento cromóforo (595nm) e não ocorreu degradação do grupamento aromático (300 nm).

**Figura 23:** Monitoramento espectroscópico do corante Reativo Preto 5 ( $50 mg L^{-1}$ ) com  $H_2O_2$  . pH=3 ;  $H_2O_2=100mg L^{-1}$ ;



**Fonte:** O autor.

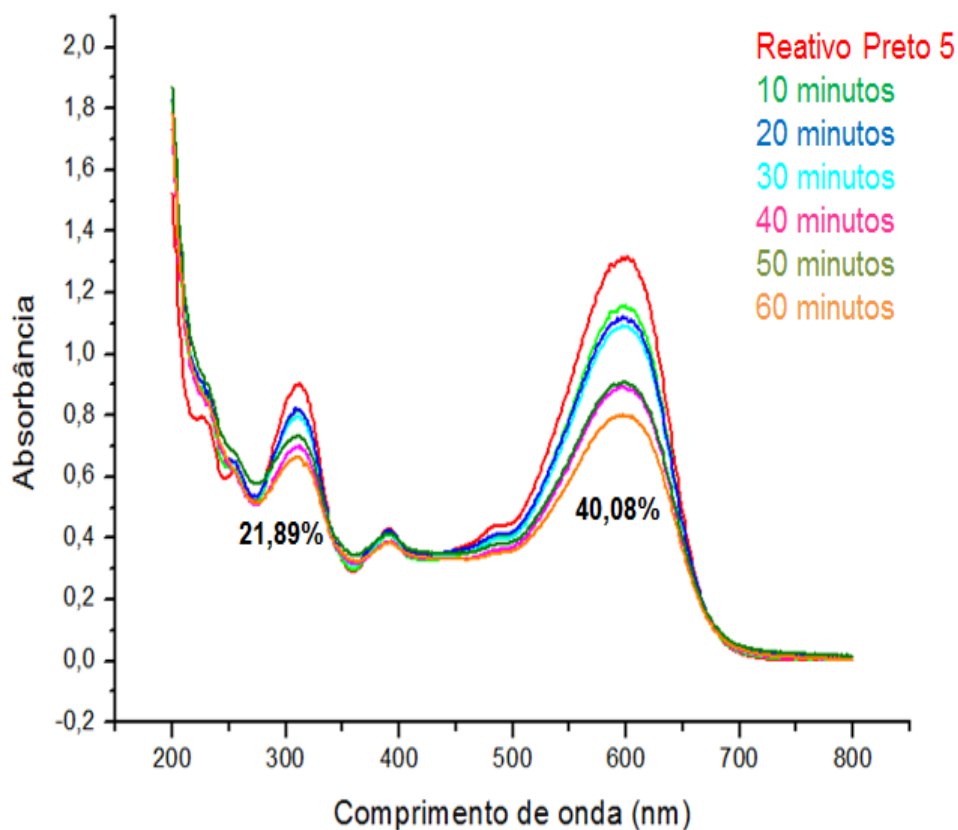
#### 5.5.6.3 $H_2O_2$ /UV-A.

Li e colaboradores (2015) utilizaram como catalisador Al-pilares Fe-esmectitana degradação do corante azo Laranja II. Sem a presença do catalisador, utilizando apenas radiação e UV e  $H_2O_2$  de maneira combinada UV/  $H_2O_2$  ocorreu uma descoloração de 58 % do corante e na presença do catalisador (UV/  $H_2O_2$ + Al-pilares Fe-esmectita) a degradação foi de 88 %, ambas as reações tiveram um tempo de 150 minutos.<sup>56</sup>

Na figura 24 apresenta-se o monitoramento espectroscópico do corante Reativo Preto 5 utilizando o processo UV-A / $H_2O_2$  Observa-se que a bandas na região de

595nm e 300 nm tiveram uma redução de respectivamente 40,08% e 21,89 % em 60 minutos de reação.

**Figura 24:** Monitoramento espectroscópico do corante Reativo Preto 5 ( $50\text{mg L}^{-1}$ ) utilizando UV-A / $\text{H}_2\text{O}_2$ , pH=3;  $\text{H}_2\text{O}_2=100\text{mg L}^{-1}$ .



