



UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA  
DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS



MÁRCIO ADRIANO MORESCO

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE CAREPA DE AÇO COMO AGENTE  
CATALÍTICO EM PROCESSO DE OXIDAÇÃO  
AVANÇADA (POA) TIPO FENTON**

DISSERTAÇÃO

Pato Branco, 2019.

MÁRCIO ADRIANO MORESCO

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE CAREPA DE AÇO COMO  
AGENTE CATALÍTICO EM PROCESSO DE OXIDAÇÃO  
AVANÇADA (POA) TIPO FENTON**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito para obtenção do título de “Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos” - Área do conhecimento: Química de Materiais.

Professor Orientador: Prof. Dr. Marcio Barreto Rodrigues

Coorientador: Prof. Ms. Edilson da Silva Ferreira

Pato Branco, 2019

M843a Moresco, Márcio Adriano.  
Avaliação do potencial de carepa de aço como agente catalítico em  
Processo de Oxidação Avançada (POA) tipo Fenton / Márcio Adriano Moresco.  
– 2019.  
76 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Barreto Rodrigues  
Coorientador: Prof. Dr. Edilson da Silva Ferreira  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná.  
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e  
Bioquímicos. Pato Branco, PR, 2019.  
Bibliografia: f. 69 - 76.

1. Oxidação. 2. Resíduos de metal. 3. Poluentes. I. Rodrigues, Marcio  
Barreto, orient. II. Ferreira, Edilson da Silva, coorient. III. Universidade  
Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia  
de Processos Químicos e Bioquímicos. IV. Título.

CDD (22. ed.) 660.281

Ficha Catalográfica elaborada por  
Suélem Belmudes Cardoso CRB9/1630  
Biblioteca da UTFPR Campus Pato Branco



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Câmpus Pato Branco  
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de  
Processos Químicos e Bioquímicos



## TERMO DE APROVAÇÃO Nº 98

### TÍTULO DA DISSERTAÇÃO

**"AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE CAREPA DE AÇO COMO AGENTE CATALÍTICO EM  
PROCESSO DE OXIDAÇÃO AVANÇADA (POA) TIPO FENTON"**

**Márcio Adriano Moresco**

Esta dissertação foi apresentada às 14:00 horas do dia 30 de agosto de 2019, como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS – Linha de pesquisa Química de materiais – no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. A autora foi arguida pela Banca Examinadora abaixo assinada, a qual, após deliberação, considerou o trabalho aprovado.

---

Prof. Dr. Marcio Barreto Rodrigues  
UTFPR  
Orientador

---

Profª Drª Elaine Regina Lopes Tiburtius  
UEPG  
Examinadora

---

Prof. Dr. Davi Costa Silva  
UTFPR  
Examinador

Visto da Coordenação

**Prof. Dr. Edimir Andrade Pereira**  
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em  
Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos - PPGTP

**O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do PPGTP**

## AGRADECIMENTOS

Ao meu egrégio orientador Prof. Dr. Marcio Barreto Rodrigues, ao qual detenho inestimável dilecção e gratulação pela confiança e oportunidade oferecidas, sendo que, desde a graduação sempre despertou minha admiração de modo único e se tornou uma inspiração para minha continuidade acadêmica. Obrigado pela solicitude e orientação constante e segura nesse período.

Ao meu coorientador Prof. Me. Edilson da Silva Ferreira, por toda dedicação, paciência, consideração e auxílio.

À Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Elaine Regina Lopes Tiburtius e ao Prof. Dr. Davi Costa Silva por aceitarem fazer parte da banca contribuindo com esse trabalho.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Processos Químicos e Bioquímicos e do Departamento de Química, da UTFPR Câmpus Pato Branco, por todo ensinamento transmitido.

Ao meu filho Francisco e minhas filhas Márcia e Maria, que são o motivo maior de toda minha dedicação e esforço para ascender a cada dia mais na área do conhecimento e com isso me tornar um profissional mais capacitado e um cidadão mais consciente.

Ao meu pai Mauro Moresco, que sempre me apoiou, acreditando em mim e na minha formação.

A minha mãe, Maria Aparecida, pelo amparo, amor e carinho a mim dedicados nos momentos difíceis.

À empresa AESA Molas, Artefatos e Expanders, que colaborou de forma significativa fornecendo a carepa de aço, matéria prima de nossa pesquisa.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização desta pesquisa, meus sinceros agradecimentos.

A concretização deste trabalho deve-se ao apoio desinteressado de várias pessoas. A falta de citações nominais é falha irredimível, porém não constitui, de jeito maneira, indiferença perante a colaboração prestada. A todos, que de alguma forma contribuíram para a realização desta pesquisa os nossos mais francos agradecimentos.

Por fim e acima de tudo a Deus, por me conceder saúde, força e ânimo no caminho à realização deste trabalho.

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho a meus pais, meus filhos, aos meus docentes e a todos que sempre me auxiliaram e estiveram ao meu lado de alguma forma, acreditando na realização de meus sonhos.

## **EPÍGRAFE**

Cada dia que amanhece assemelha-se a uma página em branco, na qual gravamos os nossos pensamentos, ações e atitudes. Na essência, cada dia é a preparação de nosso próprio amanhã.  
(Francisco Cândido Xavier).

## RESUMO

MORESCO, Márcio A. **Avaliação do Potencial de Carepa de Aço Como Agente Catalítico em Processo de Oxidação Avançada (POA) Tipo Fenton.** 2019. 74f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, PR, 2019.

Questões relacionadas às contaminações ambientais afetam a sociedade e instigam pesquisadores e especialistas ambientais na busca constante por métodos tecnológicos de eficiência, sendo que não basta apenas minimizá-las, mas se torna necessário também garantir a não geração de outros poluentes no processo. Uma opção relevante para tratar resíduos de importância ambiental é através de Processos Oxidativos Avançados (POA's), que se caracterizam pela produção de radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), espécies de potencial oxidante elevado e que são capazes de modificar a estrutura de poluentes transformando-os em elementos com pouca ou nenhuma capacidade poluidora. O objetivo do presente trabalho foi a caracterização de um resíduo siderúrgico (carepa de aço), subproduto oriundo da produção do aço, formado na superfície dos tarugos que saem do alto forno pela reação do aço em alta temperatura com o ar, oxidando e formando uma “casca” de óxidos de ferro que pode servir de fonte de ferro em Processos Oxidativos Avançados do tipo Fenton, onde se utiliza o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) tendo o ferro como agente catalítico para produção de  $\cdot\text{OH}$ . A caracterização do material mostrou que os óxidos de ferro wustita ( $\text{FeO}$ ), hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), representam mais de 90% da constituição da carepa e devido a sua natureza ferromagnética, mecanismo básico pelo qual certos materiais (como o ferro) formam ímãs permanentes, ou são atraídos por ímãs, se torna uma substância de fácil separação dos resíduos após o tratamento. Os resultados alcançados demonstraram que numa condição com 20 g de carepa, 1 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{pH} = 3$ , consegue-se um melhor desempenho na degradação do composto modelo utilizado, 2,4-Dinitrofenol e seus intermediários reacionais, havendo também, redução de toxicidade aguda média em *Escherichia coli* (*E. coli*), Experimentos de reusabilidade da carepa em reator de fluxo contínuo, onde o corpo do reator é continuamente agitado por aeração e suprido com a alimentação ao mesmo tempo em que igual volume é descarregado de forma a manter constante o nível dentro do reator, sendo a corrente efluente idêntica àquela que permanece

dentro do tanque, indicaram também expressivo potencial de degradação do composto modelo 2,4-DNF, no modelo 40 g de carepa, 2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, e pH = 3,0.

**Palavras-chave:** Processos Oxidativos Avançados. Carepas de Aço. Radicais Hidroxíla

## ABSTRACT

MORESCO, Márcio A. **Evaluation of Mill Scale Potential as a Catalytic Agent in Fenton Type Advanced Oxidation Process (AOP)**. 2019. 72f. Dissertation (Master in Technology of Chemical and Biochemical Processes) - Federal Technological University of Paraná, Pato Branco, PR,.2019.

