

Ponta Grossa, PR, Brasil, 03 a 05 de Dezembro de 2014

# Síntese de Compósito Acetato de Celulose com Dióxido de Ferro (II) para Utilização em Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Daniela Fagundes do Nascimento (UTFPR) <u>dani fagundes@hotmail.com</u> Dr. João Luiz Kovaleski (UTFPR) <u>kovaleski@utfpr.edu.br</u>

#### **Resumo:**

O objetivo deste trabalho é sintetizar um compósito de acetato de celulose/FeO, a fim de otimizar o tratamento de efluente têxtil através do processo de Foto Feton Artificial que consiste em utilizar peróxido de hidrogênio, luz e ferro. Para estudar a eficiência do compósito, foram realizados experimentos em reatores de escala laboratorial utilizando fontes de UV artificial. Este reator recebeu 200 mL do efluente têxtil, seguido da solução de H2O2 e do compósito, mantendo-se em constante agitação por 120 minutos. Ao fim do processo, foram analisadas cor aparente, turbidez, DQO e concentração de ferro. Para obter as melhores condições dos parâmetros operacionais do reator, foi realizado um planejamento fatorial de segunda ordem, cujas respostas apontaram os melhores valores de 0,12 g para compósito e 2,65 g L-1 para H2O2 que apresentaram uma taxa de redução máxima de 85% para DQO, 87% para cor aparente e 96% para turbidez. Entretanto, observou-se a degradação do compósito durante o tratamento devido aos seguintes acontecimentos: redução da massa de compósito no final do tratamento; maior concentração de ferro no efluente já tratado e resposta da DQO mais elevada do que a DQO apresentada pelo efluente sem tratamento.

Palavras chave: Foto Fenton Artificial, Compósito, Efluente Têxtil.

# Synthesis of Composite Cellulose Acetate Dioxide with Iron (II) for Use in Advanced Oxidation Processes (AOPs)

#### **Abstract**

The objective of this work is to create a composite of cellulose acetate/FeO in order to optimize the treatment of textile effluent through the process of Artificial Photo Feton. This methodology consists of using hydrogen peroxide, sunlight and iron (II +). To determine the effectiveness of the composite, experiments were performed in laboratory scale reactors using artificial sources of UV. Was added to reactor 200 mL of effluent textile, followed by the solution of  $H_2O_2$  and the composite, keeping it in constant agitation for 120 minutes. At the end of the process were analyzed apparent color, turbidity and COD of the treated effluent. For the best conditions of the reactor operational parameters, we performed a second order factorial design, whose responses indicated values for 0.12 g for composite and 2.65 g L-1 for  $H_2O_2$  which showed a rate reduction of up to 85% for COD, 87% for apparent color and 96% for turbidity. However, we observed degradation of the composite during treatment because of the following events: reduced composite mass at end of treatment; presence of iron in the effluent already treated and response of COD higher than that presented by the effluent COD untreated.

**Key-words:** Photo feton, Composite, Textile Effluent.





Ponta Grossa, PR, Brasil, 03 a 05 de Dezembro de 2014

#### 1. Introdução

Devido as grandes mudanças ambientais que ocorreram nas últimas décadas, é cada vez maior a preocupação em diminuir os danos provocados pelo processo da industrialização. Dentre as indústrias consideradas mais poluidoras do meio ambiente, a indústria têxtil se destaca devido à necessidade do consumo de grandes quantidades de água durante o processamento. Este elevado volume encontra-se associado a uma composição bastante variada, onde elevada carga orgânica se faz presente conjuntamente com forte coloração e baixa degradabilidade (Oliveira, 2009).

Para evitar ou minimizar tais danos ambientais os efluentes necessitam passar por tratamentos (físicos, químicos ou biológicos), que objetivam diminuir sua carga poluente. Conforme Araújo, 2002, entre as técnicas mais utilizadas no tratamento de efluentes têxteis estão os processos que envolvem adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica e fotoquímica, e biodegradação. No entanto, os processos físico-químicos apenas promovem uma transferência de fase do resíduo poluidor, do meio aquoso para o sólido, não ocorrendo a destruição do mesmo (Freire, 2005). Diante disto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são uma alternativa no tratamento de efluentes, pois realizam alterações na estrutura química do poluente e promovem a geração de espécies fortemente oxidantes, principalmente radicais hidroxila (OH), capazes de causar a quebra de substâncias orgânicas de difícil degradação. Os processos oxidativos avançados apresentam vantagens tais como: a mineralização do contaminante e não apenas a transferência de fase do mesmo; não formação de subprodutos indesejáveis; transformação de produtos refratários em compostos biodegradáveis; podem ser usados com outros processos (pré e pós tratamento); possuem forte poder oxidante, com cinética de reação elevada; usualmente não necessitam um póstratamento e em muitos casos, consomem menos energia, acarretando menor custo (Palácio, 2009).