**Fonte:** O autor

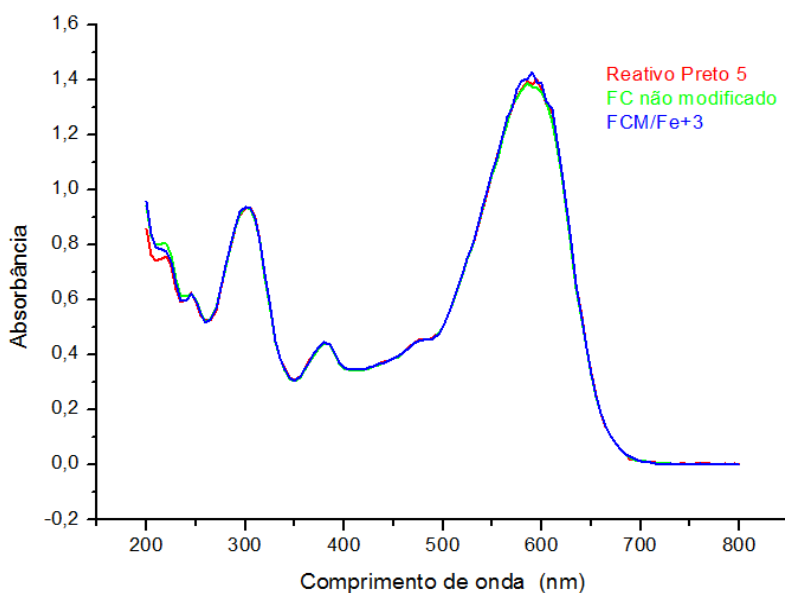
Comparando os valores obtidos nas degradações, utilizando UV-A e  $\text{H}_2\text{O}_2$  separadamente e depois combinado  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$ , com os valores de degradação foto-Fenton, utilizando o material  $\text{FCM}/\text{Fe}^{+3}$  como catalisador, analisa-se que o  $\text{FCM}/\text{Fe}^{+3}$  mostra-se eficiente na descoloração do corante Reativo Preto 5, pois em 60 minutos de reação degradou 97,68% do grupo cromóforo e 77,20% do grupo aromático (análise descrita anteriormente, 5.5.1)

### 5.5.7 Estudo de adsorção do corante no material

O teste de adsorção foi realizada com o objetivo de evidenciar que a degradação do corante era proveniente da atuação do material FCM/Fe<sup>+3</sup> na reação foto-Fenton e não por adsorção do corante no material FCM/Fe<sup>+3</sup>.

A figura 25 apresenta os espectros de absorvância do FC não modificado e do FCM/Fe<sup>+3</sup>, a fim de comparar os dois materiais.

**Figura 25:** Estudo de adsorção do FC não modificado e do material FCM/Fe<sup>+3</sup>



**Fonte:** O autor.

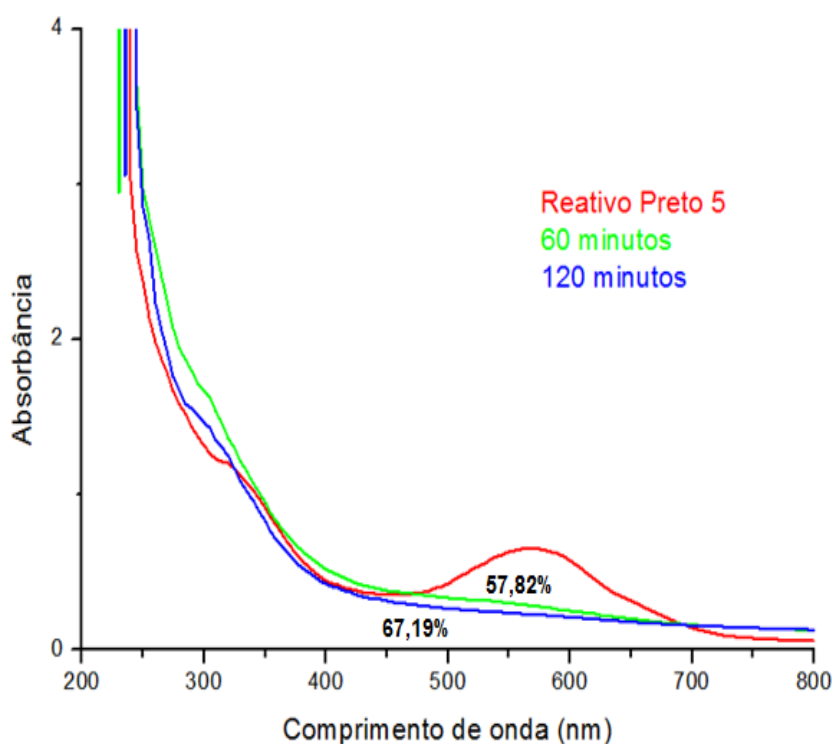
O material FC não modificado possui uma maior adsorção em relação ao material FCM/ Fe<sup>+3</sup>, pois os FC não modificado adsorveu 2,26 % do corante, enquanto que o FCM/Fe<sup>+3</sup> adsorveu apenas 0,78 %. Pode-se dizer que o material FCM/Fe<sup>+3</sup> adsorve uma menor quantidade de corante pelo fato de apresentar íons férricos imobilizados que impede a adsorção do corante do material.