Issues related to environmental contamination affect society and urge researchers and environmental specialists in the constant search for technological methods of efficiency, not only minimizing them, but also ensuring that no other pollutants are generated in the process. A relevant option to treat waste of environmental importance is through Advanced Oxidative Processes (POA's), which are characterized by the production of hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}$ ), species with high oxidizing potential and that are able to modify the structure of pollutants transforming them. on elements with little or no polluting capacity. The objective of the present work was the characterization of a steel residue (steel scale), a byproduct from steel production, formed on the surface of billets leaving the blast furnace by the reaction of the steel at high temperature with air, oxidizing and forming a Iron oxide “shell” that can serve as a source of iron in Fenton-type Advanced Oxidation Processes, where hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) is used with iron as a catalyst for the production of  $\cdot\text{OH}$ . The characterization of the material showed that iron oxides wustite ( $\text{FeO}$ ), hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) and magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) represent more than 90% of the constitution of the scale and due to their ferromagnetic nature, the basic mechanism by which certain materials (such as iron) form permanent magnets, or are attracted to magnets, becomes a substance that is easily separated from waste after treatment. The results showed that in a condition with 20 g of scale, 1 mL of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{pH} = 3$ , a better performance in degradation of the model compound used, 2,4-Dinitrophenol and its reaction intermediates was achieved, also reducing medium acute toxicity in *Escherichia coli* (*E. coli*), Scaling reusability experiments in a continuous flow reactor, where the reactor body is continuously agitated by aeration and supplied with feed while the same volume is discharged to keeping the level constant inside the reactor, with the effluent current identical to that remaining inside the tank, also indicated a significant degradation potential of the model 2,4-DNF compound, in the scale model 40 g, 2 mL of  $\text{H}_2\text{O}_2$ , and  $\text{pH} = 3,0$ .

**Keywords:** Advanced Oxidative Process, Steel Industry Waste, Hidroxil Radical

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Síntese de 2,4-DNF .....	21
Figura 2 - Estrutura molecular do Binapracil e (b) de Dinobuton.....	22
Figura 3 - Tratamentos convencionais de efluentes industriais.....	23
Figura 4 - Fluxo simplificado de produção do aço.....	36
Figura 5 - Carepa afixada em tarugo de aço e após ser eliminada do tarugo .....	37
Figura 6 - disposição dos óxidos da carepa no aço .....	37
Figura 7 - Óxidos de ferro e suas porcentagens de O <sub>2</sub> e Fe.....	38
Figura 8 - Fluxograma das atividades desenvolvidas.....	40
Figura 9 - Secagem da carepa em estufa .....	41
Figura 10 - Moagem da carepa em moinho de bolas.....	40
Figura 11 - Espectro de adsorção ultravioleta da solução de 2,4-DNF. ....	47
Figura 12 - Análise granulométrica da carepa de aço. ....	48
Figura 13 - DRX da carepa de aço. ....	52
Figura 14 - FTIR de carepa processada e sem uso .....	53
Figura 15 - Lixiviação de Fe Total da carepa de aço.....	53
Figura 16 - (a)-Imagem de elétrons e (b) -imagem em camadas EDS. ....	54
Figura 17- Mapeamento químico de carepa de aço.....	55
Figura 18 - (a) Distribuição de Ferro e (b) Oxigênio. ....	55
Figura 19 - Gráfico de pareto aplicado ao estudo de degradação de 2,4-DNF com carepa e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	574_Toc21703253
Figura 20 - Superfície de resposta gerada para avaliar o efeito das variáveis H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e massa de carepa sobre a degradação de 2,4-DNF .....	60
Figura 21 - Efeito das variáveis H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e massa de carepa sobre a degradação de 2,4-DNF .....	60
Figura 22- Cromatogramas e espectros de ultravioleta-visível de amostras de 2,4-DNF sem tratamento (0 min) e após 60 e 120 minutos de tratamento realizado com Carepa e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	61
Figura 23- Possível via de degradação de 2,4-DNF pelo radical <sup>•</sup> OH.....	62
Figura 24- Inibição de crescimento de E.coli como indicador de Ecotoxicidade de 2,4-DNF .....	63
Figura 25- Difratoograma de Raios X de carepa processada e sem uso.....	64
Figura 26 - Reator de leito fixo em fluxo contínuo para tratamento de efluentes.....	65
Figura 27 - gráfico de TRH do tratamento em reator de leito fixo em fluxo contínuo. ....	66

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Potencial Redox dos principais oxidantes .....	28
Tabela 2 Sistemas característicos de Processos Oxidativos Avançados. ....	29
Tabela 3 : Constantes absolutas de taxa de segunda ordem para as principais reações envolvidas em um sistema Fenton a pH ~ 3 .....	33
Tabela 4 Especificações das peneiras utilizadas.....	42
Tabela 5- Variáveis independentes para o planejamento experimental. ....	45
Tabela 6- Matriz do planejamento fatorial e resultados obtidos .....	56
Tabela 7 - Efeitos, coeficientes de regressão e interações para a variável descoloração. ....	57
Tabela 8- Análise de variância para a descoloração.....	58

## SUMÁRIO

<b>MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO</b> .....	<b>4</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>18</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	18
<b>3 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>19</b>
3.1 POLUIÇÃO .....	19
3.2 FENOL E NITROFENOL.....	20
3.3 DINITROFENOL.....	21
3.4 PROCESSOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES .....	23
3.4.1 Processos Físicos .....	24
3.4.1.1 Gradeamento.....	24
3.4.1.2 Peneiramento .....	24
3.4.1.3 Decantação.....	24
3.4.1.3 Flotação .....	24
3.4.2 Processo Biológico .....	25
3.4.2.1 Processo Biológico Aeróbico .....	25
3.4.2.2 Processo Biológico Anaeróbico .....	25
3.4.3 Processos Químicos.....	26
3.4.3.1 Cloração.....	26
3.4.3.2 Ozonização .....	26
3.4.3.3 Radiação Ultravioleta .....	27
3.4.3.4 Processo Eletrolítico .....	27
3.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAS).....	28
3.5.1 Mecanismos de formação dos radicais $\cdot\text{OH}$ .....	30
3.5.2 Tratamentos Baseados em Ozônio ( $\text{O}_3$ ) .....	31
3.5.3 Tratamentos Baseados em UV .....	32
3.5.4 Processo Fenton.....	32
3.6 SIDERURGIA .....	35
3.6.1 Carepa de Aço .....	36
3.6.2 Carepa de Aço Como Meio Catalítico.....	38
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>40</b>

4.1 COLETA .....	40
4.2 PREPARO DA AMOSTRA.....	41
4.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO .....	41
4.3.1 Análise Granulométrica.....	41
4.3.2 Moagem em Moinho de Bolas.....	42
4.3.3 Difração de Raios X (DRX) .....	43
4.3.4 Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS) .....	43
4.3.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	44
4.3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV-EDS).....	44
4.3.7 DETERMINAÇÃO DE $Fe^{+2}$ , $Fe^{+3}$ E FE TOTAL.....	44
4.3.8 Determinação Espectrofotométrica de 2,4-dinitrofenol (2,4-DNF) .....	45
4.4 PLANEJAMENTO FATORIAL.....	45
4.5 PREPARO DA SOLUÇÃO DE 2,4 DINITROFENOL (2,4-DNF).....	46
4.6 CONTROLE ANALÍTICO .....	46
4.6.1 Espectrometria Ultravioleta-Visível (UV-vis).....	46
4.6.2 Fenóis Totais .....	47
4.6.3 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC).....	47
4.6.4 Ecotoxicidade .....	48
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>50</b>
5.1 PERFIL DE ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS) .....	50
5.2 CARACTERIZAÇÃO DA CAREPA DE AÇO .....	50
5.2.1 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA .....	50
5.2.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX).....	51
5.2.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	52
5.2.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (AAS) .....	53
5.2.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (MEV-EDS).....	54
5.3 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL .....	56
5.4 ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO DE 2,4 DINITROFENOL (2,4-DNF) .....	59
5.4.1 DEGRADAÇÃO DE 2,4-DNF EM CONDIÇÕES OTIMIZADAS.....	59
5.4.2 ECOTOXICIDADE AGUDA .....	62
5.5 POTENCIAL CATALÍTICO DA CAREPA DE AÇO.....	63
5.5.1 REUSABILIDADE E ESTABILIDADE.....	63

5.5.2 APLICAÇÃO EM REATOR DE LEITO FIXO EM FLUXO CONTÍNUO.....	64
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>67</b>
<b>7 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>68</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>69</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Além do emprego excessivo dos recursos naturais nos processos produtivos, o desenvolvimento no âmbito industrial, embora indispensável para a humanidade, tem gerado diversos resíduos, que podem ser reutilizados para outra finalidade, ou até serem reciclados e rejeitos, onde todas as possibilidades de reaproveitamento ou reciclagem já foram esgotadas e não há solução final para o item ou parte dele sendo as únicas destinações plausíveis o encaminhamento para um aterro sanitário licenciado ambientalmente ou incineração. Esses resíduos e rejeitos são originários de múltiplos setores como o petroquímico, agrícola, têxtil papel e celulose e assim por diante. Grande parte desses produtos são combinados poluentes estáveis, presentes em concentrações maiores que as naturais tendo efeito negativo sobre o ambiente ou ainda contaminantes, que resultam em desvios da composição normal do ambiente proporcionando choques ecossistêmicos de difícil correção e que afetam as características do solo, água, ar e a saúde humana.

O tratamento e o destino apropriado de rejeitos e resíduos das indústrias são hoje um enorme desafio, especialmente em nosso país, onde a destinação correta é rara. Essa situação tem acarretado além de problemas socioambientais, os de ordem técnico-econômica para seus geradores, já que as leis estão se tornando cada vez mais rigorosas com o propósito de reprimir a degradação ambiental movida pelos procedimentos industriais (DERÍSIO, 2013).

