

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

GIULIANO MORAES

UTILIZAÇÃO DO RESÍDUO DA INDÚSTRIA DO AÇO NA DEGRADAÇÃO DE  
CORANTES REATIVOS

PONTA GROSSA

2015

GIULIANO MORAES

UTILIZAÇÃO DO RESÍDUO DA INDÚSTRIA DO AÇO NA DEGRADAÇÃO DE  
CORANTES REATIVOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da UEPG como requisito para à obtenção do título de Mestre em Química Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara.

Coorientador: Prof. Dr. Augusto Celso Antunes

PONTA GROSSA

2015

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

M827 Moraes, Giuliano  
Utilização do resíduo da indústria do aço na degradação de corantes reativos/ Giuliano Moraes. Ponta Grossa, 2015. 55f.

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

1.Degradação. 2.Foto-fenton. 3.Tratamento. 4.Escória. I.Fujiwara, Sérgio Toshio. II. Antunes, Augusto Celso. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Química Aplicada. IV. T.

CDD: 628.4

GIULIANO MORAES

UTILIZAÇÃO DO RESÍDUO DA INDÚSTRIA DO AÇO NA DEGRADAÇÃO DE  
CORANTES REATIVOS

Ponta Grossa, 28 de outubro de 2015.

Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara – Orientador  
Universidade Estadual de Ponta Grossa

Profa. Dra. Elaine Tiburtius  
Universidade Federal do Paraná

Profa. Dra. Eryza Guimarães de Castro  
Universidade Estadual do Centro Oeste

Dedico os méritos dessa conquista aos meus pais, Dirceu Jose Moraes e Erondina Teresinha Moraes, me incentivaram a continuar e estudar, sacrificando seus próprios planos em favor dos meus.

À minha esposa Mara Eliza dos Santos pela paciência, auxílio nos estudos e sacrifício para que eu pudesse concluir este trabalho.

Aos meus filhos Ryan Moraes e Julia Valentina Moraes, que sempre me dão força para continuar.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Sergio Toshio Fujiwara, pela contribuição de seus conhecimentos e sugestões na orientação desta dissertação.

À Leticia Glugoski e Elizabete Cuervo Lumbaque, colegas de mestrado, pelo apoio, incentivo e dedicação na elaboração deste trabalho.

Ao Prof. Eder Carlos Ferreira de Souza, pela amizade e colaboração de informações que auxiliaram na concretização deste estudo.

Ao Professor Augusto Celso Antunes (in memoriam) por sua dedicação e apoio na orientação desta dissertação.

Ao laboratório de pesquisas LABMU e todas as pessoas que nele trabalham, que com carinho me ajudaram nas análises.

Aos colegas do Laboratório do GDEM que cederam um espaço no laboratório, me ensinaram usar os equipamentos e fazer as análises.

À Karine Ribeiro, colega de Guarapuava que compartilhou seus conhecimentos para elaboração desta dissertação.

À Prof. Dr. Elaine Tiburtius pela participação na banca de defesa, pelas contribuições e pelas recomendações para o aperfeiçoamento do trabalho.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão desta pesquisa.

“Não é o mais forte que sobrevive, nem o mais inteligente, mas o que melhor se adapta às mudanças.”

Charles Darwin

## RESUMO

Giuliano Moraes. Utilização do resíduo da indústria do aço na degradação de corantes reativos.

A problemática causada por efluentes têxteis gera uma grande preocupação devido a alta resistência a decomposição de forma natural das substâncias que formam os corantes, além dos riscos à saúde causados principalmente por um grupo de corantes conhecidos como azo-corantes que estudos apresentam que estes tem um potencial carcinogênico.

Ao longo dos anos muitas tecnologias vêm sendo estudadas, visando minimizar ao máximo e até resolver este problema. Entre essas alternativas destaca-se a reação de Fenton, baseada na decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em meio ácido ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), constitui um processo de grande potencialidade para o tratamento de efluentes. O processo pode ser otimizado com uma fonte de radiação UV e com valores de pH 3,0. A eficiência do processo fica comprometida quando se tentar trabalhar com valores de pH próximos a neutralidade, devido a formação de precipitados férricos. Para contornar esse problema a degradação heterogênea, apresenta-se como uma boa opção, pois formas imobilizadas impedem que ocorra a precipitação de  $\text{Fe}^{+3}$ . O material utilizado é um resíduo da produção de aço, a partir de sucata e ferro gusa. O material foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura FEG, e Difração de raios X. A cinética da descoloração do corante preto reativo 5 foi acompanhada por um espectrofotômetro, e a eficiência do processo foi de 97,4% para ensaios de 30 minutos cada. Foram realizados 18 ensaios com a mesma amostra do material. Uma das vantagens apresentadas por este material foi a baixa taxa de lixiviação do ferro para o meio, na média, este valor foi de 0,7 mg/L.

Palavras chaves: Degradação. Foto-fenton. Tratamento. Escória.



## ABSTRACT

The problems caused by textile effluents generates a major concern due to high resistance to decay naturally the substances that form the dyes and risks to health caused mainly by a group of well-known dyes as azo-dyes that studies show they have a carcinogenic potential.

Over the years many technologies have been studied to minimize as much as possible and to solve this problem. Between these alternatives there is the Fenton reaction, based on the catalytic decomposition of hydrogen peroxide in an acidic medium ( $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$ ), is a process of great potential for the treatment of effluents. The process can be optimized with a UV radiation source 3.0 and pH values. The process efficiency is compromised when trying to work with pH values near neutrality due to the formation of ferric precipitates. To work around this problem heterogeneous degradation, it is presented as a good option because immobilized forms prevent precipitation occurs  $\text{Fe}^{+3}$ . The material used is a residue of the production of steel from scrap and pig iron. The material was characterized by FEG scanning electron microscopy and X-ray Diffraction The kinetics of discoloration of the black reactive dye 5 was accompanied by a spectrophotometer, and process efficiency was 97.4% for 30 minutes each test. 18 tests on the same sample material were performed. One of the advantages offered by this material has a low iron leach rate into the medium, on average, this value was 0.7 mg / L.

Key words: degradation. Photo-Fenton. Treatment. Slag.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Estrutura molecular do corante preto reativo 5, um corante têxtil azóico. ....	18
Figura 2- Exemplo de corante direto (1 – corante Vermelho Congo) contendo grupos diazo como cromóforos. ....	20
Figura 3- Corante azóico (crisoidina) .....	21
Figura 4: apresenta a possível formação de íon nitrenium (- NH <sup>+</sup> ) no processo de oxidação metabólica de corantes Azo. ....	23
Figura 5: Representação esquemática do processo de oxidação metabólica de corantes Azo via Esterilização (glucuronato ou sulfonato) .....	23
Figura 6: Esquema representando o processo de complexação do ion Fe <sup>+2</sup> com o-fenantrolina .....	30
Figura 7: Curva de calibração para determinação de ferro total.....	34
Figura 8: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da escória com ampliação de 500 vezes. ....	35
Figura 9: Percentual de cada elemento químico identificado no MEV-FEG por pontos. ....	36
Figura 10: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da escória com ampliação de 1000 vezes .....	36
Figura 11-Percentual de cada elemento químico identificado no MEV-FEG em uma linha de varredura. ....	37
Figura 12-Imagem de microscopia eletrônica de varredura com a distribuição dos elementos da escória com diferenciação por cores. ....	37
Figura 13 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura com a distribuição dos átomos de ferro identificados na área selecionada. ....	38
Figura 14 - Espectro da difração de raio X do material, com espectro da difração de raio X de SiO <sub>2</sub> . ....	39
Figura 15 - Espectro da difração de raio X do material, com espectro da difração de raio X da Cementita Fe <sub>3</sub> C. ....	39
Figura 16 - Espectro da difração de raio X do material, com espectro da difração de raio X do Ferro carbono FeC. ....	40
Figura 17: Teste de adsorção do corante preto reativo 5. Condições experimentais: Solução do corante a 50 mg.L <sup>-1</sup> , pH 7,0, massa de escória 1,0g. ....	41

Figura 18: Monitoramento espectroscópico da degradação do corante preto reativo 5. Condições experimentais: Solução do corante a $50\text{mg.L}^{-1}$ , pH 3,0, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ $100\text{mg.L}^{-1}$ , massa do material 0,620g. ....	44
Figura 19: Relação entre ferro lixiviado e a degradação do corante preto reativo 5. Condições experimentais: Solução do corante a $50\text{mg.L}^{-1}$ , pH 3,0, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ $100\text{mg.L}^{-1}$ , massa do material 0,620g. ....	47

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Condições experimentais aplicadas no planejamento fatorial.....	42
Tabela 2- Planejamento fatorial obtido pelas condições descritas. ....	42
Tabela 3- Triplicata do ponto médio para calculo do desvio padrão.....	43
Tabela 4-Efeitos dos fatores principais e das interações para o planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> .....	43
Tabela 5 - % de degradação grupo cromóforo, % de degradação de aromáticos, e índice de ferro lixiviado. ....	46

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<i>POAs</i>	Processos Oxidativos Avançados
<i>UV</i>	Ultravioleta
<i>UV-Vis</i>	Ultravioleta-visível
<i>IR</i>	Infravermelho
<i>MEV</i>	Microscopia eletrônica de varredura
<i>FEG</i>	Field emission gun (Canhão de emissão de campo)
<i>CO<sub>2</sub></i>	Dióxido de carbono
<i>H<sub>2</sub>O</i>	Água
<i>CH<sub>4</sub></i>	Metano
<i>O<sub>3</sub></i>	Ozônio
<i>O<sub>2</sub></i>	Oxigênio
<i>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	Peróxido de Hidrogênio
<i>·OH</i>	Radical Hidroxila
<i>e<sup>-</sup></i>	Elétron
<i>%</i>	Porcentagem
<i>W</i>	Watts
<i>mg</i>	Miligramas
<i>L</i>	Litro
<i>mL</i>	Mililitro
<i>ppm</i>	mg.L <sup>-1</sup>
<i>g</i>	Gramas
<i>°C</i>	Grau Celsius

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	OBJETIVOS.....	17
2.2	OBJETIVO GERAL.....	17
2.3	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	17
3	REVISAO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1.	PROBLEMATICA GERADA PELOS EFLUENTES TEXTEIS .....	18
3.2.	CLASSIFICAÇÃO DOS CORANTES.....	19
3.2.1	Corantes reativos .....	19
3.2.2	Corantes diretos .....	20
3.2.3	Corantes azoicos .....	20
3.2.4	Corantes ácidos.....	21
3.3.	ASPECTOS TOXICOLÓGICOS.....	21
3.4.	REACÃO DE FENTON.....	24
3.5.	O PROCESSO FOTO-FENTON .....	26
3.5.1	Processo ferro imobilizado .....	28
3.6.	ESCÓRIA.....	28
3.7.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....	29
3.8.	DIFRAÇÃO ELETRÔNICA DE VARREDURA .....	29
3.9.	COMPLEXOS DE Fe(II) E ORTOFENANTROLINA .....	30
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	31
4.1.	MATERIAL - ESCÓRIA DE FUNDIÇÃO DE AÇO .....	31
4.2.	ESCOLHA DA AMOSTRA .....	31
4.2.1.	Condições preliminares de degradação – reator fotoquímico .....	31
4.3.	ADSORÇÃO .....	32
4.4.	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL .....	32
4.5.	ESTUDO DE DEGRADAÇÃO DA AMOSTRA.....	33
4.6.	LIXIVIAÇÃO DO FERRO .....	34
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	35
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL .....	35
5.1.1	Microscopia eletrônica de varredura .....	35
5.1.2	Caracterização do material DRX.....	38

5.2	TESTE DE ADSORÇÃO.....	40
5.3	PLANEJAMENTO FATORIAL.....	41
5.3.1	Calculo dos principais efeitos.....	43
5.4	TRATAMENTO FOTOQUÍMICO.....	44
6	CONCLUSÃO.....	48
	REFERENCIAS .....	49
	ANEXOS.....	53

## 1 INTRODUÇÃO

Os corantes acompanham a história da evolução do homem desde os primórdios de sua existência. Desde civilizações mais antigas ou mesmo os primatas o homem tem demonstrado de várias formas suas mais diversas intenções utilizando os corantes, fato esse que pode ser comprovado pelo passar dos tempos a partir da análise de pinturas rupestres no interior das cavernas. (FERREIRA; ROCHA; SILVA, 2014)

A utilização dos corantes nos dias atuais apresenta as mais diversificadas aplicações gerando também grandes quantidades de resíduos. Com a globalização e o aumento da concorrência entre as indústrias, há cada vez mais a necessidade de produtos com alta qualidade e também que as empresas cumpram normas ambientais. Um bom exemplo são as normas ISO 9000 que está ligada a gestão de qualidade dos produtos e ISO 14000 relacionada a gestão ambiental. São conhecidas como "normas genéricas de sistemas de gestão". Levando em consideração que as normas ISO 9000 e ISO 14000 são implementadas por mais de 800.000 organizações em mais de 150 países. (MACEDO et al., 2014)

Os corantes da indústria têxtil são produzidos com propósito de serem resistentes ao ataque de vários agentes como sabões, detergentes, radiação e microorganismos, conferindo aos tecidos um aspecto melhor durante um maior período de tempo. Por outro lado isso acaba criando um grande agravante no tratamento dos efluentes das indústrias têxteis. Pois essa grande estabilidade conferida aos corantes em função de sua estrutura complexa de origem sintética, dificulta o tratamento por meio de métodos convencionais. (CERQUEIRA, 2006).

A indústria têxtil tem um alto volume de efluentes produzidos, que tem coloração forte (corantes) que deixam a água turva dificultando a entrada de luz e além do mais muitas das substâncias que compõem os corantes são de elevado potencial mutagênico e carcinogênico como as substâncias do grupo azo. (ZANONI; CARNEIRO, 2001)

Surge então como necessidade ambiental o desenvolvimento de técnicas eficientes de tratamento de efluentes, em questão o da indústria têxtil, visando maximizar a eficiência do processo assim como reduzir custos o método Foto-Fenton tem se apresentado como uma das melhores formas de tratamento dos efluentes de vários tipos de indústria, pois além de ser um processo eficiente e rápido, não há a necessidade de grandes demandas energéticas, porque a luz solar pode ser utilizada como ativadora do processo. (NOGUEIRA et al, 2007)

O processo acima mencionado é catalisado por íons  $Fe^{3+}$  e considerando que este íon é hidrolisado formando hidróxidos insolúveis, o pH do meio reacional tem papel fundamental.