Considerando que o valor da porcentagem de adsorção do corante no material FCM/Fe<sup>+3</sup> é mínima, analisa-se que o processo de degradação do corante Reativo Preto 5 ocorre devido a eficiência do material FCM/Fe<sup>+3</sup> como catalisador e não pelo processo de adsorção.

### 5.5.8 Estudo de degradação de um efluente real.

A figura 26 demonstra o monitoramento espectroscópico de um efluente real com pH próximo da neutralidade (6,65).

**Figura 26** : Monitoramento espectroscópico de um efluente real.



**Fonte:** O autor.

Como demonstrado no espectro, o efluente teve uma maior absorbância na região entre 500 nm a 650 nm, o qual corresponde aos grupamentos cromóforos das moléculas do corante presente nesta solução. Em 120 minutos, o efluente degradou cerca de 67,19% e o carbono orgânico total teve uma redução de 70,57%.

A porcentagem de redução do efluente foi inferior e o tempo de reação foi maior quando comparado ao tratamento do corante Reativo Preto 5, que em 60 minutos degradou 97,68% e teve uma redução do carbono orgânico total de 87,21%. Como o tempo de reação foi de 120 minutos, em 60 minutos de tratamento adicionou-se 100 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, para reação continuar ocorrendo

O material FCM/Fe<sup>+3</sup> demonstrou uma porcentagem de redução considerável, mostrando-se um catalisador promissor na degradação do efluente proveniente da indústria têxtil

## 6 CONCLUSÃO

Conclui-se que foi possível modificar filtros de cigarros contrabandeados com íons férricos. A melhor metodologia para está modificação foi utilizando o tratamento 4, na qual aqueceu os filtros de cigarros em solução de NaOH ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) e depois colocou-se em solução de íons férricos ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ).

As técnicas de caracterização do material comprovaram que os íons férricos imobilizaram-se na superfície do acetato de celulose, sendo estes distribuídos de maneira homogênea. Observou-se também que não ocorreu a destruição da fibra com o modificação química e nem após a sua reutilização no tratamento do corante Reativo Preto 5.

O material foi eficiente na degradação do corante Reativo Preto 5, reduzindo 97,68% do grupamento cromóforo em 60 minutos de reação, utilizando as melhores condições experimentais, obtidas com o planejamento fatorial  $2^3$ , que foi 1g do material,  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e pH 3.

Em pH neutro ocorreu uma redução de 72, 67% do grupamento cromóforo, não observando formação de precipitado. Verificou-se também um excelente potencial catalítico, reutilizando o mesmo material em 9 degradações e a quantidade de ferro lixiviado foi muito baixa em meio reacional, menor que  $3 \text{ mg L}^{-1}$ .