O 2,4-dinitrofenol (2,4-DNF), é o ingrediente ativo e derivado de vários produtos como explosivos, tintas, etc., mas principalmente de pesticidas sendo que, com o aumento das áreas agrícolas para atender a necessidade de uma maior produção alimentícia, a ampla utilização de pesticidas representa um grave problema à saúde pública em muitos países em desenvolvimento, especialmente naqueles que têm o agronegócio como base da economia, o que é o caso do Brasil, gerando grande preocupação no meio científico (BRITO, L. T. DE L.; MELO, R. F. DE; GIONGO, 2010).

Atualmente existem métodos de tratamentos considerados métodos ‘verdes’, que aliam maior eficiência e minimizam o impacto à natureza. Estes métodos se baseiam na degradação dos poluentes pela mudança de sua estrutura química tornando-as inofensivas ou inertes, tais como dióxido de carbono e água (BRITO et al., 2012).

Segundo a EPA, United States Environmental Protection Agency, química verde é o design de produtos e processos químicos que reduzem ou eliminam o uso ou a geração de substâncias perigosas. A química verde se aplica ao longo do ciclo de vida de um produto químico, incluindo seu design, fabricação, uso e descarte final. A química verde também é

conhecida como química sustentável, pois ela previne a poluição em nível molecular, se aplica a todas as áreas da química, aplica soluções científicas inovadoras para problemas ambientais, reduz a fonte porque impede a geração de poluição, reduz os impactos negativos de produtos e processos químicos na saúde humana e no meio ambiente, diminui e às vezes elimina o risco de produtos e processos existentes e projeta produtos e processos químicos para reduzir seus riscos intrínsecos (EPA, 2019).

Dentre estes métodos encontram-se os processos oxidativos avançados (POAs), que são tecnologias desenvolvidas nos últimos anos e baseiam-se em processos físico-químicos capazes de alterar profundamente as estruturas químicas dos contaminantes (compostos orgânicos e inorgânicos), bem como na inativação de micro-organismos (DEZOTTI, 2008).

Ainda que utilizem diferentes sistemas reacionais, estes processos envolvem sobretudo a geração dos radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), que têm alto poder oxidante e não são seletivos.

Para geração de  $\cdot\text{OH}$  em POAs, pode ser utilizado o ferro de valência zero (FVZ), que promove a degradação redox dos poluentes em substâncias inertes, pois o FVZ possui baixo custo, é de fácil aquisição, apresenta baixa ou nula toxicidade e possui um elevado potencial de redução ( $E_0 \text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+} = -0,440\text{V}$ ). Nesse processo, o  $\text{Fe}^0$  sofre oxidação formando os íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  transferindo elétrons para o substrato e assim reduzindo as espécies contaminantes.

Considerando-se a importância dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  para produção de  $\cdot\text{OH}$  em POAs, uma fonte alternativa para o processo seria o aproveitamento da carepa de aço proveniente do descarte de indústrias siderúrgicas, pois esse material se mostra uma fonte bastante promissora para a obtenção dos íons citados.

O sistema siderúrgico é um gerador em potencial de resíduos sólidos, sendo que só no ano de 2017, segundo o relatório de sustentabilidade do Instituto Aço Brasil - IAB (2019), a geração de resíduos e coprodutos diretos (pós, lamas, escórias, refratários, fluff, carepas, etc.), para cada tonelada de aço produzido pelas empresas gerou 607kg, excluindo os resíduos indiretos. Sendo que a produção mundial de aço bruto no ano de 2017 foi de 34,4 milhões de toneladas, com isso gerando um total de 20,89 milhões de toneladas de coprodutos e resíduos diretos (IAB, 2019).

Desta forma, além de minimizar o custo dos POAs nas empresas utilizadoras do processo, que podem reutilizar a carepa por vários ciclos, a utilização desta contribuiria significativamente para redução de custos nas empresas geradoras que são oneradas pelo processo de destinação correta deste material.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o potencial da carepa de aço, coproduto oriundo da laminação siderúrgica, como agente catalítico em Processos de Oxidação Avançada (POAs) do tipo Tipo Fenton em molécula modelo de 2,4-DNF.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar a carepa de aço;
- Otimizar as condições de reação para a degradação utilizando a carepa em sistema de batelada;
- Utilizar reator de fluxo contínuo com capacidade reacionária de 150 mL para avaliar a degradação do composto modelo;
- Aperfeiçoar o processo oxidativo avançado na degradação da molécula modelo com a avaliação do efeito cinético e de variáveis de interesse.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 POLUIÇÃO

As atitudes comportamentais do ser humano, desde que ele se tornou parte dominante dos sistemas, tem uma tendência em sentido contrário à manutenção do equilíbrio ambiental. Ele desperdiça energia e desestabiliza as condições de equilíbrio pelo aumento de sua densidade populacional, muito além da capacidade de tolerância da natureza, e de suas exigências individuais. Como não pode criar as fontes que satisfaçam suas necessidades fora do sistema ecológico, o homem impõe uma pressão cada vez maior sobre o ambiente. Os impactos exercidos por ele podem ser de dois tipos: primeiro, o consumo de recursos naturais em ritmo acelerado, dificultando sua renovação pelo sistema ecológico; segundo, pela geração de produtos residuais em quantidades maiores do que as que podem ser integradas ao ciclo natural de nutrientes. Além desses dois significativos impactos, o homem chega até a introduzir materiais tóxicos no sistema ecológico que tolhem e destroem as forças naturais (GORETTI, 2010).

A poluição ambiental deve-se à presença, ao lançamento ou à liberação nas águas, no ar ou no solo de toda e qualquer forma de matéria ou energia com intensidade, quantidade, concentração ou características em desacordo com os padrões de qualidade ambiental estabelecidos por legislação, ocasionando, assim, interferência prejudicial aos usos preponderantes das águas, do ar e do solo. Conforme o tipo de poluente, podem ser distinguidas diversas formas de poluição: física, química, físico-química, bioquímica, biológica e radiativa. Já a contaminação é uma modificação da qualidade da água, provocada geralmente pelo homem, de tal forma a torná-la inapta ou danosa ao consumo por parte do homem, da indústria, da agricultura, da pesca, das atividades recreativas, dos animais domésticos e dos selvagens (DERISIO, 2013).

A atividade humana gera, cada vez mais, uma série de resíduos que, de uma maneira ou de outra, têm de ser dispostos no ambiente. A água – por suas propriedades e por possibilitar diluição, e dada a quantidade existente no globo terrestre – foi e continuará a ser o meio mais utilizado de que o homem se valerá para dispor de seus resíduos (DERISIO, 2013).

Poluentes orgânicos são tóxicos e prejudiciais, mesmo quando presentes em concentrações muito baixas. Portanto, sua remoção de águas poluídas é prioridade (BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, 2014).

Indústrias como as de papel e celulose, agricultura, fertilizantes, petroquímica, farmacêutica, explosivos, têxtil, e assim por diante, são fontes de efluentes potencialmente tóxicos (TONG, et al. 2017, PRABAKAR, et al. 2018)

Compostos aromáticos contendo nitrogênio, como nitrofenóis, nitrobenzenos e anilinas são produzidos em grandes quantidades e são amplamente utilizados como matérias-primas ou intermediários para a síntese de pesticidas, corantes, polímeros, pigmentos, produtos farmacêuticos, conservantes de madeira e produtos químicos de borracha. Estes compostos representam riscos significativos para a saúde, uma vez que são carcinogênicos (SHE et al., 2005).