Diversos trabalhos evidenciaram que uma estreita faixa de pH, entre 2,5 e 3,0, proporciona uma máxima eficiência de degradação. Esta faixa limitada é decorrência da precipitação de Fe(III) em valores de pH acima de 3, diminuindo drasticamente sua interação com o peróxido de hidrogênio, e conseqüentemente a produção de radical hidroxila. (NOGUEIRA et al, 2007)

Sendo o valor do pH de trabalho a principal limitação do processo, pois além da necessidade de ajuste do pH para máxima eficiência do tratamento, uma vez que a maioria dos efluentes têxteis são básicos, há também a necessidade de neutralização após tratamento antes do descarte em corpos d'água. ( NOGUEIRA et al, 2007)

Para superar essa limitação, estratégias como a imobilização de ferro em formas suportadas vem sendo estudadas. A relevância da imobilização do catalisador está na tentativa de minimizar a problemática do pH e assim trabalhar em valores de pH mais neutros, além disso apresenta vantagens, como a reutilização do ferro, dispensando procedimentos de remoção de ferro que se fazem necessárias considerando que os limites de 15 mg.L<sup>-1</sup> deste metal impostos para descarte de efluentes tratados. (RIBEIRO, 2011)

A escória é um rejeito da redução do minério de ferro, originado da mistura de minério de ferro, carvão, coque, ar e calcário nos altos-fornos, na fabricação do aço. Trata-se basicamente de óxidos e outras impurezas, para cada tonelada de aço produzido obtêm-se 150 kg de escória. A composição da escória primária é a seguinte: SiO<sub>2</sub> 25,6%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8,5%, CaO 27,9%, MgO 3,2%, FeO 25,4% MnO 8,88% (MACHADO et al), portanto, a alta concentração de ferro torna o material atrativo para aplicação em sistemas foto-Fenton.

Este trabalho tem como objetivo aproveitar um rejeito da indústria do aço, como material contendo íons férricos imobilizados para a degradação de corantes reativos através do processo foto-Fenton.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.2 OBJETIVO GERAL**

- Aplicar resíduo da indústria de aço na degradação de corantes reativos.

### **2.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Preparar o resíduo recebido para aplicação em sistemas de fotodegradação;
- Caracterizar os materiais obtidos;
- Aplicar o material e os procedimentos de maior eficiência nos estudos de degradação de corantes reativos.

### 3 REVISAO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. PROBLEMATICA GERADA PELOS EFLUENTES TEXTTEIS

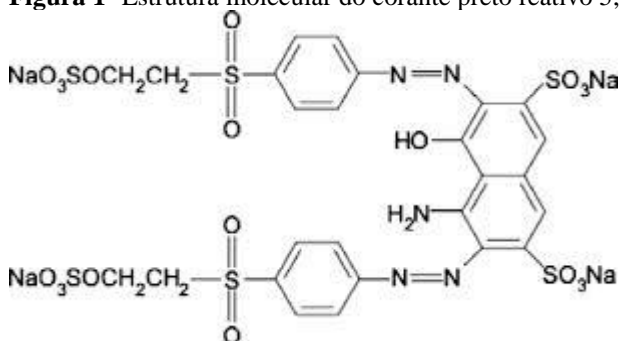
Os efluentes têxteis são formados pelas moléculas de corantes que não fixam na fibra no processo de tingimento. Gerando efluentes caracterizados por uma coloração forte. (KUNZ et al, 2001).

Segundo Zanoni (2001) ao diminuir a transparência da água e impedir a penetração da radiação solar, esses rejeitos coloridos diminuem a atividade fotossintética e provocam distúrbios na solubilidade dos gases, causando danos nas guelras e brânquias dos organismos aquáticos, além de perturbar seus locais de desova e refúgio. Esses compostos podem permanecer por cerca de 50 anos em ambientes aquáticos, pondo em risco a estabilidade desses ecossistemas e a vida em seu entorno. Os produtos da degradação de grande parte dos corantes nesses ambientes e no homem podem ser ainda mais nocivos que os próprios pigmentos.

A presença de corantes no efluente é extremamente indesejável mesmo em baixas concentrações. Devido a maioria dos corantes serem formados por estrutura complexa e de origem sintética, apresentam resistência a exposição da luz, água, agentes biológicos e a muitos produtos químicos. (CERQUEIRA, 2006).

Na Figura 1 é possível observar a estrutura molecular de um corante azóico.

**Figura 1-** Estrutura molecular do corante preto reativo 5, um corante têxtil azóico.



**Fonte:** CATANHO, Marciana; MALPASS, Geoffroy Roger Pointer; MOTHEO, Artur de Jesus. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. *Química Nova*, [s.l.], v. 29, n. 5, p.983-989, 2006. FapUNIFESP (SciELO). DOI: 10.1590/s0100-40422006000500018.

A presença de corantes mesmo que baixa afeta as águas de rios e lagos e corpos aquáticos não só de maneira estética, mas afeta também a fauna e a flora, a solubilização dos

gases nas águas devido principalmente a redução da transparência da água. Devido à legislação vigente é necessária a remoção e ou a descoloração de corantes das águas residuais da indústria têxtil. (PASCHOAL; FILHO, 2005 apud. FLECK 2011).

A remoção de corantes de efluentes industriais é uma tarefa difícil, porque, geralmente eles são estáveis e de difícil degradação. A maior preocupação com relação aos efluentes têxteis está associada à ampla utilização de corantes sintéticos da família dos azocorantes, os quais possuem caráter carcinogênico e mutagênico, além de elevada resistência à degradação natural (DEL MONEGO, 2007). A degradação biológica de compostos orgânicos oriundos de corantes é inferior a 10%, portanto é necessário a implantação de tecnologias fisioquímicas mais eficientes tais como processos avançados oxidativos (PAOs). (CHIOU et al., 2006)

Em geral as características dos efluentes são de difícil tratamento por meios convencionais como os processos biológicos aeróbicos e anaeróbicos que mostram alguns inconvenientes crônicos, representados pela produção de lodo excessivo, baixa capacidade de remoção de cor, e extrema dependência da composição do resíduo, eles são universalmente usado em rotinas de remediação. As dificuldades são significativamente reforçadas por causa de sua baixa biodegradabilidade. Infelizmente, uma grande parte dos processos complementares não são eficientes.

### 3.2. CLASSIFICAÇÃO DOS CORANTES

Corantes são moléculas orgânicas com a função de conferir cor à fibra, em condições físico-químicas pré determinadas. A classificação dos corantes pode ser feita de acordo com a forma que ele se liga a fibra ou de acordo com a sua estrutura química. (CERQUEIRA, 2006).

Três etapas são consideradas fundamentais; montagem, fixação e o tratamento final. Entretanto a segunda etapa envolve uma lavagem para retirar o excesso de corante não fixado a fibra ou hidrolisado. (GUARATINI; ZANONI, 2000)

#### 3.2.1 Corantes reativos

São classificados como corantes reativos os corantes que possuem um grupo eletrofílico (reativo) que são capazes de formar ligações covalentes com os grupos hidroxila das fibras de celulose e com grupos amino das poliamidas. (GUARATINI; ZANONI, 2000)

Este grupo de corantes apresenta como característica uma alta solubilidade em água e o estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra, cuja ligação confere

maior estabilidade na cor do tecido tingido, quando comparado a outros tipos de corante em que o processo de coloração se opera através de ligações de maior intensidade (CERQUEIRA, 2006).

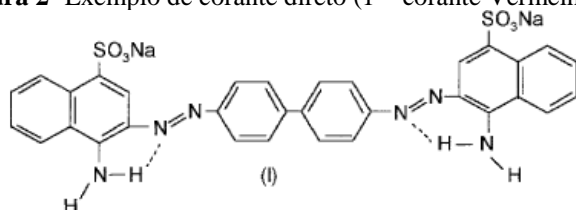
Dentre os vários tipos de corantes reativos, os principais contêm a função azo e antroquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos. Neste tipo de corante, a reação química que ocorre é a reação de substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose. (GUARANTINI, 2000)

### 3.2.2 Corantes diretos

Os corantes diretos são caracterizados por serem compostos solúveis em água e tingem fibras de celulose através de interação de Van der Waals. O uso de eletrólitos faz com que a afinidade do corante seja aumentada, pela planaridade na configuração da molécula do corante ou a dupla-ligação conjugada que aumenta a adsorção do corante sobre a fibra. A presença de mais de um grupo azo é característica desta classe de corantes.

A Figura 2 apresenta um exemplo da estrutura de um corante direto, contendo grupos diazo como grupos cromóforos (GUARATINI e ZANONI, 2000).

**Figura 2-** Exemplo de corante direto (1 – corante Vermelho Congo) contendo grupos diazo como cromóforos.



**Fonte:** GUARATINI, Cláudia C. I.; ZANONI, Maria Valnice B. **Corantes têxteis.** Quím. Nova, [s.l.], v. 23, n. 1, p.71-78, 2000. FapUNIFESP (SciELO). DOI: 10.1590/s0100-40422000000100013.

Esta classe de corantes apresenta como vantagem um alto grau de exaustão durante a aplicação e conseqüentemente diminuição da taxa de corantes nas águas de descarte (GUARATINI e ZANONI, 2000).

### 3.2.3 Corantes azoicos

Segundo Zanoni, (2001), corantes Azóicos, são compostos coloridos, insolúveis em água, que são sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Nesse processo a fibra é impregnada com um composto solúvel em água, conhecido como agente de acoplamento (e.g. naftol) que apresenta alta afinidade por celulose. A adição de um sal de

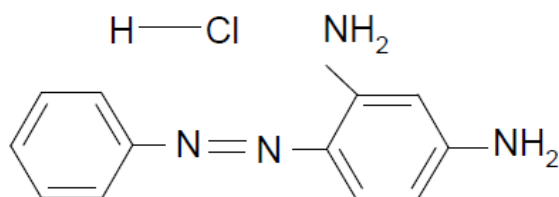
diazônio ( $\text{RN}^{2+}$ ) provoca uma reação com o agente de acoplamento já fixado na fibra e produz um corante insolúvel em água.

O fato de usar um sistema de produção do corante diretamente sobre a fibra, através da combinação de um corante precursor sem grupos sulfônicos e a formação de um composto solúvel, permite um método de tingimento de fibras celulósicas (especificamente alongadas) com alto padrão de fixação e alta resistência contra luz e umidade. (ZANONI, 2001)

Possui o grupo  $-\text{N}=\text{N}-$  (grupo azo). A reação do ácido nitroso (HONO) com uma anilina  $\text{Ar-NH}$  (Figura 3) é um exemplo desse tipo de corante origina o  $\text{Ar-N}=\text{N}^+$  (íon diazônio), que rapidamente reage com outras anilinas ou fenóis originando a formação de compostos azóicos (ARAÚJO, 2005. apud. DEL MONEGO 2007).

A Figura 3 apresenta a estrutura molecular de um corante azóico: a crisoidina.

**Figura 3-** Corante azóico (crisoidina)



**Fonte:** ARAÚJO, MARIA E.M. **Corantes naturais para Têxteis- Da antiguidade aos tempos modernos**, Texto de apoio, 2005. Disponível em <https://tramasdocafecomleite.files.wordpress.com/2009/06/corantes-naturais-e-texteis2.pdf>

### 3.2.4 Corantes ácidos

Os corantes ácidos são corantes aniônicos com a presença de um a três grupos sulfônicos. Faz ligação de troca iônica com a fibra através dos elétrons dos grupos amino e carboxilato das fibras proteicas. São caracterizados por substâncias com estrutura química baseada em compostos azos, antraquinona, triarilmetano, azinas, xanteno, ketonimina, nitro e nitroso, que fornece uma ampla faixa de coloração e grau de fixação (DEL MONEGO, 2007).

Em geral, são corantes solúveis em água, com grande importância em fibras proteicas e poliamida sintética (SOUZA,2011).

## 3.3. ASPECTOS TOXICOLÓGICOS

A forma e o tempo de exposição aos corantes sintéticos estão diretamente ligados aos riscos toxicológicos. Como ingestão oral, contato com a pele e/ou sensibilização das vias

respiratórias. Apenas poucos corantes apresentam toxicidade aguda, com ( $DL_{50} < 5\text{g/kg}$ ) e são encontrados particularmente nos corantes bis-azo e catiônicos. Estudos mostram que os corantes azo solúveis em água, quando a contaminação é de forma oral são metabolizados na microflora intestinal e excretados mais rapidamente do que os compostos menos solúveis. (GUARATINI; ZANONI, 2000).

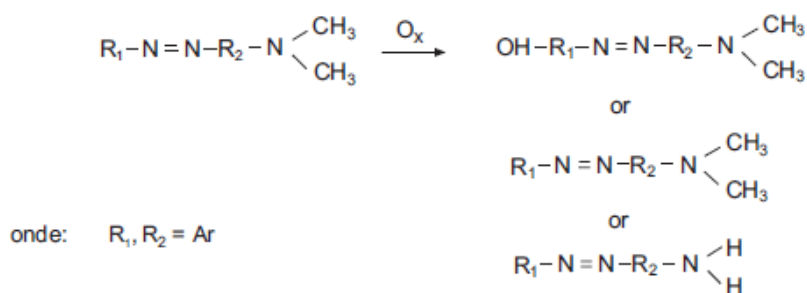
Por outro lado, os corantes insolúveis em água podem ser metabolizados no fígado, formando outras substâncias solúveis em água que podem ser transportados para o intestino e sujeitos a reduções por bactérias do intestino. Assim dificultando a identificação e o potencial de bioacumulação do corante e de seus metabolitos no organismo. Entretanto, a contaminação crônica destes tipos de corantes e intermediários levam em consideração suas propriedades carcinogênicas e mutagênicas (CLARKE, HUNGER apud GUARATINI; ZANONI, 2000). O grupo de corantes que tem atraído maior atenção dos cientistas neste sentido tem sido o grupo de corantes contendo a função azo-aromático como grupo cromóforo, e que conseqüentemente representam a maior parte dos corantes produzidos. A transformação metabólica destes corantes pode ser responsável pela formação de amins, benzidinas e outros intermediários com potencialidade carcinogênica. Foram catalogados mais de 3000 azo corantes comerciais como cancerígenos, e estes não estão mais sendo produzidos por muitos fabricantes. (GUARATINI; ZANONI, 2000 apud MATTAR; BELISÁRIO; COSTA, 2012)

Adicionalmente, corantes com estruturas químicas contendo grupos amino-; aquilamino, ou acetilamino, porém, sem nenhum grupo sulfonado são propensos à ação de um metabolismo oxidativo (Hunger, 1994). O processo poderia envolver reações de hidroxilação (Figura 4) ou possível formação de íon nitrenium ( $-NH^+$ ) (Figura 5), o qual pode apresentar potencialidade mutagênica ou carcinogênica devido a interações com grupos nucleofílicos do DNA.