Dentre os POAs, um processo bastante utilizado é o processo Foto-Fenton, por ser uma ótima fonte de radicais hidroxila a partir da mistura de sais de ferro e peróxido de hidrogênio:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH$$
 (1)

O radical hidroxila apresenta alta reatividade podendo iniciar variados tipos de reações com diferentes grupos funcionais havendo formação de radicais orgânicos instáveis que são posteriormente oxidados até CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e ácidos inorgânicos (Silva et. al, 2004). Esta reação pode ter sua efeito maximizada com a incidência de luz devido ao processo de fotorredução de Fe(III) a Fe (II) que posteriormente reage com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A utilização de luz ainda contribui com o aumento da decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pela absorção da luz UV (Souza, 2008).

O processo de Foto Fenton é empregado no tratamento de curtume (Borba, 2010; Módenes et al, 2012); tratamento de efluente têxtil (Manetin, 2011); herbicidas (Silva et al., 2010), pesticidas (Masomboon et al., 2010); no tratamento de poluentes farmacêuticos (Méndez-Arriaga et al., 2010); compostos orgânicos (Hermosilla et al., 2009), dentre outros.

Um problema encontrado no processo Foto Fenton é a adição de Ferro no efluente a ser tratado, uma vez que há a necessidade de retirá-lo no final do processo de tratamento. Desta forma, faz-se necessário a utilização deste ferro em uma forma suportada para que o mesmo não seja descartado junto com o efluente tratado. Uma solução para este problema seria a utilização do ferro suportado em compósitos ou híbridos orgânico-inorgânicos. Estes compósitos baseiam-se no princípio de formação de materiais, nos quais ocorre combinação





Ponta Grossa, PR, Brasil, 03 a 05 de Dezembro de 2014

de uma matriz polimérica orgânica com um material inorgânico, em que há a dispersão da porção inorgânica sobre a matriz polimérica. Entre os materiais existentes nessa classe, destacam-se aqueles desenvolvidos pela mistura entre um polímero e um óxido inorgânico. Esta combinação tem resultados satisfatórios, por aliar a rigidez dos óxidos com a facilidade de modelagem de uma matriz polimérica, uma vez que existem diversos tipos de polímeros com propriedades distintas. Em meio as aplicações que óxidos do tipo MxOy (M= metal) possuem, destaca-se a catálise.

Assim, este trabalho teve como objetivo o preparo do compósito híbrido orgânico-inorgânico para que ao final, pela inversão de fase, seja obtido um compósito com teor de óxido entre 5 e 10%.

#### 2. Materiais e Métodos

#### 2.1. Síntese do Compósito

A síntese do compósito foi realizada com a adição de 15 g de acetato de celulose e 150 mL de acetona em um béquer. Após 24 horas, com a completa dissolução da mistura, foi adicionado sob constante agitação, uma solução contendo 4,18 g de FeCl<sub>3</sub>, 20 mL de acetona e 7 mL de NH<sub>4</sub>OH concentrado (5 M). Com a mistura já homogeneizada, foram adicionados 500 mL de água no béquer. Agitou-se por mais alguns minutos e então se filtrou a solução. O material retido foi levado à estufa por 12 horas a 90 °C. Passado o tempo de secagem, o material foi lavado com água destilada em um filtro, até que o pH inicial do filtrado (3,7 pH) se torne neutro. Feito isto, seca-se o material em estufa a 90 °C por cerca de 12 horas.