### 3.2 FENOL E NITROFENOL

O fenol é a substância parental de uma série homóloga de compostos contendo um grupo hidroxila (OH) ligado diretamente ao anel aromático. Pertence à família dos álcoois devido à presença do grupo OH e é o membro aromático mais simples desta família. O grupo hidroxila do fenol determina sua acidez, enquanto o anel benzênico caracteriza sua basicidade. tem um baixo ponto de fusão, cristaliza em prismas incolores e tem um odor característico e ligeiramente pungente. No estado fundido, é um líquido móvel límpido e incolor. Na faixa de temperatura  $T < 68,4 \text{ }^\circ\text{C}$ , sua miscibilidade com a água é limitada; acima dessa temperatura é completamente miscível. Os pontos de fusão e solidificação do fenol são substancialmente reduzidos pela água. É facilmente solúvel na maioria dos solventes orgânicos (hidrocarbonetos aromáticos, álcoois, cetonas, éteres, ácidos, halogenados hidrocarbonetos, etc.), e um pouco menos solúvel em hidrocarbonetos alifáticos (PATAI, 2003)

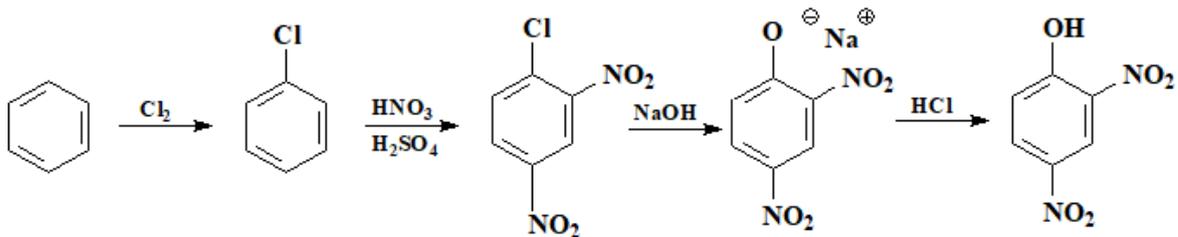
Os nitrofenóis são identificados como agentes prioritários de poluição em vários países do mundo, inclusive pela United States Environmental Protection Agency (USEPA), a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos onde, naquele país, sua concentração em água natural é restrita a  $< 10 \text{ ng.L}^{-1}$ . Eles pertencem ao grupo dos poluentes orgânicos persistentes (POP), que devem ser completamente eliminados, de acordo com a Convenção de Estocolmo de 2004. Devido à natureza persistente e às propriedades de bioacumulação, estão incluídos no grupo restrito de produtos químicos perigosos. Entre os nitrofenóis, 2-nitrofenol, 4-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol e 2-es-butil-4,6-dinitrofenol são categorizados como orgânicos tóxicos pela USEPA. O grupo nitro ajuda na estabilidade química do composto e, por sua vez, resiste à sua

biodegradação, devido à qual os nitrofenóis se acumulam nos tecidos adiposos e causam toxicidade (PILLAI e GUPTA, 2015).

### 3.3 DINITROFENOL

O dinitrofenol comercial é produzido pelo aquecimento do fenol com ácido sulfúrico diluído, resfriando o produto, e depois nitração mantendo à temperatura abaixo de 50 °C, ou por nitração com um ácido misto (mistura aquosa de ácidos sulfúrico e nítrico), sob cuidadoso controle de temperatura. O 2,3-, 2,5- e 3,4-DNF são preparados por nitração de m-nitrofenol. O 3,5-DNF é preparado pela substituição de um grupo nitro por metoxil em 1,3,5-trinitrobenzeno e desmetilação do dinitroanisole por cloreto de alumínio anidro. O 2,6-DNF é preparado por sulfonação e nitração de o-nitrofenol. O 2,6-DNF também é produzido como subproduto na síntese de 2,4-DNF, (Figura 1), por meio de 2,4-dinitroclorobenzeno. O aquecimento com hidróxido de sódio aquoso a 6% a 95-100 °C durante 4 horas hidrolisa o 2,4-dinitroclorobenzeno. O 2,4-DNF no produto hidrolisado é precipitado pela adição de ácido e o precipitado é removido por filtração. O resíduo é lavado para remover o ácido adicionado e o mais solúvel, 2,6-DNF (PATRICK N. B. et al., 2019)

Figura 1-Síntese de 2,4-DNF



Fonte: Autor, (2019)

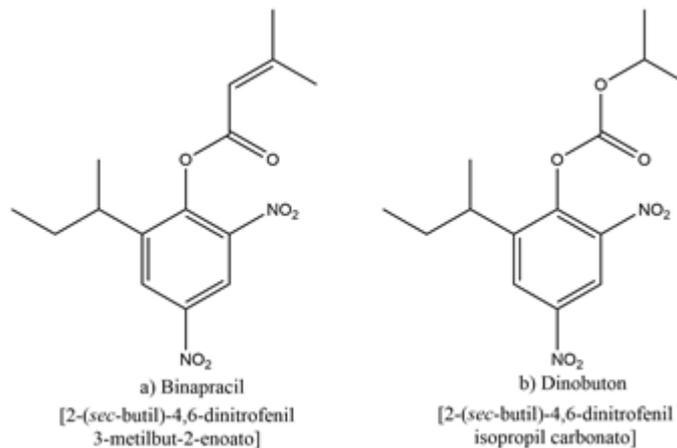
Os franceses usaram o dinitrofenol (DNF), na fabricação de munições durante a Primeira Guerra Mundial. Durante os anos 30, o 2,4-DNF, foi amplamente prescrito nos EUA como um fármaco para tratamento da obesidade. No entanto, no documento Federal Food, Drug and Cosmetic Act (EUA) de 1938, o 2,4-DNF foi descrito como uma substância "extremamente perigosa e imprópria para consumo humano" e o seu uso como fármaco foi proibido. Esta

proibição surge no seguimento de relatos de efeitos adversos graves, como o aparecimento de catarata e hipertermia, que pode levar à morte (GRUNDLINGH et al., 2011).

O 2,4-DNF é um tem sua maior aplicação no fabrico de explosivos, tintas, inseticidas, acaricidas e fungicidas. Os DNFs também são usados como inibidores nos alisamentos de purificação para reduzir a polimerização na fabricação de estireno (PATRICK N. B. et al., 2019).

Entre os principais pesticidas que utilizam o 2,4-DNF estão o Binapracil ou Binapacryl e o Dinobuton, (Figura 2) (PLIMMER, 2001).

**Figura 2 - Estrutura molecular do Binapracil e (b) de Dinobuton**



Fonte: Autor, (2019)

Asman et al. (2005) monitoraram a deposição úmida de nitrofenóis (incluindo 2,4-DNP) em dois locais na Dinamarca. Os autores mediram concentrações de alguns pesticidas selecionados e de nitrofenóis na chuva. Vários dos compostos, incluindo o 2,4-DNF, foram detectados, mas não quantificados. A deposição de 2,4-DNF chegou a um fator de 40 vezes maior que a da maioria dos pesticidas observados. Com os resultados obtidos puderam concluir que, embora esses pesticidas não fossem permitidos na Dinamarca, eles vinham de outros lugares e eram transportados de 60 a 80 km de sua origem (ASMAN et al., 2005).

Por causar problemas à saúde e ao meio ambiente, a legislação restringe à quantidade de compostos fenólicos presentes nos efluentes, sendo que no Brasil o valor máximo de fenóis totais é de  $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$  (CONAMA, [S.d.]).

Considerando seus efeitos ao meio ambiente e à saúde, como a recalcitrância e carcinogenicidade, a degradação do 2,4-DNF é de grande importância, contudo as tecnologias

convencionais de tratamento ainda não conseguiram prosperar nesse sentido (PILLAI e GUPTA, 2015).

### 3.4 PROCESSOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES

As propriedades da água residuária, as requisições legais, a área disponível e os custos de implantação e operação são princípios básicos na escolha do método de tratamento de efluente mais apropriado. Um sistema de tratamento, como mostrado na (Figura 3) é formado por várias operações e processos utilizados para remover ou transformar constituintes complexos em moléculas mais simples (PHILLIP et al., 2004).

Os compostos não biodegradáveis e de alta toxicidade não são geralmente removidos nas etapas do tratamento convencional de água, exigindo modificações nas estações existentes e a implantação de processos adicionais para atender à legislação (MORITA, 2010).

Devido à dificuldade de degradação, em alguns países a disposição final dos isômeros DNF são realizadas em um incinerador equipado com um depurador ácido para remover óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) (PATRICK N. B. et al., 2019).

**Figura 3 - Tratamentos convencionais de efluentes industriais.**



Fonte: Autor (2019).

### 3.4.1 Processos Físicos

Entre os processos de tratamento de efluentes, pode-se salientar os processos físicos, caracterizados por procedimentos de separação de fases, sendo que esta ação pode ocorrer através de gradeamento, peneiramento, sedimentação ou decantação e por flotação dos resíduos (CRESPILHO, et al. 2004).

#### 3.4.1.1 Gradeamento

O sistema de gradeamento tem a finalidade de reter o material sólido grosseiro em suspensão no esgoto. O gradeamento pode ser realizado utilizando grades compostas por barras metálicas equivalentes e igualmente separadas (de limpeza manual) ou por grades de limpeza mecânica (MARCONDES, 2012a).

#### 3.4.1.2 Peneiramento

O principal objetivo do peneiramento é a remoção de sólidos grosseiros com uma granulometria superior a 0,25 mm. As peneiras podem ser estáticas e rotativas, sendo que estas têm de ser usadas sobretudo, em sistemas de tratamento de águas residuárias industriais, uma vez que em vários casos, os sólidos separados conseguem ser reaproveitados (MELLO, 2007).

#### 3.4.1.3 Decantação

A decantação diminui parte da matéria orgânica existente, removendo os sólidos em sedimentáveis suspensão e sólidos flutuantes, já que o processo ainda se compõem de sólidos em suspensão, não grosseiros, e com maior peso que a parcela líquida. O processo de decantação acontece em decantadores ou tanques de sedimentação, onde os sólidos se sedimentam, indo para o fundo destes, produzindo assim o lodo primário bruto (MELLO, 2007).