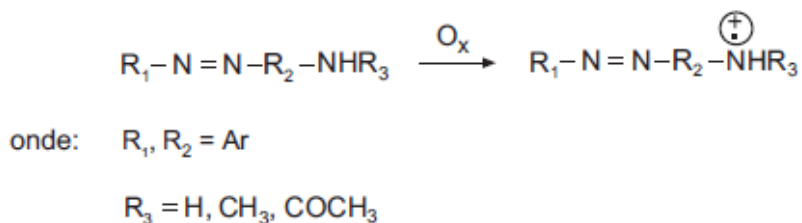
A Figura 4 apresenta uma representação esquemática das reações de hidroxilação envolvidas no processo de oxidação metabólicas de corantes azo.

O esquema da figura 4 representa a oxidação metabólica de corantes azo via Esterilização (glucuronato ou sulfonato P-540)

**Figura 4:** apresenta a possível formação de íon nitrenium (- NH<sup>+</sup>) no processo de oxidação metabólica de corantes Azoigura 4 apresenta a possível formação de íon nitrenium (- NH<sup>+</sup>) no processo de oxidação metabólica de corantes Azo.



**Figura 5:** Representação esquemática do processo de oxidação metabólica de corantes Azo via Esterilização (glucuronato ou sulfonato)



**Fonte:** GUARATINI, Cláudia C. I.; ZANONI, Maria Valnice B. **Corantes têxteis**. Quím. Nova, [s.l.], v. 23, n. 1, p.71-78, 2000. FapUNIFESP (SciELO). DOI: 10.1590/s0100-40422000000100013.

Outro grupo de corantes são aqueles portadores de grupos reativos (corantes reativos) e/ou grupos cromóforos diazo portadores de grupos sulfonados. Embora apresentem alta solubilidade, desta forma a absorção no organismo é menor, é importante lembrar que estes corantes são sintetizados para reagirem eficientemente com substâncias portadoras de grupos amina e hidroxila, presentes nas fibras naturais, porém presentes em todos os organismos vivos constituídos de proteínas, enzimas, entre outras (VENKATARAMAN, 1970 apud GUARATINI; ZANONI, 2000). Também vale ressaltar que, a exposição destes corantes à pele e/ou ao sistema respiratório também pode ser uma via de contaminação, pela qual se pode absorver estas substâncias e promover sensibilização da pele ou das vias respiratórias (GUARATINI e ZANONI, 2000). Problemas como dermatite devido a resíduos de corantes não totalmente ligado a fibra, colocam em risco consumidores que mantêm contato com o tecido em regiões do corpo sujeitas a transpiração. (HAUSEN, 1993). Um exemplo deste tipo de reação frequentemente encontrada baseia-se nos casos de corantes do tipo disperso em que a partícula encontra-se adsorvida sobre a fibra.



Entretanto, de um modo geral, o nível de risco à população parece ser pequeno quando comparado à ingestão oral destes compostos. A manifestação clínica do estado de alergia respiratória ao corante comumente aparece por sintomas de asma e rinites alérgicas (ESTLANDER, NILSSON 1993). Diversos exemplos de sensibilidade deste tipo têm sido resultado da exposição aos corantes do tipo reativo.

### 3.4. REACÃO DE FENTON

O peróxido de hidrogênio é uma substância química verde, uma vez que deixa gás oxigênio e água como subprodutos. É amplamente usada para branquear papel e celulose e produtos têxteis, na limpeza de circuitos eletrônicos e tratamento de resíduos agrícolas, bem como para desinfecção em aplicações médicas e industriais e como um oxidante em síntese e de águas residuais tratamento. No entanto, o tratamento das águas de esgoto com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é limitada pela sua baixa capacidade de oxidação porque ele só pode atacar compostos reduzidos de enxofre, cianetos e certos compostos orgânicos, tais como aldeídos, ácido fórmico e alguns compostos nitro-orgânico e sulfo-orgânica. Por esta razão, o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é normalmente ativado em efluentes ácidos com íons Fe<sup>2+</sup> como catalisador da reação Fenton reagente para produzir •OH como oxidante forte. (BRILLAS, 2013)

A reação Fenton foi relatada pelo químico inglês Henry John Horstman no ano de 1890. Envolve a oxidação catalítica de ácido tartárico na presença de íons ferrosos e peróxido de hidrogênio. Desde então, as reações de peróxido de hidrogênio na presença de íons ferrosos ficaram conhecidas como reação de Fenton (HOLDING, 2011; NOGUEIRA et al, 2007).

Lin e Gurol (1998) e Kwan e Voelker (2003) consideram que o mecanismo do processo de Fenton heterogêneo envolve uma série de reações complexas na superfície do catalisador produzindo HO• e HO<sub>2</sub>• e reações de radicais como representado nas equações 1,2,3,4. (ARAUJO et al., 2011)

Representação das reações de formação de radicais hidroxila e hidroperoxila em processo de Fenton heterogêneo.

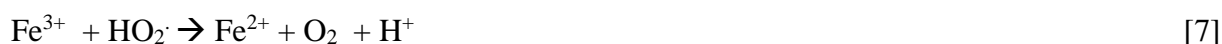
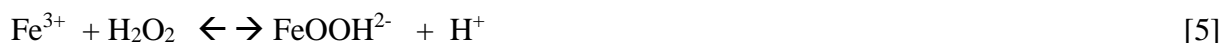




Também como citado por Nogueira et al. (2007) a reação de Fenton onde ocorre a formação do radical hidroxila que está representada na equação 2 . Quando não há mais substrato, o radical hidroxila pode oxidar outro íon Fe(II), como é apresentado nas reações 3 e 4.



Representação esquemática da influência do pH da solução, em que os íons férricos podem decompor cataliticamente o  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{O}_2$ , como é mostrado nas reações 5, 6 e 7.



Conforme a reação a seguir o  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode atuar como sequestrador de radical hidroxila, formando um radical com menor potencial de redução, prejudicando, portanto, o processo de degradação. Esta reação é mostrada na reação 8.

Esquematização da influência do excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no meio reacional.



A reação 8 acontece em meio onde há excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , o qual propicia menor concentração de Fe(II) em relação a Fe(III) (reação 1), sendo que o Fe(III) reage de forma muito mais lenta com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  quando comparado ao Fe(II) (NOGUEIRA et al, 2007).

O processo Fenton geralmente é aplicado em quatro estágios básicos, mostrados a seguir:

1-) Ajuste de pH, cujo ponto ótimo situa-se próximo de 3,0. Para pH mais elevados ocorre a precipitação de hidróxido de Fe(III) e pH mais baixo ocorre a combinação do  $\text{H}^+$  com o  $\cdot\text{OH}$ , formando água, o que, em ambos os casos, diminui a eficiência do processo.

2-) Reação de oxidação, onde é adicionado os reagentes à solução (peróxido de hidrogênio e sal de ferro II);

3-) Neutralização e coagulação, onde se eleva o pH da solução para próximo de 9,0 para precipitar o hidróxido de ferro formado. Nessa etapa há também a possibilidade de metais pesados serem precipitados também;

4-) Pode haver a remoção do precipitado de hidróxido de ferro(III), para posterior tratamento (LANGE et al., 2006)

### 3.5. O PROCESSO FOTO-FENTON

Um dos PAOs mais antigos e mais estudados atualmente é o Reagente Fenton. A reação de Fenton foi descrita pela primeira vez em 1894 por H.J.H. Fenton, quando descobriu que poderia oxidar muitas moléculas usando um catalizador de ferro e peróxido de hidrogênio. Esse processo é caracterizado pela reação entre  $Fe^{2+}$  e  $H_2O_2$  representado na figura 7 reação 1. Reação que gera radicais hidroxilas,  $\bullet OH$ , que possuem alto poder oxidante, capaz de mineralizar uma série de compostos orgânicos. ( NOGUEIRA 2007 apud. RIBEIRO, 2011)

Compostos orgânicos foram oxidados na década de 50 sob a radiação UV, na presença de íons férricos em meio ácido, quando foi postulado que a transferência eletrônica iniciada pela irradiação resultava na geração de  $\bullet OH$ , responsáveis pelas reações de oxidação (BATES 1953 apud NOGUEIRA et al., 2007). A geração de  $\bullet OH$  a partir da fotólise de espécies de Fe(III). Em água atmosférica e em ambientes aquáticos também foram observados processos de oxidação de hidrocarbonetos. Em solução aquosa quando na ausência de outros ligantes, íons férricos existem como aquo-complexos, como por ex.  $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$  em pH 0. (NOGUEIRA 2007 et. al)

A promoção de um elétron de um orbital centrado no campo ligante para um orbital centrado no metal ocorre quando complexos de Fe(III) são irradiados, chamada de transferência de carga ligante metal. Que resulta na redução de Fe(III) a Fe(II) e oxidação do ligante (reação 9), formando radical hidroxila (LANGFORD 1975 apud SOUZA 2011):



A irradiação UV gera  $Fe^{2+}$  que na presença de peróxido de hidrogênio reage com este dando sequência a reação de Fenton. Assim formando um sistema cíclico o  $Fe^{2+}$  é regenerado. A utilização de  $Fe^{2+/3+}$  na presença de peróxido de hidrogênio sob irradiação é chamada de reação foto-Fenton. O aumento da velocidade de degradação de moléculas

orgânicas sob a irradiação de luz UV foi estudado primeiramente por Pignatello, 2006. Que observou a influência da radiação UV na reação de Fenton.

O  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  apresenta faixa de absorção entre os comprimentos de onda de 300 nm, estendendo-se até aproximadamente 400 nm, assim podendo ser utilizada a radiação solar na reação foto-Fenton. (LANGFORD, SAFARZADEH-AMIRI E PIGNATELLO 2006). Kim & Vogelpohl (1998) descobriu que, com irradiação UV, o processo de foto-Fenton era pelo menos 30% mais eficiente na presença de oxalato. Claramente, a sensibilidade do processo de foto-catalisado por Fenton para ferrioxalato tanto UV e luz visível torna particularmente atraente para aplicações em que o sol está utilizado como a fonte de radiação.

No sistema foto-Fenton as reações fotoquímicas que podem ocorrer dependem do espectro da radiação emitida e do comprimento de absorção das substâncias presentes. A fotólise de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , que gera dois radicais hidroxila (*Equação 8*), pode ocorrer simultaneamente ao processo foto-Fenton. No entanto, sua baixa absorvidade ( $18,7 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  em 254 nm) faz com que tenha uma pouca participação no processo foto-Fenton, principalmente considerando a absorção de luz pelos compostos orgânicos e pelo ferro como representado na reação 10. (NOGUEIRA, 2007).



A maneira que os íons  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  se apresentam no meio apresentam uma forte dependência do pH, podendo formar hidróxidos insolúveis, o que conseqüentemente afeta a eficiência do processo de degradação dos compostos orgânicos. O valor do pH tem influência direta na eficiência de degradação de compostos orgânicos foi avaliada em diversos trabalhos sendo observado que uma estreita faixa de pH, entre 2,5 e 3,0, proporciona uma máxima eficiência de degradação (NOGUEIRA, 2007). Esta faixa limitada por decorrência da precipitação de  $\text{Fe}(\text{III})$  em valores de pH acima de 3, diminuindo sua interação com peróxido de hidrogênio e, conseqüentemente, a produção de  $\bullet\text{OH}$ . Altas concentrações de  $\text{H}^+$  podem sequestrar os radicais hidroxila, isto é em valores de pH abaixo de 2,5 de acordo com a reação 11. (SPINKS 1990, apud NOGUEIRA 2007):



Os íons  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  apresentam menor absorvidade que os íons  $\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$  e  $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$  o que limita a absorção da irradiação. A concentração dos íons depende desta estreita faixa de pH para máxima eficiência do tratamento, além da necessidade de neutralização após tratamento antes do descarte em corpos d'água. Para compensar esse deficiência busca-se a utilização do processo Fenton ou foto-Fenton heterogêneo com o ferro imobilizado em membranas ou outros suportes, como a reutilização do ferro, dispensando procedimentos de remoção de ferro que se fazem necessários considerando os limites de  $15 \text{ mg.L}^{-1}$  deste metal impostos para o descarte de efluentes tratados. (NOGUEIRA et. al 2007)

### 3.5.1 Processo ferro imobilizado

Para compensar a lixiviação de ferro para o meio e poder estabilizar o ferro em uma faixa de pH mais ampla na degradação de contaminantes, a utilização de complexos orgânicos, tem sido destacada como vantajoso por diversos autores. (NOGUEIRA et al., 2007)

O sistema foto-Fenton apresenta uma desvantagem. Para manter a eficiência é necessário trabalhar em pH ácido  $\text{pH} < 3$ , com objetivo de evitar a formação de óxidos férricos hidratados, os quais precipitariam no sistema. Este inconveniente pode ser contornado utilizando íons ferrosos imobilizados. (SOUZA; PERALTA-ZAMORA; ZAWADZKI, 2008)

## 3.6. ESCÓRIA

Segundo a (NBR 5019/82) a escória é um produto líquido ou pastoso, produzido durante operações pirometalúrgicas, tornando-se sólido à temperatura ambiente. Em média para cada tonelada de aço bruto produzido há a formação de 150 kg de escória. Por exemplo a quantidade de aço gerado no Brasil entre os meses de junho de 2005 a junho de 2006 foi 7,051 milhões de toneladas, estima-se que o Brasil gerou neste período cerca de 1,057 milhão de toneladas de escória de aciaria. Existem estudos para a aplicação de toda essa escória gerada em várias áreas como agregado em misturas asfálticas em rodovias, material alternativo na construção civil, adição em massa cerâmica para piso fabricação de telhas, fabricação de materiais vitrocerâmicos, obtenção de fases vitrocerâmicas do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  agregado na produção de concreto, corretivo do solo no cultivo da alface, fabricação de nanovitrocêramica estabilização e aumento da resistência dos solos matéria prima para produção de cimentos. (MARTINS et al, 2006)

A escória era descartada, porém agora ela é um subproduto que pode ser aplicado em aterros na sua forma bruta ou na forma granulada pode ser aplicada na fabricação de cimento. A composição da escória primária é a seguinte: SiO<sub>2</sub> 25,6%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8,5%, CaO 27,9%, MgO 3,2% ,FeO 25,4% MnO 8,88% (MACHADO et al.,)

### 3.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica microestrutural muito versátil disponível hoje. Na MEV as imagens referem-se aos elétrons secundários e elétrons retroespalhados, permitindo a definição qualitativa ou quantitativa dos elementos químicos presentes em um microvolume. Informações que são obtidas pela diversidade de interações que ocorrem quando uma amostra é atingida por um feixe de elétrons. As informações obtidas são referentes á composição, cristalografia, topografia, campos magnéticos e potencial elétrico, dentre outras.