#### 2.2. Determinação da Concentração de Ferro no Compósito

A concentração de ferro foi obtida através da realização de digestão ácida nítrico-perclórica de uma amostra do compósito sintetizado. Este método consistiu em pesar 500mg do compósito seco e moído e adicioná-lo em um tubo de digestão. Neste tubo foram adicionados 6 mL de uma mistura de HNO<sub>3</sub> e HClO<sub>4</sub> na proporção de 2:1 (v/v). O tubo digestor foi então levado para bloco digestor e a temperatura foi aumentada gradativamente até atingir 160°C. Após a solução ser reduzida a metade (cerca de 110 minutos), a temperatura foi aumentada para 210°C e foi mantida até se obterem fumos brancos de HClO<sub>4</sub> e o extrato apresentar-se incolor (cerca de 60 minutos) no tubo digestor. Após esfriar, o extrato foi transferido para um balão volumétrico de 50 mL, e água deionizada foi utilizada para completar o volume dos balões.

Posteriormente, a concentração de ferro foi obtida através da leitura por espectroscopia de absorção atômica, com curva analítica para ferro dissolvido.

#### 2.3. Efluente

Neste trabalho foram utilizadas amostras do efluente fornecido pela Lavanderia Toque Final, localizada na Rodovia PR 323 em Cianorte no estado do Paraná.

#### 2.4. Reagentes

Para o processo Foto-Fenton com irradiação artificial foram utilizados o reagente químico peróxido de hidrogênio (Vetec - 30% v/v) e o compósito produzido que apresentou concentração de Ferro de 48,76 mg.g<sup>-1</sup>.





Ponta Grossa, PR, Brasil, 03 a 05 de Dezembro de 2014

## 2.5. Processo Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>) com Irradiação Artificial

Para realizar o tratamento do efluente têxtil pelo processo Foto Fenton Artificial (FFA) foi empregado um reator a escala laboratorial em sistema batelada. O reator é constituído por um béquer de borossilicato de 200 mL. Para garantir que toda a solução recebesse a mesma incidência de luz, a solução foi constantemente agitada, empregando agitadores magnéticos (ARE UNI-3650).

Para o processo FFA, o reator foi montado no interior de uma caixa de madeira (80 cm x 80 cm x 50 cm) de modo que o mesmo fique a aproximadamente 30 cm das fontes de irradiação UV (três lâmpadas comerciais de alta pressão de vapor de mercúrio tipo HPLN, Philips-250 W), O interior da caixa foi revestido com papel alumínio para maximizar a irradiação por reflexão. As lâmpadas foram fixadas na parede interna superior, a uma distancia de aproximadamente 10 cm entre elas, com o propósito de diminuir os efeitos provocados pela temperatura das lâmpadas, foram fixados ventiladores nas paredes laterais internas da caixa.

No reator, foram adicionados 200 mL do efluente seguido da solução de  $H_2O_2$  e do compósito de AC/Fe mantendo-se em constante agitação por 120 minutos. A concentração inicial de  $H_2O_2$  e do compósito utilizadas nos ensaios iniciais, foram baseadas no trabalho de Manenti, 2011: concentração de  $H_2O_2$  = 6 g L<sup>-1</sup> e Fe<sup>2+</sup> = 0,05 g L<sup>-1</sup> e pH=3.

#### 2.6. Determinação da Cor

A determinação da cor aparente foi realizada através do método Platina-Cobalto, seguindo a metodologia padrão do Standard Methods (APHA, 2005), utilizando o analisador HACH (DR 2010). Foram obtidos os valores da absorbância no comprimento de onda 455 nm.

#### 2.7. Determinação da Turbidez

A turbidez da água é a medida de sua capacidade em dispersar a radiação solar e quanto mais transparente ou cristalina a água for, menor será a turbidez detectada. As determinações de turbidez foram obtidas através do método Nefolometrico, utilizando o aparelho turbidímetro, marca Tecnal modelo TB1000. Os resultados foram expressos em NTU (Unidade Nefelometrica de Turbidez). Padrões equivalentes a 0,1; 0,8; 8; 80 e 1000 NTU foram utilizados para a calibração do equipamento.

#### 2.8. Determinação do pH

As medidas de pH foram feitas pelo método eletrométrico, utilizando aparelho digital portátil marca Hach (modelo Hach one). Para calibração do aparelho e verificação das leituras obtidas foram utilizados padrões de 4 e 7 unidades.