#### 3.4.1.3 Flotação

Flotação é um método de separação de misturas que se baseia na inserção de bolhas de ar a uma suspensão de partículas. Dessa forma, constata-se que as partículas se unem às bolhas, desenvolvendo uma espuma que pode ser extraída da solução, separando assim seus

elementos de maneira eficaz. Esse processo representa exatamente o contrário da decantação das partículas (MASSI, L.; et al. 2008).

### 3.4.2 Processo Biológico

São classificados como processos biológicos, os que necessitam da ação de microrganismos aeróbios ou anaeróbios, na alteração da matéria orgânica, sob a forma de sólidos dissolvidos e em suspensão, em compostos simples como sais minerais, gás carbônico, água e outros, porquanto este método se subdivide em aeróbios e anaeróbios (MARCONDES, 2012b)

#### 3.4.2.1 Processo Biológico Aeróbico

No tratamento biológico aeróbio, os microrganismos, por meio de processos oxidativos, degradam as substâncias orgânicas, que são assimiladas como fonte de energia. Nesse método ocorre a utilização de  $O_2$  para biodegradação. Entre os processos aeróbios o de lodo ativado é o mais usado e de maior eficácia, o termo lodo ativado indica a massa microbiana floculante que se forma quando esgotos e outros efluentes biodegradáveis são expostos à aeração (BARCELLOS, C. H., CARVALHO, [S.d.]).

#### 3.4.2.2 Processo Biológico Anaeróbico

Nos processos anaeróbios de tratamento são utilizados microrganismos que degradam a matéria orgânica constante no efluente, sem oxigênio molecular, tendo como efeito final a formação de metano e dióxido de carbono, deixando na solução aquosa subprodutos como amônia, sulfetos e fosfatos. O processo de digestão é realizado por uma sequência de ações e por uma quantidade grande e variável de bactérias, tendo-se uma cadeia consecutiva de reações bioquímicas, onde no princípio ocorre a hidrólise ou quebra das moléculas de proteínas, lipídios e carboidratos até o desenvolvimento dos produtos finais, que são os gases metano e dióxido de carbono (MARCONDES, 2012b).

### 3.4.3 Processos Químicos

Processos químicos são os que se utilizam de produtos químicos que aumentam a eficiência para retirada de um elemento ou substância, modificando seu estado ou estrutura, ou alterando suas características químicas, podendo ser utilizados em conjunto com os processos físicos e biológicos. Os processos químicos visam remover substâncias não extintas a níveis almejados nos tratamentos físicos e biológicos como os nutrientes e microrganismos patogênicos, sendo eles, cloração, ozonização, radiação ultravioleta, processo eletrolítico, entre outros (MARCONDES, 2012b).

#### 3.4.3.1 Cloração

O produto químico mais habitualmente empregado no método de desinfecção de águas de abastecimento e residuárias é o cloro (SANTOS. et al., 2013). Seu uso começou com a aplicação de hipoclorito de sódio, obtido pela decomposição eletrolítica do cloreto de sódio. Após, passou a ser empregado na forma de cloro líquido ou gasoso e hipoclorito de cálcio (DANIEL, 2001).

O cloro e seus componentes são fortes agentes oxidantes. Geralmente, a reatividade do cloro diminui com a ampliação do pH, e sua rapidez de reação é elevada com o aumento da temperatura. As reações do cloro com compostos inorgânicos redutores, como sulfitos, sulfetos, íon ferroso e nitrito, são em geral muito rápidas. Determinados compostos orgânicos dissolvidos também reagem com o cloro, mas são indispensáveis várias horas para que a maioria das reações do cloro com compostos orgânicos se conclua (MEYER S. T., 1994).

#### 3.4.3.2 Ozonização

A ozonização é um procedimento utilizado tratamento de águas de abastecimento e águas residuárias, tendo um elevado potencial de oxidação. É aplicada como uma tecnologia que reduz ou remove vários padrões de poluição ambiental, como cor, concentração de fenóis, toxicidade, etc. A eficácia de remoção de carga orgânica pelo método de ozonização sofre a influência de múltiplos fatores, como tempo de tratamento, quantidade de ozônio aplicada, tipo de substrato e sobretudo, pH. (ASSALIN e DURÁN, 2007).

### 3.4.3.3 Radiação Ultravioleta

A radiação UV pode ser usada com êxito na inativação de algas e de micro-organismos patogênicos, pois ela causa danos em seu DNA, evitando sua reprodução. Também pode ser utilizada para destruição de compostos orgânicos em processos de degradação fotoquímicos e fotocatalíticos. As lâmpadas de radiação ultravioleta proporcionam uma vida útil variável devido alguns fatores, como: o composto tratado, pois sua natureza pode atacar a superfície da lâmpada, portanto torna-se de grande necessidade realizar a certificação de que sua eficácia, avaliada pela intensidade luminosa, está segura, porquanto se isso não ocorrer, o processo poderá ser afetado (VASCONCELOS e GOMES, 2009).

### 3.4.3.4 Processo Eletrolítico

A eletrólise é um processo químico onde uma reação de oxirredução é incitada pela corrente elétrica de forma não espontânea e decorre de uma propriedade iônica, onde substâncias iônicas têm a capacidade de transportar corrente elétrica em soluções aquosas. Fundamenta-se na descarga de íons, onde acontece uma perda de carga por parte de cátions e ânions. Para realizar a eletrólise é utilizado um gerador em uma cuba eletrolítica. O princípio ativo é proporcionar energia elétrica para converter em energia química. O meio que sofrerá a eletrólise deve ser condutor, possuir íons. A aquisição de íons livres se dá pela fusão de substâncias iônicas e pela dissociação ou ionização delas em meio aquoso. A dissociação em meio aquoso acontece através do sortimento de uma corrente contínua para dois polos, um negativo (cátodo) e um positivo (ânodo) que permanecem eletricamente carregados. Assim, advém a descarga de íons, onde acontece uma perda de carga por parte de cátions e ânions. Por conseguinte, os cátions irão receber elétrons, sofrendo redução, ao mesmo tempo que os ânions irão ceder elétrons, sofrendo oxidação. Essas reações acontecem entre dois ou mais eletrodos imersos em uma solução condutora, onde será constituída uma diferença de potencial elétrico. As substâncias iônicas conduzem corrente elétrica quando fundidas ou em soluções aquosas, e a condução de corrente elétrica ocorre pela geração de substâncias nos eletrodos (FERREIRA, A. B. ; ANDRADE et al., 2017).

### 3.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são fundamentados na produção de radicais livres, essencialmente o radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) que possui elevado poder oxidante quando comparado a outros elementos, Tabela 1 e pode proporcionar a degradação de inúmeros compostos poluentes em alguns minutos (HIRVONEN, et al., 1996; NOGUEIRA e JARDIM, 1998; SILVA, 2007).

Tabela 1 Potencial Redox dos principais oxidantes

<b>ESPÉCIE</b>	<b>POTENCIAL REDOX (V)</b>
Flúor	3,03
Radical Hidroxila	2,80
Oxigênio Atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de Cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

Fonte: adaptado de Terra, (2008)

O radical hidroxila reage rápida e indiscriminadamente com diversos compostos orgânicos de variadas formas, sendo por adição à dupla ligação ou por abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas (SOUZA et al., 2010; TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, 2004). O efeito dessas reações é a concepção de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, dando início a várias reações de degradação, podendo derivar em espécies inócuas, como  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (Equação 1) (SAFARZADEH-AMIRI et al., 1997)



O  $\cdot\text{OH}$  é formado através de reações da combinação de oxidantes, como o ozônio ( $\text{O}_3$ ) e o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), com radiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis), e catalizadores, como íons metálicos ou semicondutores

Os POAs são divididos em sistemas homogêneos e heterogêneos, conforme aparentando na Tabela 2 (SOUZA et al., 2010).

Tabela 2 Sistemas característicos de Processos Oxidativos Avançados.

<b>PROCESSO</b>	<b>HOMOGÊNEO</b>	<b>HETEROGÊNO</b>
	O <sub>3</sub> /UV	
<b>Com Irradiação</b>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	Fotocatálise Heterogênea (TiO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /UV)
	Foto-Fenton	
<b>Sem Irradiação</b>	O <sub>3</sub> / <sup>•</sup> OH	O <sub>3</sub> /Catalisador
	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
	Reativo de Fenton	

Fonte: adaptado de SOUZA, et al., (2010).

Os sistemas homogêneos, não utilizam catalisadores sólidos, e a degradação do poluente orgânico pode ser realizada através de dois mecanismos diferentes (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

- Fotólise direta com radiação ultravioleta (UV), onde a luz é a fonte única capaz de destruir o poluente. Em analogia a outros POAs, a fotólise direta, comumente, exibe um rendimento menor.
- Produção de OH<sup>•</sup>, que tem poder oxidante alto sendo responsável pela oxidação dos compostos orgânicos. Sua geração é capaz de ocorrer devido à presença de oxidantes fortes, como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e O<sub>3</sub>, com ou sem irradiação.