O espalhamento dos elétrons pode ser dividido em duas classes: Espalhamento elástico, afeta a trajetória mas não há alteração da energia cinética dos elétrons, responsável pelo fenômeno de elétrons retroespalhados que demonstra uma ligeira relação entre o número atômico e a energia dos elétrons e Espalhamento não elástico, são diferentes interações em que há perda da energia cinética dos elétrons emitidos para os elétrons da amostra. Proporcionando a geração de elétrons secundários, elétrons Auger, raios X e catodoluminescência. (GOLDSTEIN, J.I. ET AL 1992)

### 3.8. DIFRAÇÃO ELETRÔNICA DE VARREDURA

A interação do vetor do campo elétrico da radiação X e os elétrons da matéria em interação, resulta no espalhamento dos raios X. Quando os raios X são espalhados pela estrutura cristalina de um sólido, ocorre interferência nos raios espalhados, tanto construtiva quando destrutiva. O resultado é a difração. *Lei de Bragg*

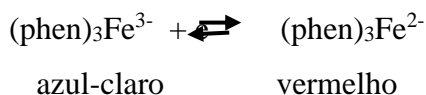
Quando a superfície de um cristal é atingida por um feixe de raios X com um ângulo  $\theta$  parte desta radiação é espalhada nos átomos da superfície. A parte não espalhada atinge camadas mais internas e o fenômeno se repete sucessivamente. O efeito cumulativo deste fenômeno resulta na difração do feixe da mesma maneira que ocorre a refração da luz visível por uma rede de reflexão. Os métodos de difração medem a distância entre planos paralelos

de pontos do reticulado cristalino. Os métodos de difração também medem os ângulos entre os planos do reticulado. Os planos de difração e suas distancias interplanares são características específicas e únicas de cada substância cristalina. Essas informações são comparadas com um banco de dados. De compostos cristalinos catalogados e identificados. (SKOOG 2002)

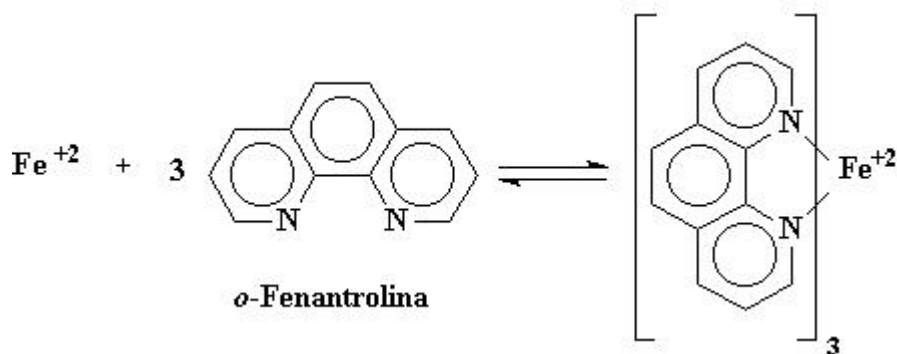
### 3.9. COMPLEXOS DE Fe(II) E ORTOFENANTROLINA

A classe de compostos orgânicos conhecida como 1,10-fenantrolinas, ou ortofenantrolinas, formam complexos estáveis com íons ferro(II) e alguns outros íons. O composto original apresenta dois átomos de nitrogênio que podem formar uma ligação covalente com o íon ferro(II).

Cada três moléculas de ortofenantrolina combinam-se com um íon ferro para formar um complexo conforme figura 6. Esse complexo, que pode ser chamado “ferroína”, é convenientemente formulado como  $(\text{phen})_3\text{Fe}^{2+}$ . O ferro complexado na ferroína sofre uma reação reversível de oxidação-redução que está escrita como: (SKOOG 2006)



**Figura 6:** Esquema representando o processo de complexação do íon  $\text{Fe}^{+2}$  com o-fenantrolina



**Fonte:** SKOOG, D. A.; WEST, D. M. & HOLLER, F. J., **Fundamentos de química analítica**, 8ª ed., Thomson Learning Ltda, 2006. Pág 521

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1. MATERIAL - ESCÓRIA DE FUNDIÇÃO DE AÇO

O material utilizado para degradação de corantes utilizando o processo foto-Fenton foi escória de fundição de aço escória de forno à indução. Esse material trata-se de um resíduo da produção de aço, rico em ferro, cálcio, silício e carbono. Foram analisadas, inicialmente, amostras de material de três fundições: Fersul, Petrycoski e Toneti, localizadas na região de Pato Branco PR.

Esse resíduo de escória é um material escuro, cinzento, sem forma e tamanho regular. Para o preparo do material foi necessária a realização de moagem, a qual foi feita manualmente com o auxílio de uma marreta. Após a moagem foi possível observar fragmentos de várias granulometrias. Para padronizar essa diferença de granulometria na amostra, o material foi passado por peneira vibratória. A peneira separou os grãos em diâmetros de 2,0 mm, 1,0 mm, 0,50 mm, 0,25 mm, 0,125 mm, 0,065 mm e pó de fundo. A granulometria escolhida para o estudo foi de 1,0 mm, pois partículas deste diâmetro já apresentam certa facilidade de separação após o processo de degradação.

### 4.2. ESCOLHA DA AMOSTRA

Testes preliminares de degradação do corante preto reativo 5, via processo foto-Fenton, foram realizados com os materiais das três fundições, indicando qual material tem o maior potencial para a degradação do corante.

#### 4.2.1. Condições preliminares de degradação – reator fotoquímico

O estudo de degradação de corantes reativos foi realizado em um reator fotoquímico convencional, equipado com refrigeração por água. A radiação proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio (125 W), sem o vidro protetor, inserida na solução por meio de um bulbo vidro Pyrex. Nestes ensaios, amostras da solução do corante Preto reativo 5 foram adicionadas a quantidades já otimizadas de  $H_2O_2$ , material contendo íons férricos com ajuste do pH.



As condições preliminares de degradação do corante utilizadas foram: 100 ml de solução de corante 50mg.L<sup>-1</sup>; concentração de peróxido de hidrogênio 100mg.L<sup>-1</sup> e massa da amostra 1g.

Após a verificação do potencial de degradação para os três materiais analisou-se o índice de lixiviação de ferro para o meio reacional para escolha do material com melhores resultados. Assim sendo a escória escolhida foi o resíduo da Empresa Fersul Manufaturados de Ferro Ltda., empresa de fundição de metais não ferrosos (exceto alumínio e cobre) localizada no Estado do Paraná. O tipo de forno utilizado pela empresa é o forno a indução. E a carga de material da empresa varia entre ferro gusa e sucata de ferro, para obter um material de acordo com a exigência do consumidor.

#### 4.3. ADSORÇÃO

A adsorção é um processo no qual uma substância gás, líquido ou sólido, fica presa à superfície de um sólido. A concentração de uma solução pode variar em função de decomposição, volatilização, ou adsorção. Outro fator que pode alterar a concentração de um determinado analito é a contaminação. A adsorção é uma causa comum de contaminação significativa em particulados com áreas superficiais elevadas. ( SKOOG 2006. et al. )

O teste de adsorção foi realizado em triplicata, onde uma solução do corante preto reativo 5 foi preparada na concentração de 50 mg.L<sup>-1</sup>. uma alíquota foi retirada como referência para comparação com a mesma solução após 50 minutos com adição de 1 g de escória, o material contendo íons férricos. Após o intervalo de tempo determinado, foi comparado o espectro de absorção das duas soluções do corante no UV-VIS no comprimento de onda de 597nm, para observação da variação da concentração do corante.

#### 4.4. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

Para a caracterização do material utilizou-se o Microscópio eletrônico de Varredura por efeito de campo (FEG). Equipamento da marca Tescan, modelo Mira 3. Onde foi possível observar a superfície do material e a composição superficial da amostra. Para o ensaio foi utilizado um fragmento de escória de 1 mm de diâmetro.

Para a caracterização da forma cristalina dos compostos existentes na escória utilizou-se difração de raio X com tempo fixo. As difrações foram realizadas em um Difratorômetro

Shimadzu modelo XRD-6000, operando com tubo de cobre a 40 kV e 30 mA, comprimento de onda de 1,5406 Å. Modo de varredura contínua, 2 graus por minuto, com fendas de 1 grau, 1 grau e 0,30 mm. A varredura foi realizada de 3 a 120 graus. Três amostras foram feitas no modo tempo fixo, com fendas de 1 grau, 1 grau e 0,15 mm. Os resultados obtidos foram comparados com as fichas existentes no programa Search-Match.

Para acompanhar a cinética da degradação utilizou-se um espectrofotômetro UV-Vis, Varian 3.000, utilizando cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico.

#### 4.5. ESTUDO DE DEGRADAÇÃO DA AMOSTRA

O monitoramento espectroscópico da degradação dos corantes foi realizado através de espectroscopia no ultravioleta-visível, em um espectrofotômetro UV-Vis, Varian 3.000, utilizando cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico. Como referência foi utilizado água destilada.

A porcentagem de degradação foi calculada mediante a redução da absorbância no comprimento de onda de máxima absorção do corante Preto Reativo 5 (598 nm) cuja estrutura está representada na figura 1.

Alíquotas foram retiradas de 10 em 10 minutos para acompanhamento cinético. Assim, a degradação foi calculada segundo a equação 1.

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

onde:

$a_0$  é a absorbância inicial do corante;

$a_i$  é a absorbância final das amostras em um tempo reacional qualquer.

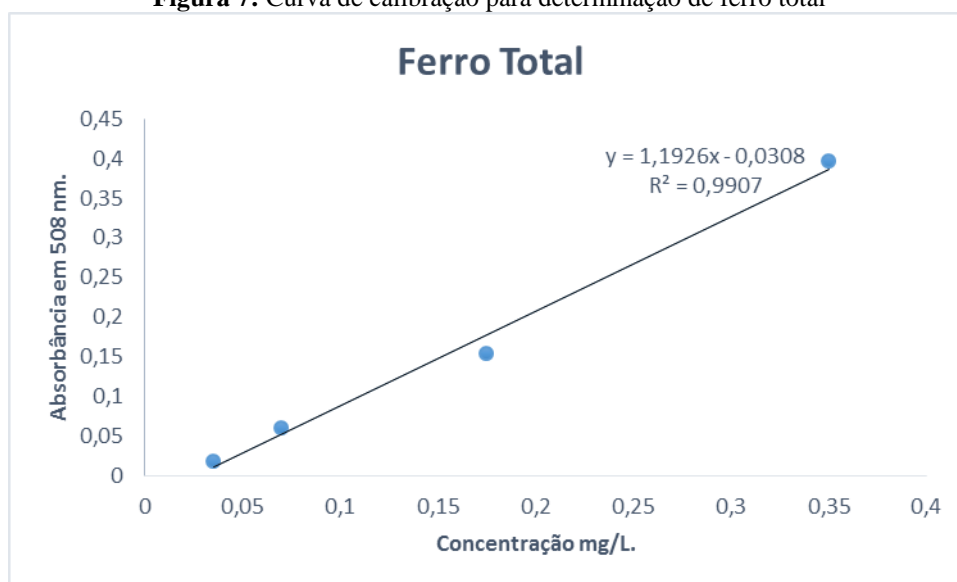
Também foram feitos cálculos para determinar o percentual de degradação dos grupos aromáticos que apresenta comprimento de onda de máxima absorção na faixa dos 325 nm. Seguindo a mesma fórmula de degradação do grupo cromóforo.

#### 4.6. LIXIVIAÇÃO DO FERRO

O ferro lixiviado foi determinado utilizando o método da o-fenantrolina. Este procedimento consiste na redução dos íons férricos para íons ferrosos com hidroquinona e complexação dos íons ferrosos com o-fenantrolina (figura 6). A solução alaranjada obtida está diretamente ligada à concentração de ferro presente na amostra, a qual foi medida na região de  $\lambda = 508\text{nm}$  por espectrofotometria UV-Vis. (SOUZA; PERALTA-ZAMORA; ZAWADZKI, 2008 apud. RIBEIRO, 2011)

A curva de calibração obtida para a determinação de ferro lixiviado está na figura 7.

**Figura 7:** Curva de calibração para determinação de ferro total



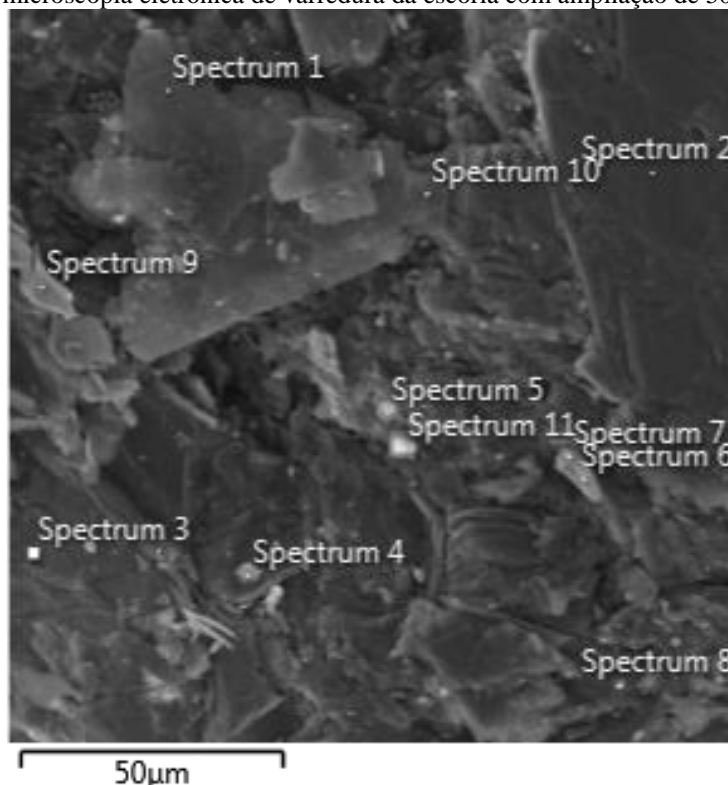
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

#### 5.1.1 Microscopia eletrônica de varredura

O mapeamento dos elementos químicos presentes na escória foi realizada por microscopia eletrônica de varredura com detector de EDS (energia dispersiva de raios X). A leitura foi feita em vários pontos da superfície da amostra, com diferentes características, para verificar a diferença na composição e também foi feita varredura linear longitudinal e transversal da amostra com intuito de abranger maior área possível e se ter maior confiabilidade no resultado. A figura 8 mostra a superfície da escória. A escolha dos pontos de análise foi feita de maneira visual em regiões que apresentavam características diferentes, com a finalidade de verificar se existia a variação da composição na superfície do material.