Este estudo contribuiu para solução de dois sérios problemas ambientais, ao reutilizar filtros de cigarros contrabandeados para utilizar no tratamento de corantes proveniente da indústria têxtil, desenvolvendo um material promissor para o tratamento de efluentes industriais, uma vez que possui um baixo custo e simplicidade no seu preparo.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 LEAL, G. C.S. et al. O processo de industrialização e seus impactos no meio ambiente urbano. **Qualit@s Revista Eletrônica**, Paraíba, v.7, n. 1, p.1-11, 2008.
- 2 IVONETE, O. B. et al. Remoção de cor de corantes reativos com cinzas de casca de arroz. **Dynamis**, Blumenau, v. 15, n. 2, p.1-6, 2009.
- 3 RANGABHASHIYAM, S. et al. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 4, p.629-641, 2013.
- 4 LIU, R. et al. Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes. **Dyes Pigments**, London, v. 73, p. 1-6, 2007.
- 5 FREIRE, F. B. et al. Avaliação da remoção da cor de um efluente têxtil sintético. **Engenharia Ambiental**, Espírito Santo, v.7, n.3, p.241-249, 2010
- 6 MACHULEK, A. et al. Application of Different Advanced Oxidation Processes for the Degradation of Organic Pollutants. **Intech Journals**. Boston, p. 141-166. 2013.
- 7 RIBEIRO, R. et al. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment International**, v. 75, n. 1, p.33-51, fev. 2015.
- 8 BARBUS, K. et al. Fenton - short biography and brief history of fenton reagent discovery. **Chemia Dydaktyka Ekologia Metrologia**, Polônia, v. 14, n. 2, p.101-105, set. 2009.
- 9 NOGUEIRA, R. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 400 – 408, 2007.
- 10 Receita Federal do Brasil (2014) **Relatório aduaneiro 2014** Disponível em: [receita.fazenda.gov.br/dados/resultados/aduana/arquivos-e-imagens/balanco-aduaneiro-2014.pdf](http://receita.fazenda.gov.br/dados/resultados/aduana/arquivos-e-imagens/balanco-aduaneiro-2014.pdf) Acesso em: 19 out 2015.
- 11 IBGE. Censo Populacional 2010. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**. Disponível em: <http://censo2010.ibge.gov.br/> Acesso em 16. Out.2014
- 12 GESNER, O. **Descarte de resíduos industriais desafia governo e sociedade**. Disponível em: <http://www.dci.com.br/especial/descarte-de-residuos-industriais-desafia-governo-e-sociedade-id389502.html>. Acesso em: 16 out. 2014.
- 13 ARCHELA, E. et al. Considerações sobre a geração de efluentes líquidos em centros urbanos. **Geografia**, Londrina., v. 12, n. 1, p.517-525, jan. 2003.

- 14 KAUR, A. **Degradation and decolourization of reactive black 5 dye using sono photo fenton**. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia e Ciências Ambientais). Thapar University Patiala, Índia. 2012
- 15 KAMIDAI, H. M. et al. Biodegradação de efluente têxtil por *Pleurotussajorcaju*. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 4, p.629-632, 2005.
- 16 BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do **Conselho Nacional do Meio Ambiente- CONAMA**.
- 17 ABIT. **Têxtil e confecções : inovar ,desenvolver e sustenta** . Associação Brasileira da Indústria Têxtil de Confecções. Disponível em:<[http://arquivos.portaldaindustria.com.br/app/conteudo\\_18/2013/09/23/4970/20131002174510609604i.pdf](http://arquivos.portaldaindustria.com.br/app/conteudo_18/2013/09/23/4970/20131002174510609604i.pdf)>. Acesso em: 20 dez. 2014.
- 18 ALCÂNTARA. M.R. et al. Química do processamento têxtil. **Química Nova**, São Paulo, v. 19, n. 3, p.320-330, ago. 1996.
- 19 GORINI, A P F. et al. Tecelagem e malharia. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, n. 7, p. 29-56, 1998
- 20 YASSIN, H.et al . Bioremediation of the textile waste effluent by *Chlorella vulgaris*. **The Egyptian Journal Of Aquatic Research**, Egito, v. 40, n. 3, p.301-308, 2014.
- 21 SARON, C. et al. Ação de colorantes na degradação e estabilização de polímeros. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 1, p.124-128, 2006.
- 22 ZANONI, M. V. B. et al. O descarte dos corantes têxteis. **Ciência Hoje**, São Paulo. V.29, n.174, p.61-63, 2001.
- 23 GUARATINI,C.I. et al. Corantes Têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 1, p.71-78, out. 2000.
- 24 ABIQUIM. **Corantes têxteis**. Associação Brasileira da Indústria Química. Disponível em: <[http://abiquim.org.br/corantes/cor\\_aplicacoes.asp](http://abiquim.org.br/corantes/cor_aplicacoes.asp)>. Acesso em: 12 dez. 2014.
- 25 ARAÚJO, F. V.A. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. **Química Nova**, v. 29, n.1, p.11-14, 2006.
- 26 CUNICO,P.et al. **Adsorção do corante preto reativo 5 em solução aquosa utilizando cinzas leves de carvão**.Disponivelem:<http://www.advancesincleanerproduction.net/second/files/se-soes/4a/4/P.%20Cunico%20-%20Resumo%20Exp.pdf>.Acesso em 27/Dez/2014