Os sistemas heterogêneos tem a presença de catalisadores sólidos e se distinguem dos homogêneos pela presença dos catalisadores semicondutores, que elevam a velocidade da reação e são usadas para se atingir o equilíbrio químico sem sofrer alteração química, essas reações são nomeadas de reações catalíticas (CIOLA, 1981).

Dentre as vantagens relevantes conexas ao uso de tecnologias baseadas em POAs, podemos mencionar que:

- Introduzem importantes modificações químicas no substrato, podendo até induzir a sua total mineralização (SARRIA, et al. 2002; TABRIZI e MEHRVAR, 2004)
- Viabilizam, por não serem específicos, a utilização para a degradação de substratos de qualquer natureza química, como a degradação de contaminantes refratários e tóxicos,

de que o tratamento biológico pode ser disposto por oxidação avançada parcial (GOGATE e PANDIT, 2004; KIWI, et al., 1994; PARRA, e PATRICIA, 2001; SCOTT e OLLIS, 1995). Podem ser utilizados para diminuir a concentração de compostos desenvolvidos em fases de pré-tratamento, como aromáticos halogenados formados durante a desinfecção convencional (TABRIZI e MEHRVAR, 2004). Os POAs podem ser aplicados no tratamento de contaminantes em que a concentração seja em partículas por bilhão (ppb), por exemplo (DOMÈNECH et al., 2004; GOGATE e PANDIT, 2004):

- Na maior parte dos casos, não geram resíduos, exceto alguns procedimentos que podem implicar em precipitação como por exemplo, óxidos férricos (MORAIS, 2005).

Como qualquer tratamento, os POAs não podem ser aplicados descomedidamente a qualquer tipo de resíduo (MORAIS, 2005). Entre as condições limitantes de aplicabilidade, se enfatizam (DOMÈNECH et al., 2004; FREIRE et al., 2000):

- Nem todos os métodos tem disponibilidade em escala adequada;
- Os valores podem ser altos, especialmente pelo emprego de energia;
- Existe desenvolvimento de subprodutos de reação, que em determinados casos são tóxicos;
- Oferecem restrições de aplicação em condições de alta concentração de poluentes.

Entre os processos de geração de  $\cdot\text{OH}$ , destacam-se os sistemas que empregam ozônio, peróxido de hidrogênio, a fotocatalise heterogênea e reagente de Fenton (FREIRE et al., 2000).

Os contaminantes orgânicos podem ser oxidados pelo  $\cdot\text{OH}$  de acordo com distintos mecanismos básicos que dependem da estrutura do contaminante orgânico, sendo estes: a) abstração de átomo de hidrogênio; b) transferência eletrônica; e c) adição eletrofílica (BRITO et al., 2012; NOGUEIRA et al., 2007).

### 3.5.1 Mecanismos de formação dos radicais $\cdot\text{OH}$

As reações dos processos fotocatalíticos têm sido estudadas por alguns autores, dentre eles al-Ekabi e Serpone, (1988), Okamoto et al., (1985). De acordo com esses autores, os  $\cdot\text{OH}$  são indicados como as espécies reativas envolvidas nas reações de degradação fotocatalítica, porque são espécies muito oxidantes, de existência curta e capazes de oxidar diversos compostos orgânicos, mineralizando e transformando estes em dióxido de carbono, água e sais inorgânicos.

Uma das formas de produção de radicais  $\cdot\text{OH}$  é através de reações com uma partícula de semicondutor, como o  $\text{TiO}_2$ , que possui uma banda de valência, onde os elétrons não têm

movimento livre e uma banda de condução, onde os elétrons são livres para se agitarem. Entre essas bandas há uma diferença de energia, denominada *bandgap* (PARMON et al., 2002).

Um outro caminho de concepção dos  $\cdot\text{OH}$  é através da utilização de peróxido de hidrogênio, que é um agente oxidante com potencial de oxidação de 2,8 V. e na maioria dos casos, é acrescentado no sistema em concentrações que variam entre 35, 50 ou 70% p/p. Contudo, há trabalhos em que este oxidante é produzido no próprio meio, como Qiang et al. (2002), que produziram este oxidante eletroquimicamente através de oxigênio dissolvido em solutos ácidos.

### 3.5.2 Tratamentos Baseados em Ozônio ( $\text{O}_3$ )

O ozônio tem alto poder oxidante ( $E_0 = 2,08 \text{ V}$ ). Ele é a configuração triatômica do oxigênio e, em fase aquosa se decompõe rapidamente a oxigênio e espécies radicalares (FREIRE et al., 2000; KUNZ et al., 2002).

Existem duas espécies de reações contendo ozônio: a direta, onde a molécula de ozônio reage diretamente com outras moléculas orgânicas ou inorgânicas, pela adição eletrofílica e indireta, por meio de reações radicalares (sobretudo  $\cdot\text{OH}$ ) (KUNZ et al., 2002). Ademais, há diversas formas do  $\text{O}_3$  produzir  $\cdot\text{OH}$ , pois depende de que elementos estejam presentes no sistema reacional (UV,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou  $\text{OH}^-$ ) (HUANG et al. 1993; PELEGRINI et al. 1993).

A ação conjunta do ozônio com irradiação UV também se torna interessante à medida em que existem ao mesmo tempo 3 processos de degradação: a fotólise direta, a ozonização direta e a oxidação por radicais hidroxila, que causam reações rápidas e não seletivas (BELTRÁN et al. 1995; BENITEZ et al., 1994; LAI et al., 1995; OELLER et al., 1997).

Essa conversão começa com a fotólise de ozônio produzindo peróxido de hidrogênio. Em seguida, o íon hidroperóxido ( $\text{HO}_2^-$ ) pode reagir com ozônio para produzir  $\text{O}_3^-$  e radicais hidroxila. Estas espécies iniciam uma reação em cadeia e, como resultado, compostos normalmente refratários à simples ozonização são rapidamente convertidos a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , (Equação 2) (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).



Os processos que empregam ozônio ainda podem ser combinados com peróxido de hidrogênio. As reações se iniciam com uma transferência eletrônica do peróxido de hidrogênio, formando o íon hidroperóxido. Posteriormente, o íon hidroperóxido reage com

ozônio para formar  $O_3^-$  e o radical hidroperóxido. Estes produtos tem a capacidade de produzir radicais hidroxila e, contanto que esses radicais se encontrem formados, a produção de outros radicais hidroxila adota o mecanismo autocatalítico, (Equação 3). Em pH neutro a básico, a decomposição de  $O_3$  pode ser representada simplificada pela (Equação 4) (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).



### 3.5.3 Tratamentos Baseados em UV

A irradiação UV pode ser utilizada sozinha na inativação de algas (ALAM et al., 2001) e na inativação de microorganismos patogênicos (DONAIRE e JARDIM, 2001), pois que ela causa danos em seu DNA, freando sua reprodução. Também pode ser usada na destruição de compostos orgânicos em métodos de degradação fotoquímicos e fotocatalíticos. Os  $\cdot OH$ , que são as espécies oxidantes nesses processos, podem ser gerados através da utilização de oxidantes, como ozônio, peróxido de hidrogênio, Fenton, etc, sem irradiação UV. Todavia, o uso combinado desses oxidantes com UV possui vantagens, como o aumento da eficiência dos processos catalíticos) (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

### 3.5.4 Processo Fenton

O emprego do reagente de Fenton envolve a presença de  $Fe^{2+}/H_2O_2$ , na geração de radicais livres a partir de um processo químico. Entre os POAs, a reação de Fenton é uma das técnicas mais utilizadas no tratamento de solos e águas contaminadas, visto que os reagentes são prontamente encontrados e apresentam baixo valor. Geralmente, a reação envolve três etapas principais: iniciação, propagação e termino, tendo como principal produto o radical (TERRA, 2008). A Tabela 3 mostra as principais reações e seus valores de  $k_2$  para as reações de Fenton relatadas na literatura.