### 2.9.Determinação Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO baseia-se na oxidação química da matéria orgânica por dicromato de potássio a temperaturas elevadas e em meio ácido contendo sulfato de mercúrio como catalisador. Inicialmente foram preparadas as soluções:

- Oxidante: Foi dissolvido em 500 mL de água destilada 10,216 g de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> seco a 100° C e 33,3 g de HgSO<sub>4</sub>. Foi adicionado 167 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado. Esperou-se esfriar e então se completou o volume com água destilada.





Ponta Grossa, PR, Brasil, 03 a 05 de Dezembro de 2014

- Catalítica: Foi dissolvido 10 gramas de sulfato de prata em 1 litro de ácido sulfúrico concentrado.
- Solução Padrão: Pesou-se 0,8509 g de Biftalato de potássio P.A (C8H5KO4), seco em estufa a 100 oC por 2 horas, e dissolveu em água destilada. Após completou-se o volume a 1000 mL. Esta solução corresponde a uma concentração de 1000 mg/L<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>.

A partir da solução padrão, preparou-se uma série de soluções diluídas. Então, foi determinada a absorbância para cada solução diluída e obteve-se a curva de calibração.

Em frascos de digestão (16 x 100 mm) foram adicionado 2,5 mL da amostra, 1,5 mL de solução digestora e 3,5 mL da solução catalítica. A mistura foi aquecida a temperatura de  $150\,^{\circ}\mathrm{C}$  por 120 min. Após esfriar a temperatura ambiente, foi realizada leitura da absorbância a 600 nm, em um espectrofotômetro U-2000 Hitachi e o resultado foi expresso em mgO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>. A concentração de O<sub>2</sub> da amostra foi obtida pela interpolação dos dados obtidos na curva de calibração.

### 2.10. Planejamento Fatorial.

O planejamento fatorial possibilita a avaliação simultânea do efeito de um grande número de variáveis, a partir de um número reduzido de ensaios experimentais.

Baseado nos valores de redução da DQO e da cor obtidos nos ensaios iniciais foi realizado um planejamento experimental 2<sup>2</sup>, com o objetivo de verificar a influencia dos valores das variáveis obtidas estatisticamente, na eficiência dos processos FFA. Nestes experimentos os reatores operaram nas condições ótimas, variando a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e de Fe2<sup>+</sup>.

No planejamento fatorial 2<sup>2</sup> os parâmetros mínimo, intermediário e máximo para otimização estão apresentados na Tabela 1. O tempo de reação utilizado em todos os experimentos foi de 120 min.

| Variáveis do Planejamento Fatorial | Coeficientes  |      |      |      |
|------------------------------------|---------------|------|------|------|
| variaveis do Fianejamento Fatoriai | Coefficientes | -1   | 0    | +1   |
| Compósito (g)                      | q1            | 0,12 | 0,22 | 0,32 |
| H2O2 (gL-1)                        | q2            | 2,65 | 6    | 9,24 |

Tabela 1. Níveis das variáveis (Compósito e H2O2) dos processos Foto-Fenton com irradiação artificial utilizados no Planejamento Fatorial  $2^2$ .

Após a realização do FFA, foram feitas análises de cor aparente, turbidez, DQO e concentração de ferro para todos os experimentos. Então, para representar os dados experimentais de cada variável resposta, foi proposto um modelo (R) de primeira ordem conforme equação 2, onde R é a função resposta de cada parâmetro analisado, q os parâmetros do reator (compósito,  $H_2O_2$ ) e a, b, os coeficientes significativos do modelo.

$$R = a_0 + \sum_{i=1}^{n} a_i q_j + \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} b_{ij} q_i q_j$$
 (2)

#### 2.11. Tratamento FFA com Ferro.

Com o propósito de comprovar a eficácia do processo FFA, foi realizado dois experimentos com a utilização de ferro em substituição ao compósito durante o tratamento do efluente. No





Ponta Grossa, PR, Brasil, 03 a 05 de Dezembro de 2014

reator foram adicionados 200~mL do efluente, seguido da solução de  $H_2O_2$  e de ferro mantendo-se em constante agitação por 120~minutos. Após o tratamento, as respostas obtidas foram comparadas com os experimentos realizados sob as mesmas condições, mas com o compósito.