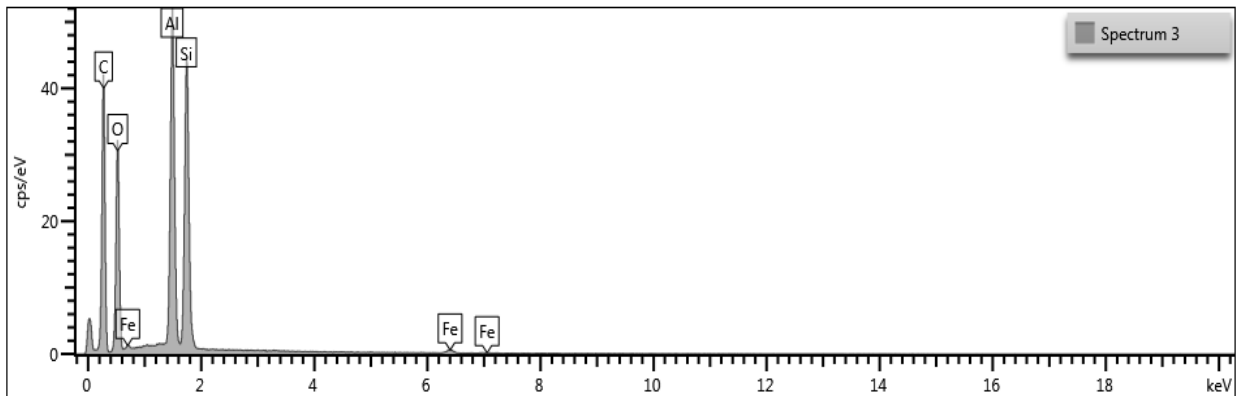
**Figura 8:** Imagem de microscopia eletrônica de varredura da escória com ampliação de 500 vezes.



**Fonte:** O autor.

A figura 9 mostra o percentual de cada elemento químico presente na amostra identificado nos pontos selecionados.

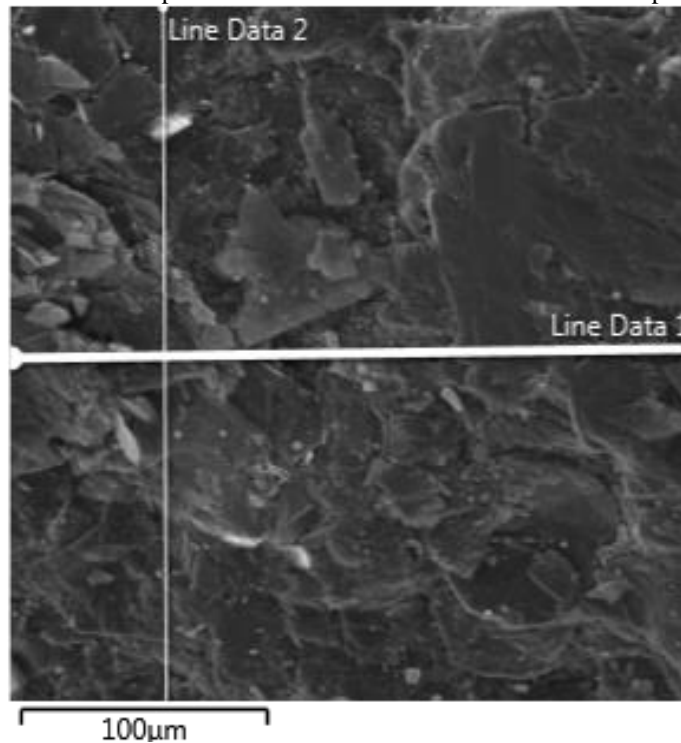
**Figura 9:** Percentual de cada elemento químico identificado no MEV-FEG por pontos.



A figura 9 indica a média percentual de cada elemento identificado. Que foi de 60,74% para o Carbono, 27,31% de Oxigênio, 6,05% de Alumínio e 5,63% de Silício e 0,27% de Ferro.

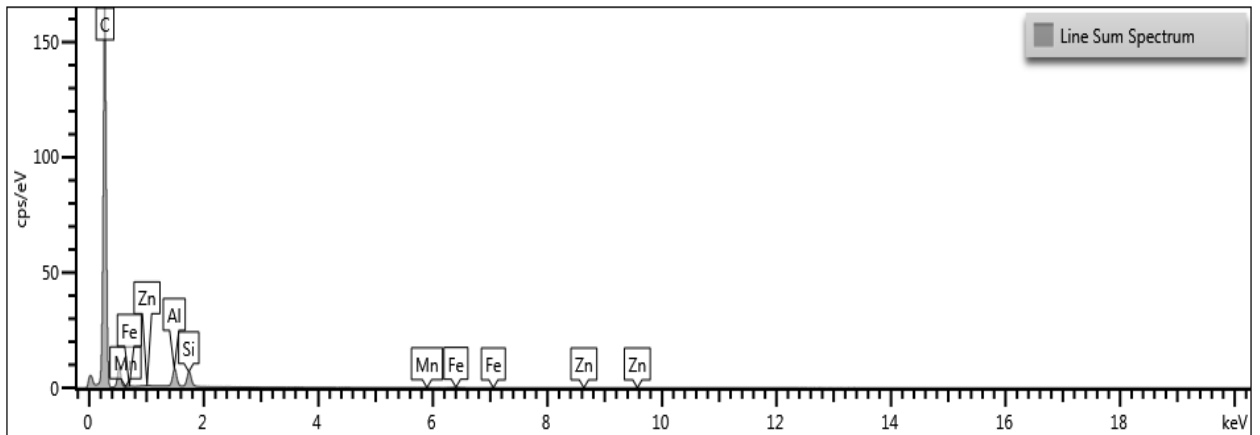
Para aumentar a confiabilidade do resultado foi feito uma varredura logitudinal como representado na figura 10.

**Figura 10:** Imagem de microscopia eletrônica de varredura da escória com ampliação de 1000 vezes



A figura 11 mostra o percentual de cada elemento químico presente na amostra identificado na linha selecionada.

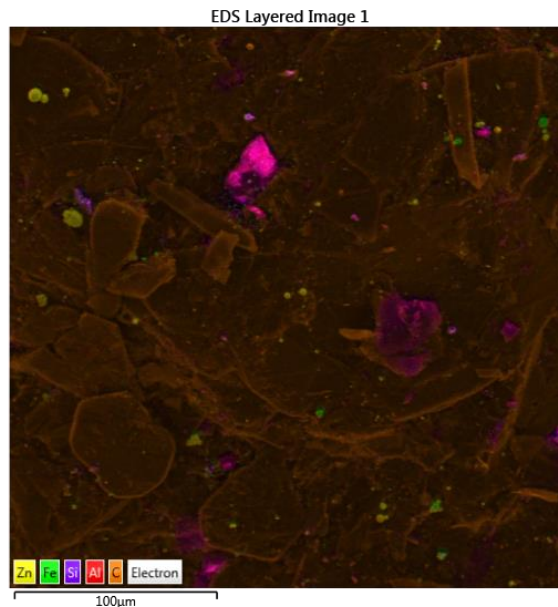
**Figura 11**-Percentual de cada elemento químico identificado no MEV-FEG em uma linha de varredura.



A figura 11, representa o percentual de cada elemento identificado na linha selecionada. O percentual de cada elemento identificado foi de Carbono 98%, Alumínio 0,98%, Silício 0,84%, Manganês 0,01%, Ferro 0,13% e Zinco 0,03%.

A figura 12 representa a distribuição por cores dos elementos identificados a área selecionada.

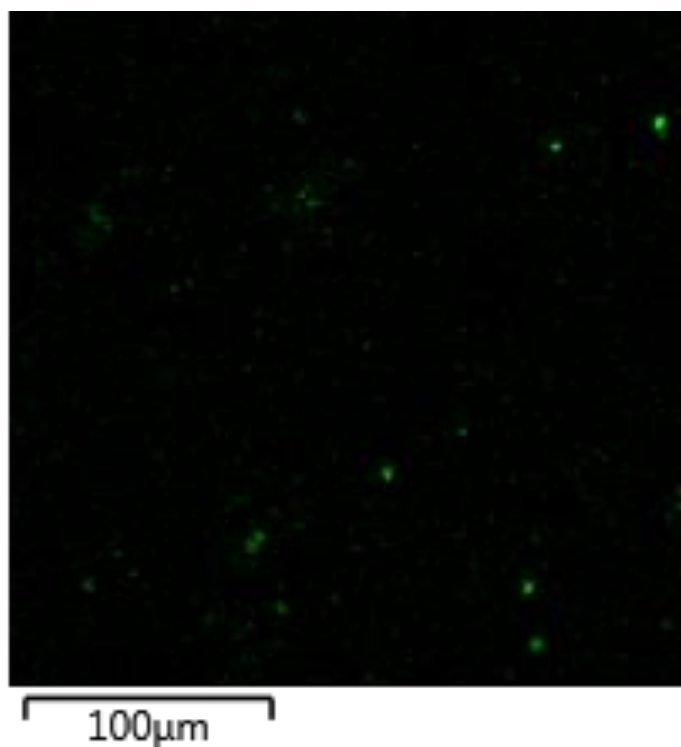
**Figura 12**-Imagem de microscopia eletrônica de varredura com a distribuição dos elementos da escória com diferenciação por cores.



Fonte: O Autor

A figura 13 representa a distribuição dos átomos de ferro identificado na área selecionada.

**Figura 13** - Imagem de microscopia eletrônica de varredura com a distribuição dos átomos de ferro identificados na área selecionada.



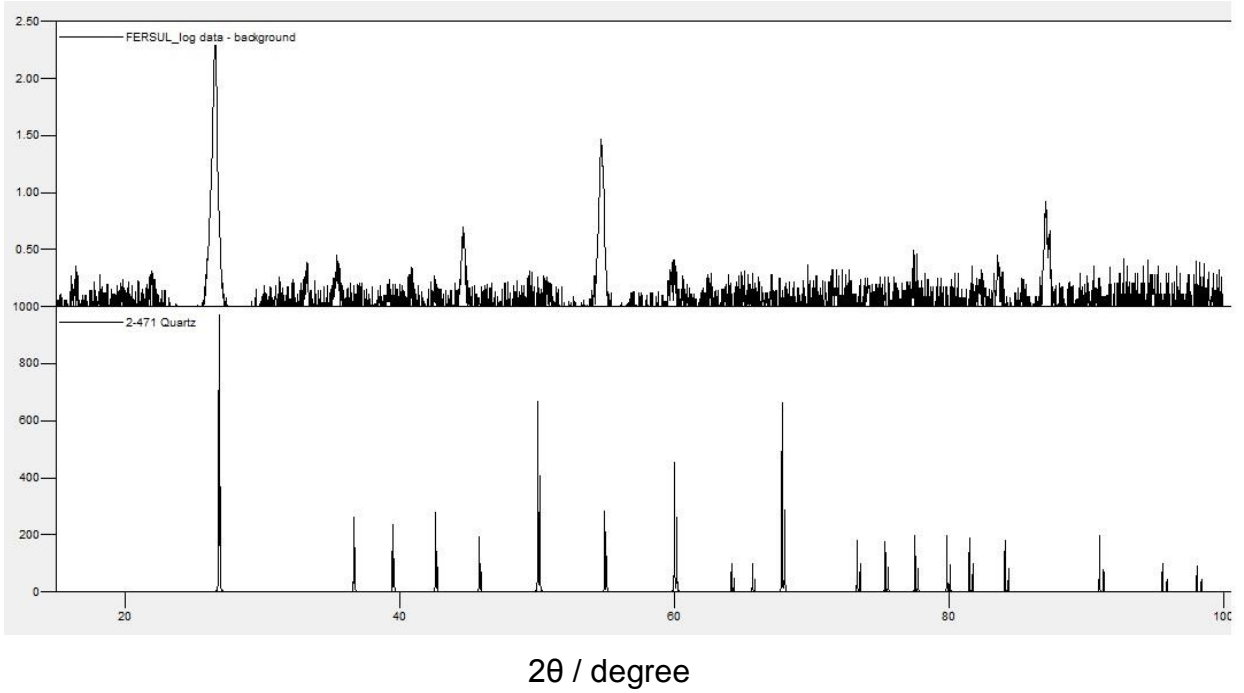
Fonte: O Autor

A figura 13 representa uma imagem de MEV de pequena parte da área superficial da escória de aço. Os pontos verdes representam a distribuição do ferro no material.

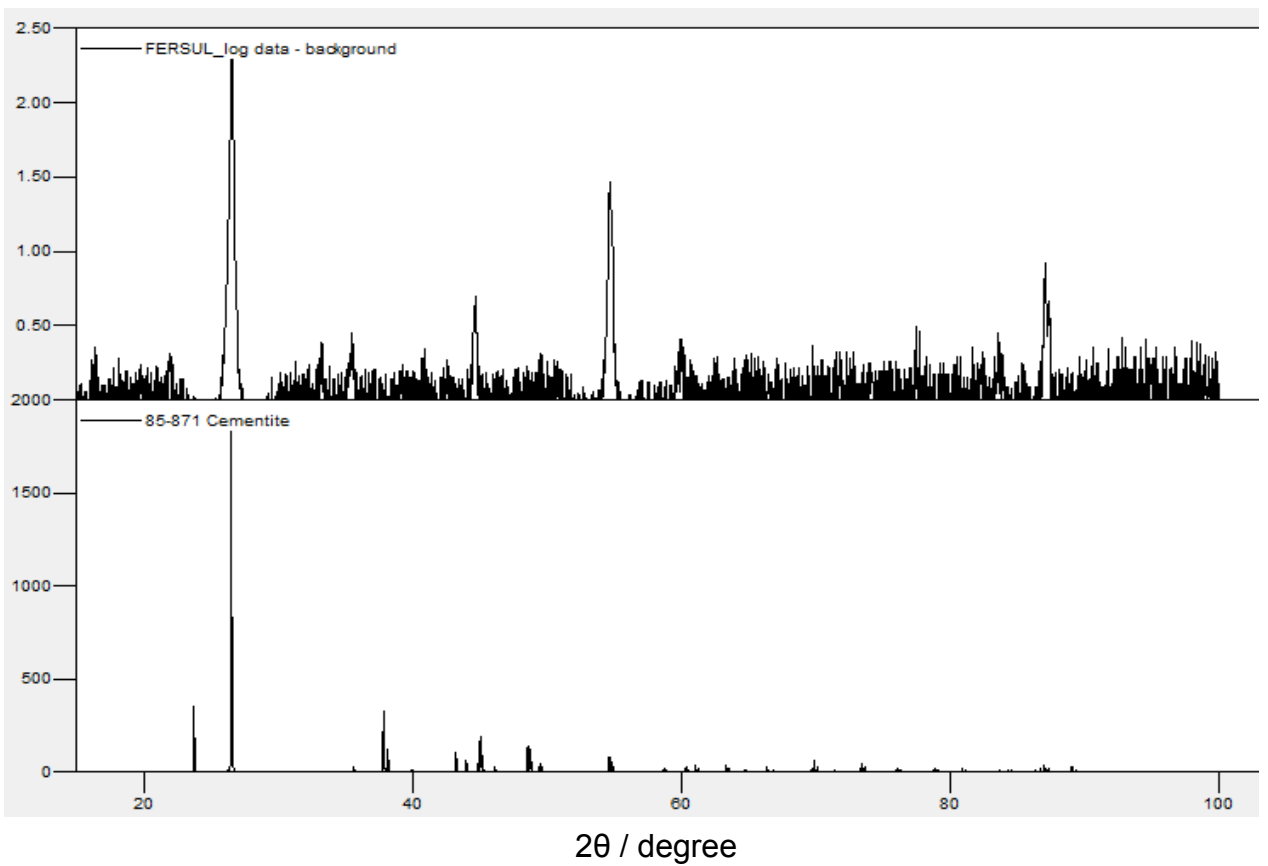
### **5.1.2 Caracterização do material DRX**

Para propor a estrutura do composto que contem ferro na escória a partir da DRX, foi feito um comparativo entre os principais picos das estruturas cristalinas encontradas. Verificou-se picos referentes ao  $\text{SiO}_2$  (Quartzo),  $\text{Fe}_3\text{C}$  (Cementita) e  $\text{FeC}$  (Carbeto de ferro). Representados pelas figuras 14, 15 e 16.