Tabela 3 : Constantes absolutas de taxa de segunda ordem para as principais reações envolvidas em um sistema Fenton a pH ~ 3

Reação	$k_2$ ( $M^{-1} s^{-1}$ )	Número
<b>Início</b>		
$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + \cdot OH + OH^-$	55	(1)
<b>Catálise: <math>Fe^{2+}</math> regeneração</b>		
$H_2O_2 + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^* + H^+$	$3.1 \times 10^{-3}$	(2)
$Fe^{3+} + HO_2^* \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+$	$2 \times 10^4$	(3)
$Fe^{3+} + O_2^{\cdot -} \rightarrow Fe^{2+} + O_2$	$5 \times 10^7$	(4)
$Fe^{3+} + O_2^{\cdot -} + 2H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2H_2O_2$	$1.0 \times 10^7$	(5)
<b>Propagação</b>		
$H_2O_2 + \cdot OH \rightarrow H_2O + HO_2^*$	$3.3 \times 10^7$	(6)
$HO_2^* \rightleftharpoons H^+ + O_2^{\cdot -}$	$4.8^a$	(7)
$RH + \cdot OH \rightarrow R^* + H_2O$	$10^7 - 10^9$	(8)
$Ar + \cdot OH \rightarrow ArOH^*$	$10^8 - 10^{10}$	(9)
<b>Inibição / término</b>		
$Fe^{2+} + \cdot OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$	$4.3 \times 10^8$	(10)
$Fe^{2+} + HO_2^* + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2$	$1.2 \times 10^6$	(11)
$O_2^{\cdot -} + HO_2^* + H^+ \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$9.7 \times 10^7$	(12)
$HO_2^* + HO_2^* \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$8.3 \times 10^5$	(13)
$HO_2^* + \cdot OH \rightarrow H_2O + O_2$	$7.1 \times 10^9$	(14)
$O_2^{\cdot -} + \cdot OH \rightarrow OH^- + O_2$	$1.0 \times 10^{10}$	(15)
$O_2^{\cdot -} + \cdot OH + H_2O \rightarrow H_2O_2 + OH^- + \frac{1}{2} O_2$	$9.7 \times 10^7$	(16)
$\cdot OH + \cdot OH \rightarrow H_2O_2$	$5.2 \times 10^9$	(17)

Fonte: adaptado de Brillas et al., (2009).

O mecanismo geralmente aceito do Processo Fenton é iniciado pela formação de  $\cdot OH$  de acordo com a clássica reação de Fenton (1), que foi bem comprovada por meio de sondas químicas e técnicas espectroscópicas, como spin-trapping. O processo de Fenton se torna operativo a um pH ótimo de 2,8 a 3,0, onde a reação de Fenton (1) é propagada pelo comportamento catalítico do par  $Fe^{3+} / Fe^{2+}$  com um elevado número de ciclos, até 2.200 como máximo (BURNS et al., 2010). Espera-se que o  $Fe^{2+}$  seja regenerado lentamente a partir da reação chamada Like-Fenton (2) entre  $Fe^{3+}$  e  $H_2O_2$  produzindo o radical hidroperoxila ( $HO_2^*$ ). Esta espécie exibe um baixo poder de oxidação em comparação com  $\cdot OH$ , pois na prática é pouco reativa em relação à matéria orgânica (BRILLAS et al., 2009). No entanto, o  $Fe^{2+}$  pode ser regenerado mais rapidamente após a redução de  $Fe^{3+}$  com o  $HO_2^*$  da reação (3) ou com o íon superóxido ( $O_2^{\cdot -}$ ) das reações (4) e (5). A propagação da reação de Fenton (1) envolve a geração de  $HO_2^*$  pela reação (6) e  $O_2^{\cdot -}$  pela reação (7), bem como o ataque do  $\cdot OH$  a saturados (RH) ou aromáticos orgânicos (Ar), formando derivados desidrogenados ou hidroxilados via reação (8) ou (9), respectivamente. Vale ressaltar que a reação (2) e, primordialmente, a reação (6) desempenham um papel de limpeza com a destruição do  $H_2O_2$  e, portanto, são reações

parasitárias competindo com a reação de Fenton (1). As reações de inibição (10) - (17) promovem a remoção de oxigênio reativo (ROS), competindo assim com a destruição do substrato orgânico e eventualmente restringindo o alcance de vários parâmetros experimentais. A existência da reação (10), por exemplo, tem enorme importância, pois determina o ótimo teor de  $\text{Fe}^{2+}$  no meio para minimizar o consumo de  $\cdot\text{OH}$ . Pode se afirmar também que as reações (12) - (17) desempenham um papel relativamente menor, apesar de seus valores de  $k_2$  serem bastante altos, devido à baixa concentração de radicais de ROS no volume. Este limita a sua ocorrência em comparação com outras reações que envolvem a participação de algumas espécies não-radicaais, como as reações (10) e (11) (ZHOU e OTURAN, 2018).

A regeneração de  $\text{Fe}^{2+}$  a partir de  $\text{Fe}^{3+}$  produzida durante o processo de Fenton é um fator com alto impacto na eficiência do tratamento. Um controle preciso de variáveis experimentais como pH, temperatura,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e concentrações de catalisador são cruciais (BRILLAS et al., 2009). A atividade catalítica das espécies de ferro é determinada principalmente pelo pH da solução, que é ótimo em pH 2,8, pois permite a concentração máxima disponível de  $\text{Fe}^{2+}$  e, conseqüentemente, produz a maior taxa de reação de Fenton (1). Por outro lado, o uso de  $\text{pH} < 2$  aumenta a formação da forma protonada inerte  $\text{H}_3\text{O}^{2+}$ , enquanto em  $\text{pH} > 5$  o  $\text{Fe}^{3+}$  precipita em forma de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , sendo que a quantidade de catalisador em solução diminui, e o  $\text{H}_2\text{O}_2$  é dividido em  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (ZHOU e OTURAN, 2018).

A temperatura também é parâmetro relevante, cuja influência precisa ser verificada para cada estudo de caso. Em geral, a cinética da reação é melhorada com o aquecimento, embora isso acelere a decomposição química de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Quanto à concentração de ambos os reagentes de Fenton, ela deve ser otimizada com base na relação  $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{H}_2\text{O}_2]$  utilizados, em vez de tratá-los de forma independente (ZHOU e OTURAN, 2018).

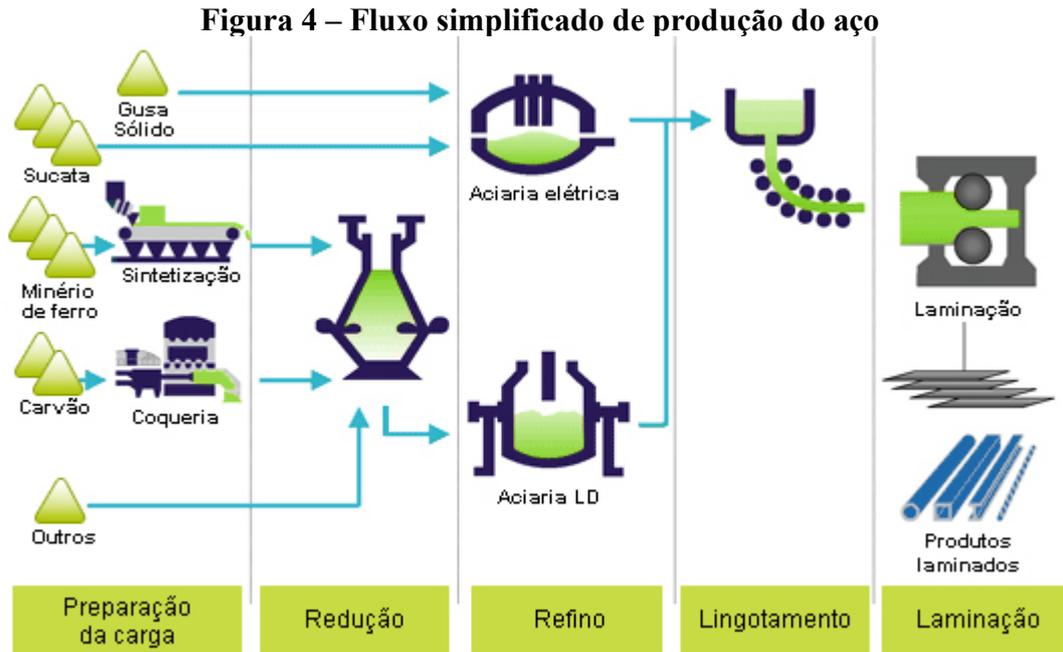
As principais vantagens do processo de Fenton para o tratamento de águas residuais são sua operação simples e flexível com fácil implementação em plantas industriais, produtos químicos de fácil manuseio e a não necessidade de entrada de energia, porém como desvantagens temos o custo e riscos relativamente altos relacionados ao armazenamento, transporte e manuseio de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , grandes quantidades de produtos químicos para acidificar os efluentes a pH 2-4 e para neutralizar soluções tratadas antes da eliminação, acúmulo de lodo de ferro que precisa ser gerenciado no final do tratamento e a mineralização global que não é viável devido à formação de complexos de  $\text{Fe}^{3+}$  com ácidos carboxílicos gerados que não podem ser destruídos com  $\cdot\text{OH}$ . (PIGNATELLO et al. 2006).