#### 3. Resultados e Discussões.

#### 3.1. Caracterização do Efluente e do Compósito.

Para iniciar o tratamento do efluente têxtil com o processo de FFA, foi realizada a caracterização do mesmo, que apresentou cor aparente de 107 mg Pt.L<sup>-1</sup>, 175 NTU para a turbidez e 420,6 mg O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> para DQO. A concentração de ferro no efluente é de 0,6 ppm.Em relação ao compósito sintetizado, este apresentou concentração de Ferro igual a 501,05 mg.L<sup>-1</sup> (48,76 mg/g).

#### 3.2. Planejamento Fatorial.

A partir dos ensaios realizados inicialmente, foram selecionados as concentrações de  $H_2O_2$  e compósito que resultaram nas melhores respostas obtidas para o tratamento do efluente têxtil: 0,22 g de compósito e 6 gL<sup>-1</sup>  $H_2O_2$ . Então, variaram-se estas concentrações a fim de se encontrar as melhores respostas para a utilização do compósito de acetato e celulose.

O planejamento fatorial é demonstrado através da Tabela 2, juntamente com as respostas obtidas para turbidez, DQO, cor aparente e concentração de ferro no efluente tratado.

| Experimento | q1 | q2 | Turbidez<br>(NTU) | DQO<br>(mg O2/L) | Cor<br>Aparente<br>(mg Pt.L-1) | Concentração de Ferro<br>no Efluente Tratado<br>(ppm) |
|-------------|----|----|-------------------|------------------|--------------------------------|---|
| 1           | +1 | +1 | 7,07              | 591              | 26                             | 1,1   |
| 2           | +1 | -1 | 10,4              | 472              | 55                             | 2,3   |
| 3           | -1 | +1 | 4,47              | 286              | 16                             | 0,8   |
| 4           | -1 | -1 | 5,88              | 62               | 13                             | 0,8   |
| 5           | 0  | 0  | 2,57              | 243              | 16                             | 1,0   |
| 6           | 0  | 0  | 3,8               | 240              | 25                             | 0,9   |
| 7           | 0  | 0  | 3,3               | 233              | 23                             | 0,9   |

Tabela 2. Resultado do planejamento fatorial 2<sup>2</sup> completo, com uma triplicata no ponto central.

Uma estimativa dos efeitos principais e de interação entre as variáveis para o planejamento é apresentado nas Tabelas 4 a 7, para cada uma das respostas avaliadas, juntamente com os valores obtidos para o erro padrão, p-valor, valores dos coeficientes das variáveis no modelo, coeficiente de determinação do modelo R2 com um nível de significância ( $\alpha$ =0,05). Os valores que apresentam um p-valor < 0,05 indicam que o efeito é significativo para o intervalo de confiança de 95%.

#### 3.3. Análise da Função Resposta Turbidez

O modelo linear para redução da turbidez é fornecido pela equação 3, cujos coeficientes lineares positivos demonstram que quanto mais compósito e  $H_2O_2$  forem utilizados, maior será a turbidez do efluente.

$$R = 5.35 + 1.78q_1 + 1.18q_2 + 0.48q_1q_2$$
 (3)







Entretanto, observando a Tabela 3, é possível notar através do p-valor que nenhuma variável é significativa sobre a turbidez, já que os seus valores são maiores que 0,05.

| Variável             | p-valor  | Coeficiente | Erro     |
|----------------------|----------|-------------|----------|
| Intercepto           | 0,015869 | 5,355714    | 1,083145 |
| Compósito            | 0,302398 | 1,780000    | 1,432866 |
| $H_2O_2$             | 0,468870 | 1,185000    | 1,432866 |
| Compósito $x H_2O_2$ | 0,759686 | 0,480000    | 1,432866 |

 $R^2 = 0.438$ 

Tabela 3. Estimativa dos efeitos para a variável resposta turbidez para o planejamento 2<sup>2</sup> completo

Na Figura 1 é apresentada a superfície de resposta para a o planejamento  $2^2$  completo para turbidez em função da quantidade de compósito e de  $H_2O_2$ . Assim como a equação 3 demonstra, através da superfície de resposta, é possível notar que para valores mais altos de compósito e de  $H_2O_2$  obtêm-se valores de turbidez mais elevados. Deste modo, para a obtenção de um efluente que apresente uma menor turbidez, deve-se conduzir o experimento para menores quantidades de peróxido e compósito.