**Figura 14** - Espectro da difração de raio X do material, com espectro da difração de raio X de SiO<sub>2</sub>.

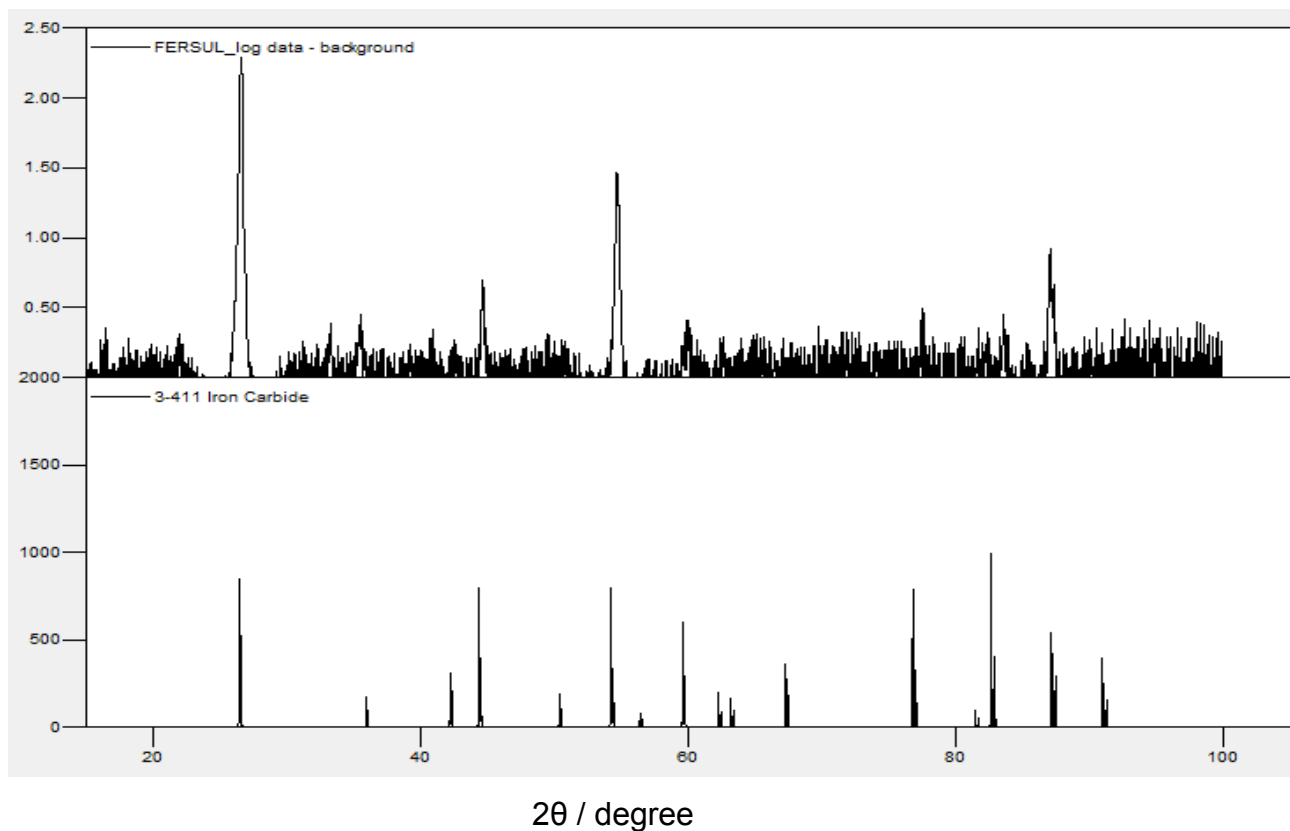


**Figura 15** - Espectro da difração de raio X do material, com espectro da difração de raio X da Cementita Fe<sub>3</sub>C.





**Figura 16** - Espectro da difração de raio X do material, com espectro da difração de raio X do Ferro carbono FeC.

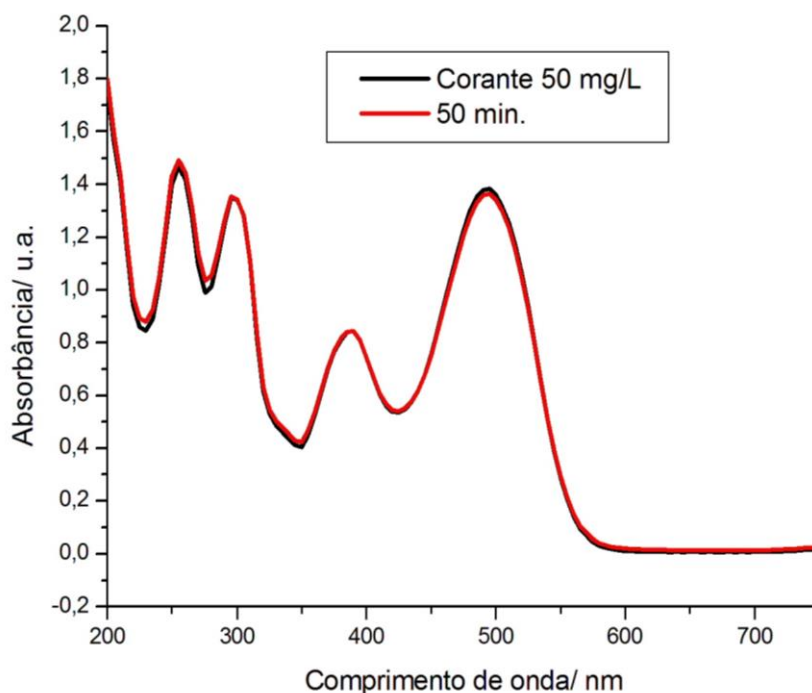


Os difratogramas obtidos do material não apresentaram picos referentes às estruturas cristalinas de possíveis óxidos de ferros que poderiam ter sido formados no processo de preparação do material.

## 5.2 TESTE DE ADSORÇÃO

Inicialmente o material foi submetido a um teste de adsorção superficial, para verificar se existe a adsorção natural do corante reativo na superfície da escória, esse processo pode mascarar os resultados de degradação do corante por processo foto-Fenton. O material foi imerso em uma solução de corante preto reativo 5 de concentração  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  no período de 50 minutos. O acompanhamento da variação da concentração foi monitorado pela absorbância do corante no comprimento de onda de 597 nm. Representado na figura 17.

**Figura 17:** Teste de adsorção do corante preto reativo 5. Condições experimentais: Solução do corante a 50 mg.L<sup>-1</sup>, pH 7,0, massa de escória 1,0g.



Verificou-se que após 50 minutos a absorção do corante preto reativo 5 pela escória é quase nula, portanto, esse processo não deve interferir nos resultados obtidos no estudo de degradação pelo processo foto-Fenton.

### 5.3 PLANEJAMENTO FATORIAL

Para determinar as melhores condições de trabalho e eficiência do processo foto-Fenton foi feito um planejamento fatorial, modificando as principais variáveis do processo: pH, concentração de peróxido de hidrogênio e concentração de ferro. Devido a isso, a otimização dessas variáveis na descoloração de corantes foi estudada por meio de planejamento fatorial 2<sup>3</sup>. O tempo de reação para o planejamento fatorial foi de 10 minutos.

As condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial 2<sup>3</sup> a 25°C na degradação do corante Preto Reativo 5 (50 mg.L<sup>-1</sup>) por processo Foto-Fenton estão representadas na tabela 1.

**Tabela 1-** Condições experimentais aplicadas no planejamento fatorial.

<i>Variáveis</i>	<i>Nível (-)</i>	<i>Nível (+)</i>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	30 µl (43 mg.L <sup>-1</sup> )	70 µl (100 mg.L <sup>-1</sup> )
pH	3,0	7,0
Massa do material	0,310 g	0,620 g

Planejamento fatorial 2<sup>3</sup> obtido a partir da concentração de peróxido de hidrogênio, da % de ferro inicial e do pH na degradação do corante Preto Reativo 5 por processos foto-Fenton.

**Tabela 2-** Planejamento fatorial obtido pelas condições descritas.

<i>Ensaio</i>	<i>[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]</i>	<i>pH</i>	<i>Massa material</i>	<i>% Descoloração</i>
1	-	-	-	48,63± 1,15
2	-	-	+	80,32± 1,15
3	-	+	-	0,23± 1,15
4	-	+	+	1,70± 1,15
5	+	-	-	70,99± 1,15
6	+	-	+	99,75± 1,15
7	+	+	-	4,93± 1,15
8	+	+	+	22,26± 1,15

Podemos observar com esses resultados que as condições do ensaio 6 apresentaram melhores condições para a degradação do corante. Nas melhores condições ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 100 mg.L<sup>-1</sup>, pH = 3,0 e massa do material de 0,620g) a degradação do corante foi de 99,75% em 10 minutos de reação.

O desvio padrão foi obtido a partir da triplicata do ponto médio, ou seja, concentração de peróxido de hidrogênio de 71 mg.L<sup>-1</sup>, pH 5,0 e massa de escória utilizada de 0,465g. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 3.

**Tabela 3-** Triplicata do ponto médio para cálculo do desvio padrão.

<i>Experimento</i>	<i>% Descoloração</i>
Ensaio 1	22,23
Ensaio 2	24,65
Ensaio 3	24,69

O desvio padrão para os valores obtidos foi de ( $\pm 1,15$ ).

### 5.3.1 Cálculo dos principais efeitos

A partir dos resultados obtidos foi possível calcular a influência que cada fator exerce na degradação de corante por meio da reação foto-Fenton. A influência de cada fator pode ser calculada de maneira isolada ou combinada. A interação entre os fatores corresponde a diferença de comportamento de um fator, nos diferentes níveis, em relação a outro fator com respeito a resposta de interesse.

Para o cálculo da influência de fatores isolados foi feito a soma dos percentuais de degradação, respeitando os sinais para valores máximos (+) e mínimos (-) dividido por  $2^{n-1} = 2^{3-1} = 2^2 = 4$ , corresponde à influência que este fator apresenta quando varia entre os valores máximos e mínimos de trabalho. Para o cálculo de influência de fatores combinados utilizou-se que todas as colunas de efeitos têm oito sinais positivos e oito negativos. Isto significa que podemos interpretar qualquer efeito como a diferença entre duas médias, cada uma contendo metade das observações, respeitando as regras de sinais da multiplicação do sinal algébrico de cada fator, faz-se a soma dos percentuais de degradação e divide por  $2^{n-1} = 4$ .

**Tabela 4-** Efeitos dos fatores principais e das interações para o planejamento fatorial  $2^3$ 

<i>Fatores Principais</i>	<i>Efeitos</i>
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	67,56
pH	-67,64
Massa do material	79,25
<b>Interação dos fatores</b>	
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] x pH	-16,53
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] x Massa do material	3,23
pH x Massa do material	-10,42
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] pH x Massa do material	-30,79

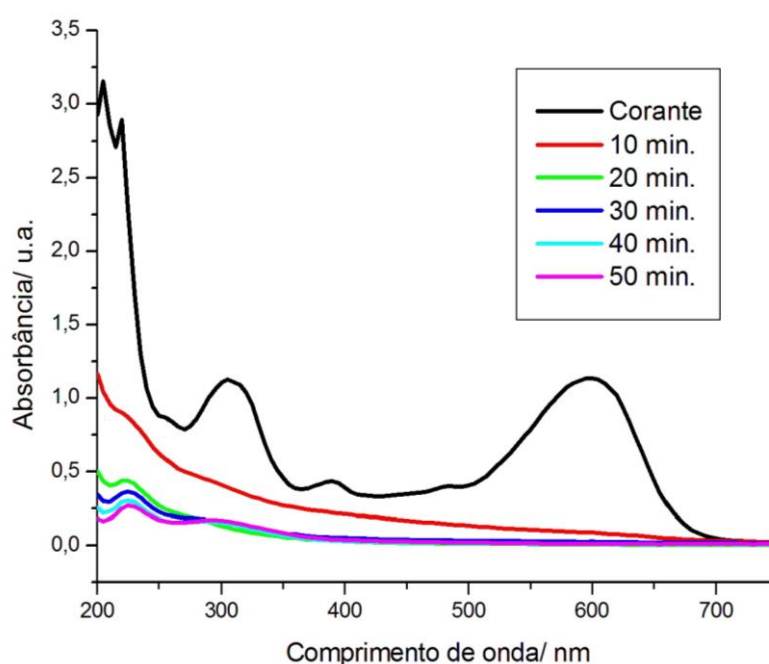
Para determinação de quais valores são significativos foi utilizada a tabela *T Student* para  $n = 8$  (2,306) multiplicado pelo desvio padrão ( $\pm 1,15$ ) e observa-se que são significativos os valores superiores em módulo à 2,65.