- 27 LIMA, R. O. A. et.al. Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source. **Mutation Research/genetic toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 626, n. 2, p.53-60, jan. 2007.
- 28 FREIRE, F. B. et al. Avaliação da remoção da cor de um efluente têxtil sintético. **Engenharia Ambiental**, Espírito Santo do Pinhal , v.7, n.3, p.241-249, 2010
- 29 BUSCIO, V.; MARÍN, M.; CRESPI, M. Reuse of textile wastewater after homogenization–decantation treatment coupled to PVDF ultrafiltration membranes. **Chemical Engineering Journal**, v. 265, n. 1, p.122-128, jan. 2015.
- 30 ARAGONÉS-BELTRÁN, P.et al. Application Of Multicriteria Decision Analysis To Jar-test Results For Chemicals Selection In The Physical–chemical. **Treatment Of Textile Wastewater**, v. 164, n. 1, p.288-295, 2009.
- 31 KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 1, p.78-82, jan. 2002.
- 32 TÜRGAY, O. et al. The treatment of azo dyes found in textile industry wastewater by anaerobic biological method and chemical oxidation. **Separation And Purification Technology**, v. 79, n. 1, p.26-33, 2011.
- 33 COSTA, A.P.; SILVA, A.; MARTINS, R. S. Um estudo sobre estações de tratamento de efluentes industriais e sanitários da empresa Dori alimentos LTDA.I. **Regrad**, Marília-SP, v. 1, n. 2, p.6-22, 2009.
- 34 FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, p.504-511, jan. 2000.
- 35 PEREIRA, W. S.; FREIRE, R. Ferro Zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 1, p.130-136, 2005.
- 36 LITTER, M.; QUICI, N. Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. **Recent Patents On Engineering**, Shanghai, v. 4, n. 2, p.217-241, 2010.
- 37 TEIXEIRA, C. P.; JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos avançados: conceitos teóricos.** Disponível em: <<http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>>. Acesso em: 07 jan. 2015.
- 38 TERAN, F. Aplicação de fotocatalise heterogênea e homogênea para a remoção de cor em efluentes provenientes de indústria de processamento de couro. **Monografias Ambientais - Remoa**, Santa Maria, v. 13, n. 3, p.3316-3325, jan. 2014.

- 39 DANTAS, T.L.P. **Decomposição de Peróxido de Hidrogênio em um Catalisador Híbrido e Oxidação Avançada de Efluente Têxtil por Reagente Fenton Modificado**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis.
- 40 MATTOS, I. et al. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. **Química Nova**, v. 26, n. 3, p.373-380, maio 2003.
- 41 MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M..Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. **Dyes And Pigments**, Índia., v. 62, n. 3, p.269-275, set. 2004.
- 42 BRITO,N. et al. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 1, n. 3, p.36-47, jan. 2012.
- 43 ARAUJO, F.V.F.et al. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 1, p.11-14, jan. 2006.
- 44 LIMA, G.G.C.; VIEIRA F.F. Estudo comparativo da aplicação de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e ZnO na descoloração fotocatalítica de uma solução de corante empregando radiação UV artificial. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 9, n. 1, p.22-27, 2014.
- 45 CERVANTES, T.N. M. et al. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre ti/tio<sub>2</sub> na descoloração de corantes sintéticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 9, p.2423-2428, out. 2009.
- 46 NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F.. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, São Paulo, v. 1, n. 21, p.69-72, jan. 1998.
- 47 MERG, J. C.et al. Incorporação de dióxido de titânio em zeólitas para emprego em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 7, p.1525-1528, jan. 2010.
- 48 RAMOS, B.et al. Intensification of solar photocatalysis with immobilised TiO<sub>2</sub> by using micro-structured reaction spaces. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 2, p.681-688, jan. 2015.
- 49 ALMEIDA, E. et al. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, São Paulo, v.27, n.5, 2004.
- 50 MACHULEK, A.et al. Application of Different Advanced Oxidation Processes for the Degradation of Organic Pollutants. **Intech Journals**. Boston, p. 141-166. 2013.
- 51 KOCH, M et al. Ozonation of hydrolyzed azo dye reactive yellow 84 (CI). **Chemosphere**, v. 46, n. 1, p.109-113, 2002.