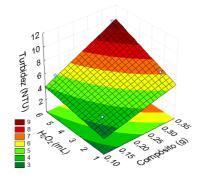


Figura 1. Superfície de resposta da turbidez em função da quantidade de compósito e de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### 3.4. Análise da Função Resposta DQO

Através da Tabela 4, verifica-se que a variável compósito, é significativa sobre a resposta DQO, pois esta possui p-valor menor que 0,05.

| Variável             | p-valor  | Coeficiente | Erro     |
|----------------------|----------|-------------|----------|
| Intercepto           | 0,002605 | 304,5143    | 32,63021 |
| Compósito            | 0,025589 | 178,7000    | 43,16572 |
| $H_2O_2$             | 0,141318 | -85,7000    | 43,16572 |
| Compósito $x H_2O_2$ | 0,586731 | 26,2000     | 43,16572 |

 $R^2 = 0.877$ 

Tabela 4. Estimativa dos efeitos para a variável resposta DQO para o planejamento 2<sup>2</sup> completo.

A função resposta da DQO é apresentada na equação 4. Nesta equação, verifica-se que o coeficiente linear negativo (-85,7) para  $H_2O_2$  (q2) sugere menores valores para  $H_2O_2$  para maximizar a remoção de DQO. Já o coeficiente linear positivo para o compósito (q1) sugere maiores valores de compósito são requeridos para aumentar a redução da DQO.

$$R = 304,51 + 178,7q_1 - 85,7q_2 + 26,2q_1q_2$$
 (4)







Na Figura 2 é apresentada a superfície de resposta para a o planejamento  $2^2$  completo para DQO em função da quantidade de compósito e de  $H_2O_2$ . Pode-se observar que o aumento da quantidade de compósito gera um aumento na resposta final DQO. Este aumento de DQO ocorre devido a uma possível degradação do compósito durante o processo de tratamento, uma vez que depois de analisadas as amostras de efluente tratadas, as mesmas também apresentaram concentração de ferro.

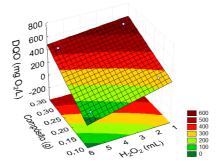


Figura 2. Superfície de resposta da DQO em função da quantidade de compósito e de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

#### 3.5. Análise da Função Resposta Cor.

O modelo linear para remoção da cor é fornecida pela equação 5, onde verifica-se pelos coeficientes lineares positivos para compósito (q1) e  $H_2O_2$  (q2) que um aumento nos valores destas variáveis propicia uma redução na remoção da cor.

$$R = 24,85 + 13q_1 + 6,5q_2 + 8q_1q_2$$
 (5)

Na Tabela 5, nota-se que a cor é influenciada significativamente apenas pelo compósito, assim como no caso da DQO.

| Variável             | p-valor  | Coeficiente | Erro     |
|----------------------|----------|-------------|----------|
| Intercepto           | 0,001667 | 24,85714    | 2,287202 |
| Compósito            | 0,023190 | 13,00000    | 3,025684 |
| $H_2O_2$             | 0,120905 | 6,50000     | 3,025684 |
| Compósito $x H_2O_2$ | 0,077388 | 8,00000     | 3,025684 |

 $R^2 = 0.909$ 

Tabela 5. Estimativa dos efeitos para a variável resposta cor para o planejamento 2<sup>2</sup> completo

Como demonstrado pela equação 5, pode-se observar que o aumento da quantidade de compósito gera uma diminuição na redução de cor do efluente têxtil. A figura 3 apresenta a superfície de resposta para a o planejamento  $2^2$  completo para cor em função da quantidade de compósito e de  $H_2O_2$ .

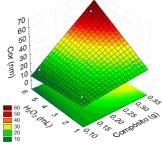


Figura 3. Superfície de resposta da cor aparente em função da quantidade de compósito e de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.