Com isso observa-se que todos os fatores são bastante relevantes no processo foto-Fenton. Quando eleva-se a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $43\text{mg.L}^{-1}$  para  $100\text{mg.L}^{-1}$  verifica-se um aumento de 67,56 % na eficiência da degradação, quando baixamos o pH de 7 para 3 um acréscimo de 67,64% na eficiência da degradação, concordando com a literatura que diz que o pH ótimo de trabalho em reações de Fenton é 3,0. E quando a massa de escória é aumentada de 0,310g para 0,620g há um acréscimo de 79,25, de eficiência na degradação do corante preto reativo 5.

#### 5.4 TRATAMENTO FOTOQUÍMICO

Trabalhando nas condições otimizadas, a cinética da degradação do corante foi acompanhada pela varredura na região do espectro visível em função do tempo, como é representado na Figura 18. A banda característica do corante Preto Reativo 5 (597 nm), desapareceu após 20 minutos de reação. Adicionalmente, observa-se uma eficiente degradação da fração aromática da molécula, que absorve fortemente em 325 nm.

**Figura 18:** Monitoramento espectroscópico da degradação do corante preto reativo 5. Condições experimentais: Solução do corante a  $50\text{mg.L}^{-1}$ , pH 3,0,  $[\text{H}_2\text{O}_2]$   $100\text{mg.L}^{-1}$ , massa do material 0,620g.



Alíquotas foram retiradas do reator a cada 10 minutos para o acompanhamento cinético.

Para verificar a eficácia da reutilização do material, o mesmo material foi reutilizado 18 vezes em um tempo máximo de 30 minutos para cada degradação, pois tempos superiores a este não apresentou valores significativamente melhores. A cada ensaio o material era lavado e colocado novamente no reator para um novo processo de degradação. Na rotina de trabalho foi possível realizar entre 3 a 6 degradações diárias. Ao fim de cada dia, o material era lavado com água destilada para remoção dos resíduos do processo e seco em estufa a 105°C. Na retomada dos trabalhos o material era deixado durante 5 minutos em uma solução de ácido sulfúrico 0,05 mol.L<sup>-1</sup> (para remoção dos óxidos formados durante o armazenamento) e enxaguado em seguida para uso em outra bateria de ensaios. Este procedimento foi adotado após perceber que o material oxidava de um dia para outro e o índice de ferro lixiviado aumentava nas primeiras degradações.

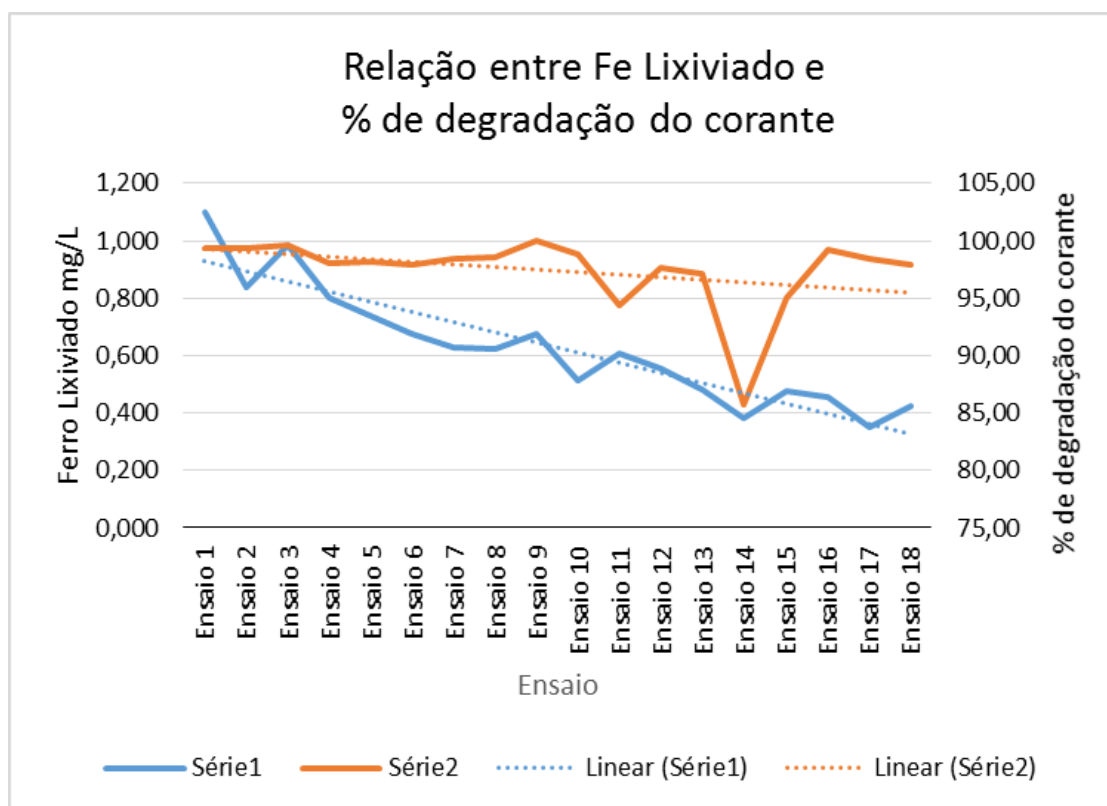
A tabela 5 mostra os resultados percentuais da degradação do grupo cromóforo e dos grupos aromáticos, e índice de ferro lixiviado. E o acompanhamento cinético das degradações pode ser observado respectivamente nos anexos 1 a 18.

**Tabela 5** - % de degradação grupo cromóforo, % de degradação de aromáticos, e índice de ferro lixiviado.

<i>Ensaio</i>	<i>% de degradação grupo cromóforo</i>	<i>% de degradação de aromáticos</i>	<i>Ferro lixiviado mg.L<sup>-1</sup></i>
Ensaio 1	99,40	77,69	1,100
Ensaio 2	99,33	81,39	0,836
Ensaio 3	99,63	84,67	0,985
Ensaio 4	98,06	79,35	0,800
Ensaio 5	98,17	79,67	0,739
Ensaio 6	97,90	83,27	0,678
Ensaio 7	98,50	83,39	0,626
Ensaio 8	98,54	84,08	0,623
Ensaio 9	99,80	83,00	0,674
Ensaio 10	98,79	68,05	0,511
Ensaio 11	94,32	78,59	0,605
Ensaio 12	97,60	73,85	0,554
Ensaio 13	97,10	70,43	0,483
Ensaio 14	85,71	43,46	0,383
Ensaio 15	95,02	62,92	0,479
Ensaio 16	99,21	70,55	0,453
Ensaio 17	98,42	63,26	0,353
Ensaio 18	97,93	66,94	0,424

A quantidade de ferro máxima em solução foi de 1,10 mg.L<sup>-1</sup>, também é possível perceber que a quantidade de ferro lixiviado na solução foi diminuindo até a faixa média de 0,4 mg.L<sup>-1</sup>, valor bastante aceitável perante a legislação vigente onde a quantidade máxima de ferro em solução não deve ultrapassar 15 mg.L<sup>-1</sup>. O percentual mínimo de degradação do corante preto reativo 5 foi de 85,71%. Apesar do material ser reutilizado várias vezes, continuou eficiente para aplicação em reações foto-Fenton. Como representado na figura 19.

**Figura 19:** Relação entre ferro lixiviado e a degradação do corante preto reativo 5. Condições experimentais: Solução do corante a 50 mg.L<sup>-1</sup>, pH 3,0, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] 100 mg.L<sup>-1</sup>, massa do material 0,620g.





## 6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi avaliado a aplicabilidade da escória de aço, resíduo gerado pela indústria em larga escala em processos foto-Fenton. Apesar da baixa biodegradabilidade dos corantes sintéticos com grupo azo como o corante preto reativo 5, o material estudado apresentou excelentes resultados para utilização em processo oxidativo avançado foto-Fenton.

Os ensaios foram realizados em condições otimizadas a partir do planejamento fatorial  $2^3$  onde as melhores condições para o processo são pH 3,0, massa de escória 0,620g e concentração de peróxido  $H_2O_2$  de  $100\text{ mg.L}^{-1}$ .

A característica marcante da escória é a possibilidade de reutilizar o material por várias vezes sem que haja perda significativa de sua eficiência. Mostrando de certa forma uma melhora após cada degradação no quesito ferro lixiviado, um fator importante a ser considerado pelas leis vigentes.

## REFERENCIAS

ARAUJO, F. V. F. et al. **Heterogeneous fenton process using the mineral hematite for the discolouration of a reactive dye solution.** Brazilian Journal Of Chemical Engineering, [s.l.], v. 28, n. 4, p.605-616, 2011. FapUNIFESP (SciELO). DOI: 10.1590/s0104-66322011000400006. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-66322011000400006&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-66322011000400006&script=sci_arttext)>. Acesso em: 10 abr. 2015.

ARAÚJO, MARIA E.M. **Corantes naturais para Têxteis- Da antiguidade aos tempos modernos,** Texto de apoio, 2005. Disponível em <<https://tramasdocafecomleite.files.wordpress.com/2009/06/corantes-naturais-e-texteis2.pdf>> Acesso 25/05/2015

BATES, H. G. C.; Uri, N.; *J. Amer. Chem. Soc.* **1953**, 75, 2754.

BRILLAS, Enric. **A Review on the Degradation of Organic Pollutants in Waters by UV Photoelectro-Fenton and Solar Photoelectro-Fenton.** Journal Of The Brazilian Chemical Society, [s.i.], p.393-417, 2013. GN1 Genesis Network. DOI: 10.5935/0103-5053.20130257.

CATANHO, Marciana; MALPASS, Geoffroy Roger Pointer; MOTHEO, Artur de Jesus. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. *Química Nova*, [s.l.], v. 29, n. 5, p.983-989, 2006. FapUNIFESP (SciELO). DOI: 10.1590/s0100-40422006000500018.

CERQUEIRA, A. A. **Aplicação da técnica de eletrofloculação no tratamento de efluentes têxteis.** Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-Graduação em Química pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2006.

CHIOU, CHYOW-SAN et al. **Mineralization of Reactive Black 5 in aqueous solution by basic oxygen furnace slag in the presence of hydrogen peroxide.** *Chemosphere*, [s.l.], v. 62, n. 5, p.788-795, fev. 2006. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2005.04.072.

CLARKE, E. A. E ANLIKER,R.; **Organic Dyes and Pigments**; O. Hutzinger (Ed.) in *Handbook of Environmental chemistry*, Vol. 3A, Springer Berlin.

CUNICO, PATRICIA et al. **Adsorção de Corante Reativo Preto 5 em Solução Aquosa Utilizando Cinzas Leves de Carvão.** In: 2ND INTERNATIONAL WORKSHOP ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION, 2., 2009, São Paulo. **Adsorção de Corante Reativo Preto 5 em Solução Aquosa Utilizando Cinzas Leves de Carvão.** São Paulo: 2nd International Workshop | Advances In Cleaner Production, 2009. p. 1 - 10. Disponível em: <<http://www.advancesincleanerproduction.net/second/files/sessoes/4a/4/P. Cunico - Resumo Exp.pdf>>. Acesso em: 10 jul. 2015.

DEL MONEGO, M.L.C. **Degradação eletroquímica de corantes e efluentes da indústria têxtil.** 2007. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais) – Departamento de Pesquisa e Pós-Graduação, Universidade Tecnológica Federal do Paraná/Campus Curitiba, Curitiba, 2007.

ESTLANDER, T.; *Contact Dermatitis* **1988**, 18, 290.

FERREIRA, Vitor F.; ROCHA, David R. da; SILVA, Fernando de C. da. Green Chemistry, Sustainable Economy and Quality of Life. Revista Virtual de Química, [s.l.], v. 6, n. 1, p.85-111, 2014. GN1 Genesis Network. DOI: 10.5935/1984-6835.20140008.

FLECK, LEANDRO **Aplicação do Controle Estatístico de Processos ao Tratamento de um Efluente Têxtil por Eletrofloculação**. 2011. 43f. Trabalho de Conclusão de Curso (TCC), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Medianeira, 2011.  
Goldstein, J.I., *et al* – Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis- A Textbook for Biologist, Materials Scientists and Geologists 1992. Plenum Press. New York

GUARATINI, CLÁUDIA C. I.; ZANONI, MARIA VALNICE B. **Corantes têxteis**. Quím. Nova, [s.l.], v. 23, n. 1, p.71-78, 2000. FapUNIFESP (SciELO). DOI: 10.1590/s0100-40422000000100013.

HAUSEN, B. M.; *Contact Dermatitis* **1993**, 28, 169.

HOLDING B.V. **Water treatment & purification**, Disponível em: <http://www.lenntech.com/fenton-reaction.htm>. Acesso em 14/ 02/2014

HUNGER, K., *Chimia* **1994**, 48, 520.

KIM, S.M., AND VOGUELPOHL, A.(1998). **Degradation of organic pollutants by the photo-fenton process**. Chem. Eng. Technol.21(2) 187-191

KUNZ, A. *et al*. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis**. Campinas, jun. 2001. Disponível em: <<http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2002/vol25n1/13.pdf>>. Acesso em: 09 fev. 2014.

KWAN, W. P., VOELKER, B. M. M., **Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems**. Environmental Science and Technology, 37, p. 1150 (2003).

LANGE, L. C.; ALVES, J. F.; AMARAL, M. C. S. e MELO JUNIOR, W. R. de. **Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente de Fenton**. *Engenharia sanitária e ambiental*. 2006, vol.11, n.2, pág. 175-183. ISSN 1413-4152.

LANGFORD C.H. e CAREY J.H. **The charge transfer photochemistry of the hexaquoiron(III) ion, the chloropentaaquoiron(III) ion, and the mu-dihydroxo dimer explored with tert-butyl alcohol scavenging**. Canadian Journal of Chemistry, v. 53, n. 16, p. 2430-2435, 1975.

LIN, S. S., GUROL, M. D., **Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxides: kinetics, mechanism and implication**. Environmental Science and Technology, 32, p. 1417 (1998).

MACEDO, Edson Antonio et al. A Contribuição da ISO 9000 e 14000 para a Garantia da Qualidade. **Revista Eletrônica Multidisciplinar: FACEAR**, Araucaria, v. 3, p.1-13, 1 set.

2014. Mensal. Disponível em: <[http://www.revista.facear.edu.br/artigo/\\$/a-contribuicao-da-iso-9000-e-14000-para-a-garantia-da-qualidade](http://www.revista.facear.edu.br/artigo/$/a-contribuicao-da-iso-9000-e-14000-para-a-garantia-da-qualidade)>. Acesso em: 20 maio 2015.

MACHADO, Marcelo Lucas Pereira et al. Impactos ambientais gerais causados pela escória. In: MACHADO, Marcelo Lucas Pereira et al. **SIDERURGIA PARA NÃO SIDERURGISTAS**. Vitória: Abm, 2003. p. 3-128.