- 52 TREVIZANI, J. L.B. **Tratamento de efluente têxtil pelo processo de ozonização** 2012. Trabalho de conclusão de curso.(Graduação em Engenharia Ambiental) Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Campo Mourão.
- 53 XU, X.R.et al. Degradation of dyes in aqueous solutions by the Fenton process. **Chemosphere**, v. 57, n. 7, p.595-600, nov. 2004.
- 54 DURIGA,M.A. et al. Degradação de poluentes emergentes por processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 7, p.1381-1387, jan. 2012.
- 55 MACHULEK, A.; OSUGI, M.; DANTAS, R. Application of Different Advanced Oxidation Processes for the Degradation of Organic Pollutants. **Intech Journals**. Boston, p. 141-166. 2013.
- 56 LI, Huiyuan et al. Heterogeneous photo-Fenton decolorization of Orange II over Al-pillared Fe-smectite: Response surface approach, degradation pathway, and toxicity evaluation. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 287, p.32-41, abr. 2015.
- 57 LAN, H. et al. Heterogeneous photo-Fenton degradation of acid red B over Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported on activated carbon fiber. **Journal Of Hazardous Materials**, China, v. 285, n. 1, p.167-172, nov. 2014
- 58 SOON, A. et al. Degradation of Acid Blue 29 in visible light radiation using iron modified mesoporous silica as heterogeneous Photo-Fenton catalyst. **Applied Catalysis General**,Malásia, v. 450, n. 1, p.96-105, nov. 2013.
- 59 Ignachewski,F.; Fujiwara,S.T. Degradação de corantes reativos por processo foto-Fenton envolvendo o uso de peneira molecular 4A modificada com Fe<sup>3+</sup>. **Química nova**, São Paulo, v. 33, n. 8, p.1640-1645, jan. 2010.
- 60 Souza, K. et al. Imobilização de ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processos Fenton. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 5, p.1145-1149, jan. 2008.
- 61 GOULART, Denise et al. Tabagismo em idosos. **Revista Brasileira de Geriatria e Gerontologia**, v. 13, n. 2, p.313-320, ago. 2010.
- 62 TREWHITT, E. **Cigarette Filters and the Environment**. Disponível em:<<http://www.prairiefirenewspaper.com/2013/06/cigarette-filters-and-the-environment>>. Acessoem: 12 Dez. 2014
- 63 CERQUEIRA, D.A. et al .Caracterização de Acetato de Celulose Obtido a partir do Bagaço de Cana-de-Açúcar por 1 H-RMN. **Polímeros**, São Carlos, v. 20, n. 2, p.85-91, jan. 2010.

- 64 RIBEIRO, K. **Imobilização de íons férricos em acetato de celulose e sua aplicação na degradação de corantes reativos.** Dissertação (Mestrado) - Curso de Química Aplicada, Universidade Estadual do Centro- Oeste, Guarapuava, 2011.
- 65 World Health Organization (2013) **Who Report on the Global Tobacco Epidemic,** 2013  
PublishingPhysicsWebhttp://apps.who.int/iris/bitstream/10665/85380/1/9789241505871\_eng.pdf?ua=1 Accessed 10 NOVEMBER 2015.
- 66 AMB- Associação médica brasileira. **Tabagismos.** Disponível em: <http://www.projetodiretrizes.org.br/ans/diretrizes/tabagismo.pdf>. Acesso:06 jan 2016
- 67 SOUZA CRUZ (2011) Controle de qualidade do tabaco. Disponível em: [http://www.souzacruz.com.br/group/sites/SOU\\_7UVF24.nsf/vwPagesWebLive/D07V9N43?opendocument](http://www.souzacruz.com.br/group/sites/SOU_7UVF24.nsf/vwPagesWebLive/D07V9N43?opendocument). Acesso em: 14 fev 2016.
- 68 SILVA, C.P. et al. Determination of Metal Ions in Contraband Cigarettes in Brazil. **Revista Virtual de Química,** , v. 6, n. 5, p.1249-1259, 2014.
- 69 INSTITUTO NACIONAL DE COMBATE AO CÂNCER (INCA). **Preços e impostos do tabaco no Brasil.** Disponível em [http://www2.inca.gov.br/wps/wcm/connect/observatorio\\_controle\\_tabaco/site/status\\_politica/precos\\_impostos](http://www2.inca.gov.br/wps/wcm/connect/observatorio_controle_tabaco/site/status_politica/precos_impostos). Acesso em 26/Jan/2015.
- 70 CARNEIRO, F. C. P. Tríplice fronteira Brasil-Argentina-Paraguai: transfronteirização através do crime. Unicuritiba, Curitiba, v. 2, n. 16, p.84-101,2012.
- 71 NOVOTNY, T.; HARDIN, S.; HOVDA, L. Tobacco and cigarette butt consumption in humans and animals. **Tobacco Control.** 20, n. 1, p.17-20, 2011.
- 72 CHEN, B.et al. Cigarette filters as adsorbents of solid-phase extraction for determination of fluoroquinolone antibiotics in environmental water samples coupled with high-performance liquid chromatography. **Talanta,** China, v. 88, n. 1, p.237-243, nov. 2012.
- 73 YU. Et al. Lyophilized carbon nanotubes/graphene oxide modified cigarette filter for the effective removal of cadmium and chromium from mainstream smoke.**Chemical Engineering Journal,** China, v. 280, n. 1, p.58-65, nov. 2015.
- 74 APHA - AWWA; Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 19th ed., American Public Health Association - **American Water Works Associations: Washington DC,** 1998, p. 3-75 - 3-78.
- 75 EPA (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY)- Method 3050B- Acid digestion of sediments, sludges and soils. **USEPA,**1996.