#### 3.6. Análise da Função Resposta Concentração de Ferro no Efluente Tratado

A equação 6 fornece o modelo linear para a concentração de ferro no efluente tratado.

$$R = 0.87 + 0.63q_1 + 0.3q_2 + 0.26q_1q_2$$
 (6)

Verifica-se através dos coeficientes lineares que a influência dos parâmetros compósito (q1) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (q2) sobre a concentração de ferro no efluente tratado é pequena. Através da Tabela 6 também é possível verificar que nenhuma variável exerce influência significativa sobre esta resposta, uma vez que compósito, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e a interação entre ambas variáveis apresentaram valores de p-valor superiores à 0,05.

| Variável             | p-valor  | Coeficiente | Erro     |
|----------------------|----------|-------------|----------|
| Intercepto           | 0,011350 | 0,878899    | 0,157443 |
| <b>Cmpósito</b>      | 0,056452 | 0,630425    | 0,208278 |
| $H_2O_2$             | 0,233686 | 0,309745    | 0,208278 |
| Compósito $x H_2O_2$ | 0,291402 | 0,266020    | 0,208278 |

 $R^2 = 0.813$ 

Tabela 6. Estimativa dos efeitos para a variável resposta Concentração de ferro no efluente tratado para o planejamento 2<sup>2</sup> completo.

A figura 4 apresenta a superfície de resposta do Ferro em função da quantidade de compósito e de H2O2.

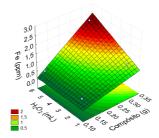


Figura 4. Superfície de resposta da concentração de ferro em função da quantidade de compósito e de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### 3.7. Utilização de Ferro para FFA.

Após realizar quatro experimentos (sendo dois com a adição de ferro em substituição ao compósito, e dois experimentos utilizando o compósito), foram comparadas as respostas obtidas nos ensaios. A Tabela 7 mostra estes valores, onde nota-se que os experimentos onde foram utilizados ferro apresentaram a redução de todos os parâmetros estudados: cor, turbidez e DQO.

| Experimento | Compósito (g) | Ferro (g) | H2O2 (g L-<br>1) | Turbidez<br>% | DQO<br>% | Cor<br>Aparente<br>% |
|-------------|---------------|-----------|------------------|---------------|----------|----------------------|
| A           | 0,222         | -         | 6                | 98            | 43       | 77                   |
| В           | 0,444         | -         | 6                | 92            | -13      | 55                   |
| A           | -             | 0,011     | 6                | 96            | 59       | 69                   |
| В           | -             | 0,02      | 6                | 87,6          | 42       | 30                   |

Tabela 7. Respostas de redução de turbidez, DOO e cor aparente no tratamento com FFA utilizando compósito AC/Fe ou ferro.







#### 3.8. Concentração de Peróxido e a redução de turbidez e DQO do efluente

Com o intuito de testar a atividade do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no tratamento do efluente, foi feito um gráfico (figura 5) demonstrando as melhores reduções de turbidez e DQO obtidas nos experimentos de acordo com a variação do peróxido de hidrogênio.

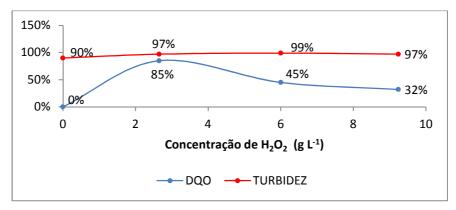


Figura 5 - Redução de DQO e Turbidez com a Variação da Concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (g L<sup>-1</sup>).

Pode-se observar que para obter as melhores respostas de DQO e turbidez combinadas, a concentração de  $H_2O_2$  utilizada deve ser entre 2 e 4 g  $L^{-1}$ .

#### 4. Conclusão

A síntese do compósito de acetato de celulose e dióxido de ferro apresentou uma concentração final de ferro de aproximadamente 5%. Utilizando este compósito para tratamento de efluente têxtil através do FFA, obtiveram-se os melhores valores para os parâmetros independentes, compósito e  $H_2O_2$ , que foram respectivamente: 0,12 g e 2,65 g  $_{L-1}$ . Nestas concentrações, houve uma taxa de redução máxima de 85% para DQO, 87% para cor aparente e 96% para turbidez. Estes valores são inferiores, quando comparados com as melhores respostas obtidas no tratamento de efluentes feita por Manetnin, 2011, que foram 91% para DQO e 99% para cor aparente.

Uma justificativa da menor eficiência no tratamento com compósito deve-se a degradação do mesmo durante o processo, uma vez que a massa de compósito no final do tratamento sofreu uma perda média de 15% em todos os ensaios, aliado a concentração de ferro que obteve um aumento médio de 85% em relação à concentração inicial no efluente têxtil.