MARTINS, Fernanda Machado. **Caracterização Química e Mineralógica de Resíduos Sólidos Industriais Mineraiis do Estado do Paraná**. 2006. 111 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Setor de Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

MATTAR, Maurício da Silva; BELISÁRIO, Marciela; COSTA, Helber Barcellos da. **Emprego de bioadsorventes na remoção de corantes de efluentes provenientes de indústrias têxteis**. Revista Analytica, São Paulo, p.2-7, set. 2012.

NILSSON, R.; *Brit. J. Ind. Med.* **1993**, *50*, 65.

NOGUEIRA, RAQUEL F. PUPO et al. **Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton**. Quím. Nova, [s.l.], v. 30, n. 2, p.400-408, 2007. FapUNIFESP (SciELO). DOI: 10.1590/s0100-40422007000200030. Disponível em [http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422007000200030&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422007000200030&script=sci_arttext)

PASCHOAL, F. M. M; FILHO, G. T. **Aplicação da tecnologia de eletrofloculação na recuperação do corante índigo blue a partir de efluentes industriais**. São Paulo, jun. 2005. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v28n5/25897.pdf>>. Acesso em: 09 fev. 2014.

PIGNATELLO, J.J; OLIVEROS, E. & MACKAY, A. (2006). **Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry**. Critical Reviews in Environmental Science & Technology, Vol. 36, No. 1, pp. 1-84. Errata. (2007). Critical Reviews in Environmental Science & Technology, Vol. 37, No. 3, pp. 273-275, ISSN 1064-3389

RIBEIRO, KARINE. **Imobilização de íons férricos em acetato de celulose e sua aplicação na degradação de corantes reativos**. 2011. 86 f. Dissertação (Mestrado) - FLECK, Leandro. **Aplicação do controle estatístico de processos ao tratamento de um efluente têxtil por eletrofloculação**. 2011. 40 f. Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2011. Curso de Química, Universidade Estadual do Centro-oeste, Guarapuava, 2011.

SKOOG DOUGLAS A, HOLLER F. JAMES E. NIEMAN TIMOTHY A; Princípios de análise instrumental/. trad. Ignez Caracelli...[et al.].-5.ed.- Porto Alegre ; Bookman, 2002. p, 257

SKOOG, D. A.; WEST, D. M. & HOLLER, F. J., **Fundamentos de química analítica**, 8ª ed., Thomson Learning Ltda, 2006. Pág 521

SOUZA, Danilo Rodrigo de, **Aplicabilidade de reações de fenton e foto-fenton no tratamento de glifosato comercial**; Tese de Doutorado apresentada Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia para obtenção do Título de Doutor em Química. Uberlândia - MG 2011

SOUZA, Kely Viviane de; PERALTA-ZAMORA, Patricio; ZAWADZKI, Sônia Faria. **Imobilização de ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processos Fenton. Química Nova**, [s.l.], v. 31, n. 5, p.1145-1149, 2008. FapUNIFESP (SciELO). DOI: 10.1590/s0100-40422008000500041.

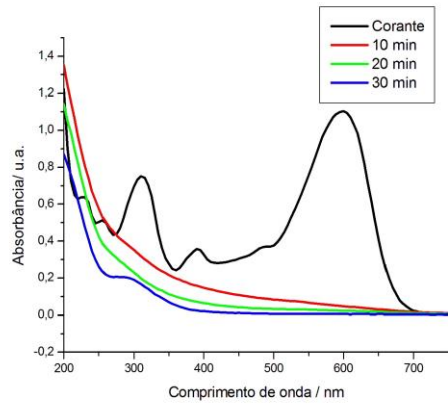
SPINKS J.W.T. e WOODS R. J. **An Introduction to Radiation Chemistry**. Nova York: John Wiley & Sons, 1990. p.

VENKATARAMAN, K.; **The Chemistry of Synthetic Dyes. The Reactive Dyes**; Academic Press; New York, Vol. III (1970), Vol. VII (1974).

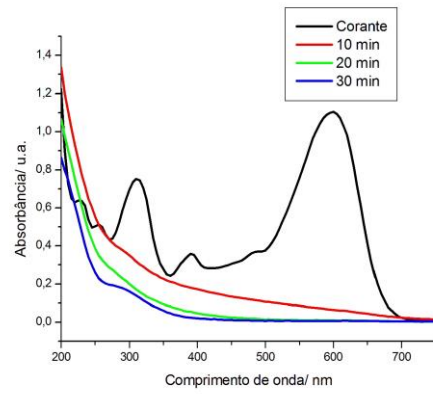
ZANONI, M. V., CARNEIRO, P. A., **O descarte dos corantes têxteis**, *Ciência hoje* 29 (2001) 61-71.

# ANEXOS

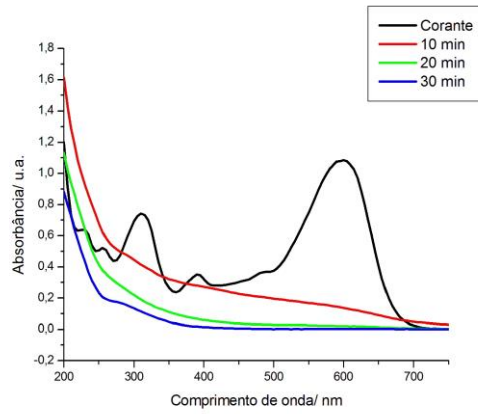
Anexo 1



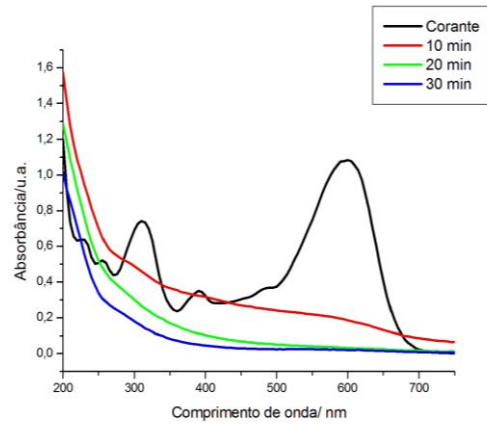
Anexo 2



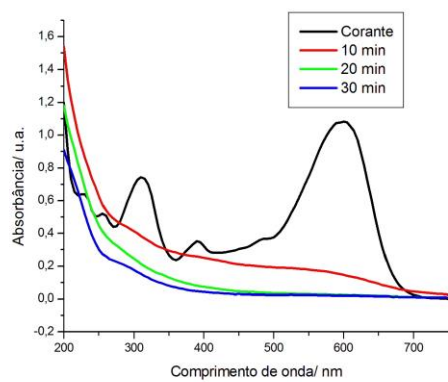
Anexo 3



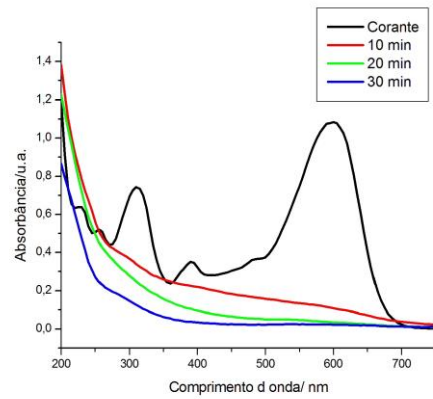
Anexo 4



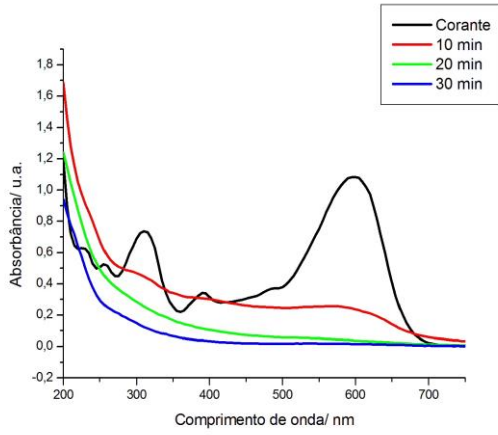
Anexo 5



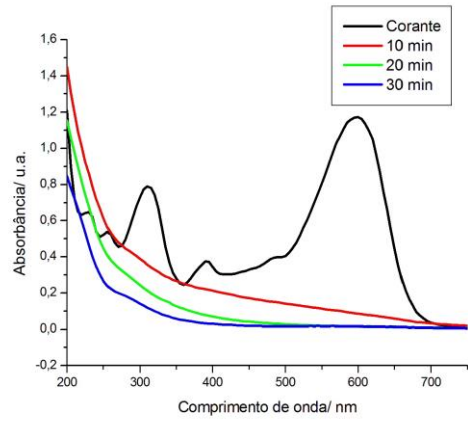
Anexo 6



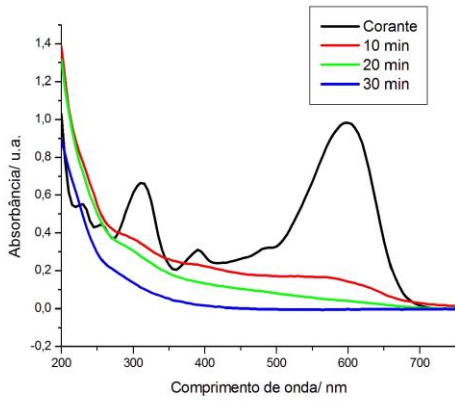
Anexo 7



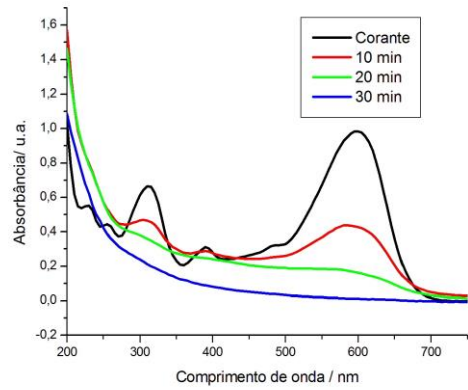
Anexo 8



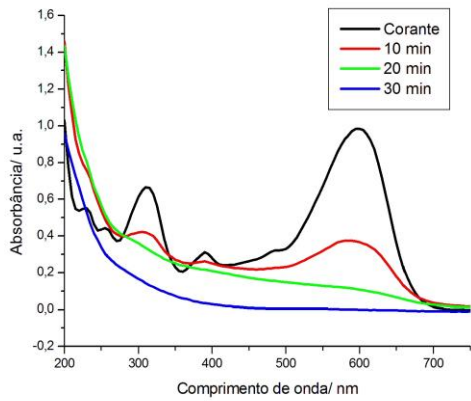
Anexo 9



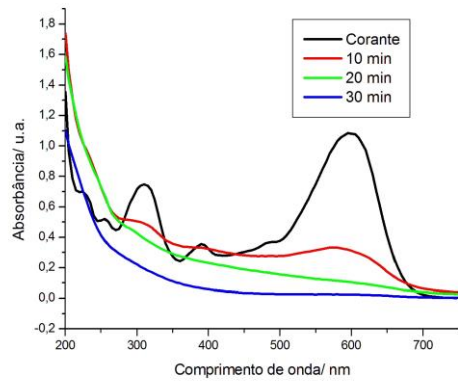
Anexo 10



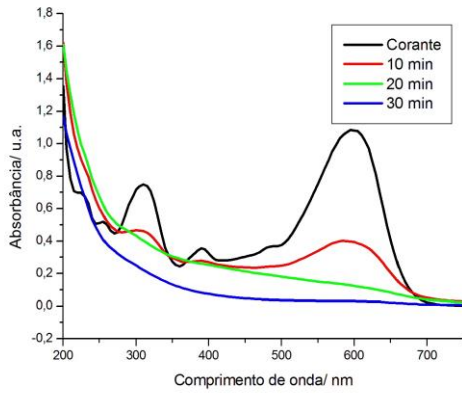
Anexo 11



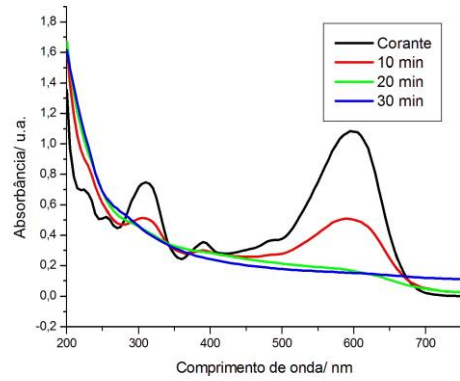
Anexo 12



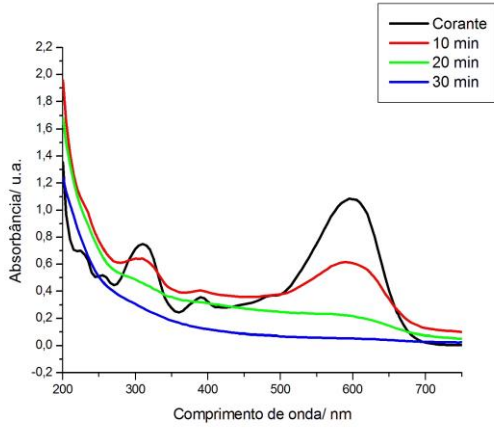
Anexo 13



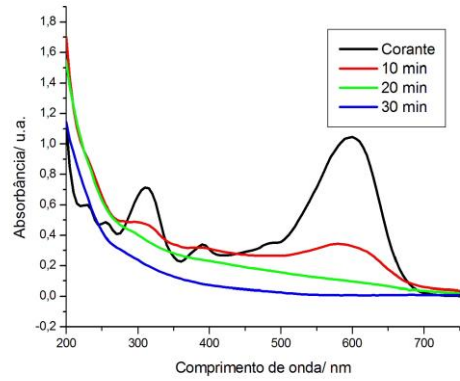
Anexo 14



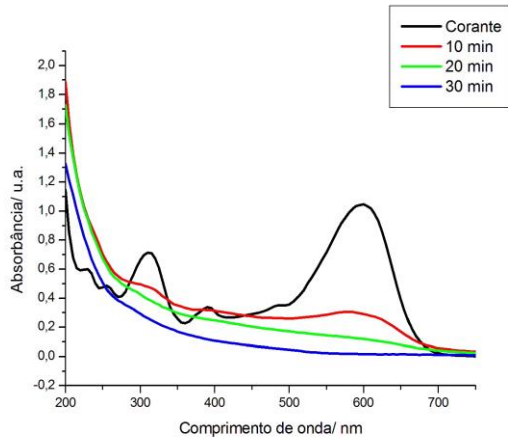
Anexo 15



Anexo 16



Anexo 17



Anexo 18