- 76 OLIVEIRA, Mirela C. et al. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 2, p.188-190, 2001.
- 77 LIU, X.; QIU, M.; HUANG, C. Degradation of the Reactive Black 5 by Fenton and Fenton like system. **Dia Engineering Salt Lake**, v. 15, n. 1, p.4835-4840, 2011.
- 78 COSTA, M. C.; SANTOS, A. B. ; MOTA, F. S. Descoloração redutiva de corantes azo e o efeito de mediadores redox na presença do acceptor de elétrons sulfato. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 7, p.1514-1519, 2010
- 89 RODRIGUES, F. S. F. **Aplicação da ozonização e do reativo de fenton como pré- tratamento de chorume com os objetivos de redução da toxicidade e do impacto no processo biológico**. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil - recursos Hídricos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.
- 80 PINTO, B.; CALLONI, G.; SILVA, S. A. Obtenção de acetato de celulose a partir da casca de arroz . **Liberato**, Novo Hamburgo, v. 14, n. 21, p.01-112, 2013.
- 81 ANDRADE, R. T. et al. Self-assembly pipette tip-based cigarette filters for micro-solid phase extraction of ketoconazole cis-enantiomers in urine samples followed by high-performance liquid chromatography/diode array detection. **Anal. Methods**, v. 7, n. 17, p.7270-7279, 2015.
- 82 SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H.; **Inorganic Chemistry**, Oxford University Press, 1996, Parte 3.
- 83 SHERMAN, D.M., AND T.D. WAITE, **Electronic spectra of Fe<sup>3+</sup> oxides and oxide hydroxides in the near-IR to near-UV**. *American Mineral.*, 70, 1262-1269, 1985.
- 84 CUNICO, M W. Planejamento fatorial: uma ferramenta estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica. **Visão Acadêmica**, Curitiba, v. 9, n. 1, p.23-32, 2008
- 85 SILVA, J.A. et al. Aplicação da metodologia de planejamento fatorial e análise de superfícies de resposta para otimização da fermentação alcoólica. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 5, p.1073-1077, 2008.
- 86 NEVES, C.F.C. et al. Técnica para seleção de variáveis aplicada à separação de gases. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 2, p.327-329, 2002.
- 87 BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2ed. Campinas, SP : Editora da UNICAMP, 2001.

88. LUCAS, M; PERES, J. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. **Dyes and Pigments**, v. 71, n. 3, p.236-244, 2006
- 89 SALVADOR, T.et al. Degradação de corantes têxteis e remediação de resíduos de tingimento por processos Fenton, foto-Fenton e eletro-Fenton. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 5, p.932-938, 2012.
- 90 TIBURTIUS, E.R.L. et al. Degradação de benzeno, tolueno e xilenos em águas contaminadas por gasolina, utilizando-se processos foto-Fenton. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 8, p.2058-2063, 2009.
- 91 LIU, T.; YOU, H.; CHEN, Q. Heterogenous photo-Fenton degradation of polyacrylamide in aqueous solution over Fe (III)-SiO<sub>2</sub> catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, 162, 860-865, 2009.
- 92 FENG, J. et al. Effect of initial solution pH on the degradation of Orange II using clay-based Fe nanocomposites as heterogeneous photo-Fenton catalyst. **Water Research**, v. 40, n. 4, p.641-646, 2006.