Outro acontecimento que demonstra a degradação do compósito ocorreu nos experimentos 1 e 2, que apresentaram resposta da DQO mais elevada do que a DQO inicial do efluente sem tratamento. Para testar a eficácia do FFA, foi realizado experimentos com ferro em substituição do compósito, e os parâmetros estudados: cor, turbidez e DQO, apresentaram redução dos mesmos.

#### 5. Referências.

**APHA** (American Public Health Association); AWWA (American Water Works Association); WEF (Water Environment Federation). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21a Ed. Washington – DC: APHA, 2005.

**ARAUJO, R.N. Degradação do Corante Azul Reativo 19 Usando UV; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Fenton e Foto Fenton. Aplicação em Efluentes Texteis. Campinas, São Paulo, 2002.** 





BARROS N., BENICIO, S, SPACINO, I., BRUNS, R. E., Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. - 3° Ed. - Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2007.

BORBA, F.H. Aplicação dos Processos Foto-Fenton e Eletrofloculação no Tratamento de Efluente de Curtume. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, Paraná, 2010.

HERMOSILLA, D., CORTIJO, M., HUANG, C.P., The role of iron on the degradation and mineralization of organic compounds using conventional Fenton and photo- Fenton processes. Chem. Eng. J. 155, 637e646, 2009.

KUNZ, A., ZAMORA, P.P., MORAES, S.G., DURÁN, N. Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. Química Nova, v. 25, p. 78-82, 2002.

MANETIN, D.R. Tratamento de Efluente Têxtil Utilizando o Processo Foto Fenton. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, Paraná, 2011.

MASOMBOON, N., CHEN, C.W., ANOTAI, J., LU, M.C., A statistical experimental design to determine otoluidine degradation by the photo-Fenton process. Chem. Eng. J. 159, 116 e 122, 2010

MÉNDEZ-ARRIAGA, F., ESPLUGAS, S., GIMENÉNEZ, J., Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton. Water Res. 44, 589 e 595, 2010.

MÓDENES, A.N., ESPINOZA-QUIÑONES, F.R., Borba, F.H., MANENTI, D.R. Performance Evaluation of an Integrated Photo-Fenton - Electrocoagulation Process Applied to Pollutant Removal From Tannery Effluent in Batch System. Chemical Engineering Journal, 197, 2012, 1–9.

NOGUEIRA, R.F.P., TROVÓ A.G., SILVA, M.R.A., VILLA, R.D., OLIVEIRA, M.C., Fundamentos e Aplicações Ambientais dos Processos Fenton e Foto Fenton Química Nova, v.30, p. 400-408, 2007.

OLIVEIRA, I.S., Integração do Tratamento Microbiológico com Células Imobilizadas e Tecnologias Emergentes (Processos Oxidativos Avançados) para o Tratamento de Efluentes Gerados na Indústria Têxtil. Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009. Universidade Estadual de Maringá, 2009.

PEREIRA, W.S., FREIRE, R.S. Ferro Zero: Uma Nova Abordagem para o Tratamento de Águas Contaminadas com Compostos Orgânicos Poluentes, Quimica, Nova, v. 28, p. 130-136, 2005.

SILVA, M.R.A., OLIVEIRA, M.C., NOGUEIRA, R.F.P. Estudo da Aplicação do Processo Foto-Fenton Solar na Degradação de Efluentes de Indústria de Tintas. Eclética Química, v. 29, n.2, 2004.

SILVA, M.R.A., VILEGAS, W., ZANONI, M.V.B., NOGUEIRA, R.F.P., Photo-Fenton degradation of the herbicide tebuthiuron under solar irradiation: iron complexation and initial intermediates. Water Res. 44, 3745 e 3753, 2010.

SOUZA, K.V., ZAMORA, P.P., ZAWADZKI, S.F. Imobilização de Ferro (II) em Matriz de Alginato e sua Utilização na Degradação de Corantes Têxteis por Processos Fenton. Química Nova, v. 31, p. 1145-1149, 2008.

TROVÓ A.G., SILVA, M.R.A., VILLA, R.D., NOGUEIRA, R.F.P., Utilização de reações Foto Fenton na Prevenção de Contaminações Agrícolas Química Nova, v. 28, p. 847-851, 2005.



.onBRepro