### 3.6 SIDERURGIA

A siderurgia é o ramo da indústria que se ocupa da fabricação do aço. Tem como objetivo a obtenção de aço a partir de matérias-primas e a conformação deste aço em produtos que possam ser empregados por outros ramos industriais. O elemento efetivo para o processo da produção do aço na indústria siderúrgica é o ferro, que se encontra na forma de minerais como hematita e a magnetita. Sendo o ferro um dos elementos mais fartos na natureza torna-se um metal de aquisição fácil. Tem pouca utilização quando em seu estado puro, porém quando associado a outros metais forma-se a liga de aço (MOURÃO, 2013).

O aço é produzido, basicamente, a partir de minério de ferro, carvão e cal. A fabricação do aço, (Figura 4), pode ser dividida em quatro etapas:

- Preparação da carga, onde grande parte do minério de ferro (finos) é aglomerada utilizando-se cal e finos de coque. O produto resultante é chamado de sinter. O carvão é processado na coqueria e transforma-se em coque.;
- Redução, quando essas matérias-primas, agora preparadas, são carregadas no alto forno. Oxigênio aquecido a uma temperatura de 1000°C é soprado pela parte de baixo do alto forno. O carvão, em contato com o oxigênio, produz calor que funde a carga metálica e dá início ao processo de redução do minério de ferro em um metal líquido: o ferro-gusa. O gusa é uma liga de ferro e carbono com um teor de carbono muito elevado.
- Refino, em que aciarias a oxigênio ou elétricas são utilizadas para transformar o gusa líquido ou sólido e a sucata de ferro e aço em aço líquido. Nessa etapa parte do carbono contido no gusa é removido juntamente com impurezas. A maior parte do aço líquido é solidificada em equipamentos de lingotamento contínuo para produzir semiacabados, lingotes e blocos.
- Laminação, que é a fase onde os semiacabados, lingotes e blocos são processados por equipamentos chamados laminadores e transformados em uma grande variedade de produtos siderúrgicos, cuja nomenclatura depende de sua forma e/ou composição química (IAB, 2019).



Fonte: IAB, (2019).

### 3.6.1 Carepa de Aço

O aço carece de atributos especiais que são conferidos ao longo dos diversos processos de transformação: refino primário, refino secundário, lingotamento contínuo, laminação a quente, decapagem, laminação a frio e revestimento. As placas de aço, posteriormente ao lingotamento contínuo passam por um forno de reaquecimento para chegarem à temperatura de laminação, próxima de 1.200°C. Devido à natureza oxidante da atmosfera, se desenvolve uma camada de óxidos na superfície das placas, a qual é comumente conhecida na indústria como “carepa de aço ou carepa de laminação” (GINZBURG, 1989).

Antes da realização do processo de laminação a quente, as chapas de aço são submetidas a um jateamento de água numa pressão de 20,59 MPa para a remoção desse conjunto de óxidos (Figura 5). Os materiais removidos (carepa de laminação em conjunto com a água), são encaminhados a uma cisterna, onde são separados por decantação (VERNILLI, 2012).

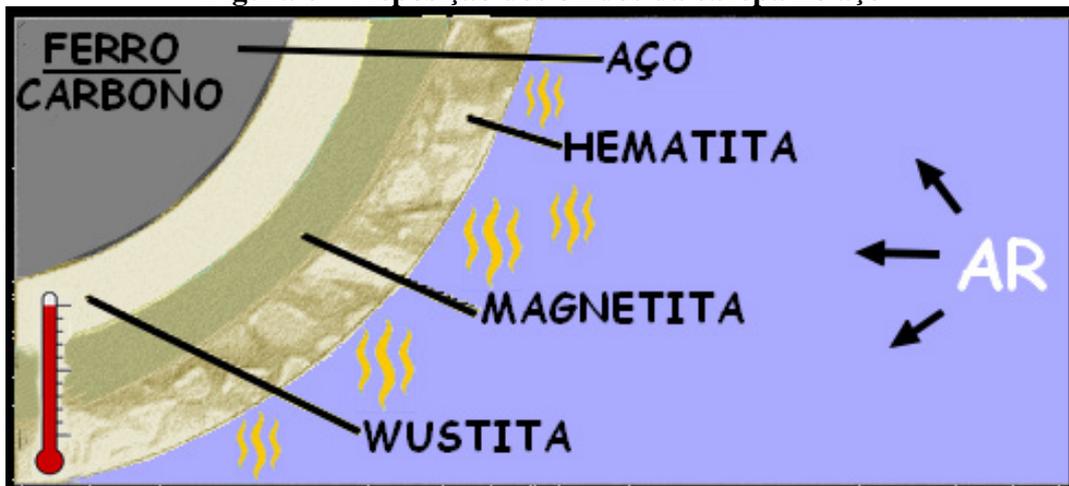
**Figura 5 - Carepa afixada em tarugo de aço e após ser eliminada do tarugo**



Fonte: Brasil, (2019); Autor, (2019).

A carepa, portanto, é um coproduto originário da oxidação da superfície do aço quando submetido ao gradiente térmico, mas pode ocorrer também por meio da corrosão ou atuação do tempo. Na seção siderúrgica, a produção média é capaz de superar facilmente as 1000 toneladas/mês nas usinas interligadas. Seus óxidos de ferro são constituídos por wustita ( $\text{FeO}$ ), hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), como mostrado na (Figura 6), sendo que sua espessura normalmente não ultrapassa a 10  $\mu\text{m}$  nas condições normais de laminação a quente e seu acondicionamento em pátios de resíduos deve ser cuidadosamente realizado seguindo-se as normas ambientais relacionadas, pois para a classificação de resíduos, considerando-se o anexo-A da NBR 10004:2004, a carepa, por ter óleo em sua constituição, classifica-se como resíduo de classe I (perigoso) (CUNHA et al.2006).

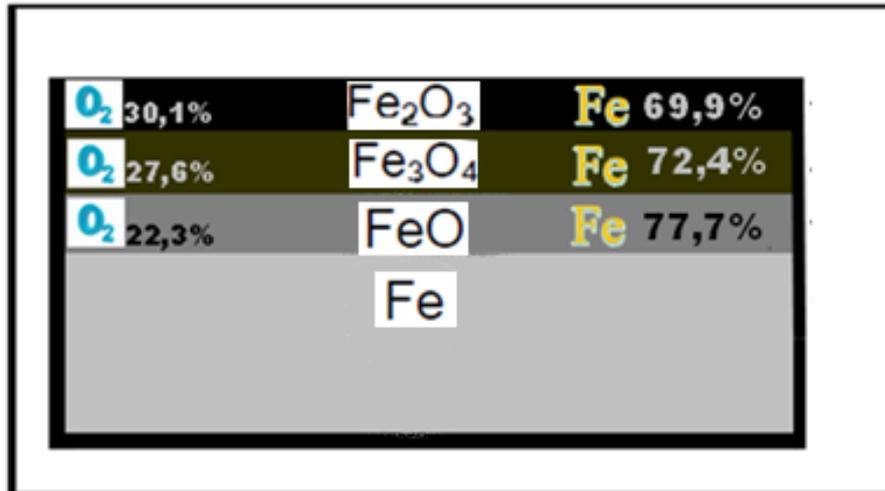
**Figura 6 - Disposição dos óxidos da carepa no aço**



Fonte: Adaptado de Costa, (2017).

No caso específico do ferro, há grande afinidade por oxigênio. O diagrama de fases para o sistema Fe-O mostrado na (Figura 7), apresenta as várias fases formadas para diferentes teores destes elementos (GAUCHE et al., 2008; LEITE, 2008).

**Figura 7-: Óxidos de ferro e suas porcentagens de O<sub>2</sub> e Fe**



Fonte: adaptado de Leite, (2008).

### 3.6.2 Carepa de Aço Como Meio Catalítico

Em contraste com os sais de ferro solúveis, tais como o FeSO<sub>4</sub>, utilizados no processo Fenton, o uso de carepa de aço (após tratada e dimensionada a um tamanho de partícula da ordem de 0,2 a 5 mm) como fonte de íons Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>, possui a vantagem de fácil disponibilidade, de ser um material reciclável de baixo custo e capacidade de degradar vários contaminantes orgânicos e inorgânicos (PEREIRA e FREIRE, 2006; LIU et al., 2015). Esta forma também não possui os efeitos deletérios como o SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> residual que pode ser esperado quando utilizado FeSO<sub>4</sub>. No entanto, seu uso sofre algumas restrições, como a grande quantidade de produção de lamas secundárias devido a precipitação de hidróxidos de ferro e carbonatos de ferro, pH de trabalho restrito e reatividade lenta (LOFRANO et al., 2017).

Nano partículas de ferro zero valente (nFZV) são uma alternativa com maior grau de eficiência no meio ambiental devido seu tamanho ser normalmente menor que 100 nm (CHEN e colab., 2012) Uma área de superfície maior, alta densidade de sítios reativos na sua superfície e a facilidade de dispersão são fatores preponderantes para o sucesso das nFZV, embora o custo de produção seja elevado. A limitação grave no uso de nFZV é a sua aglomeração rápida (AMBIKA Et al., 2016)

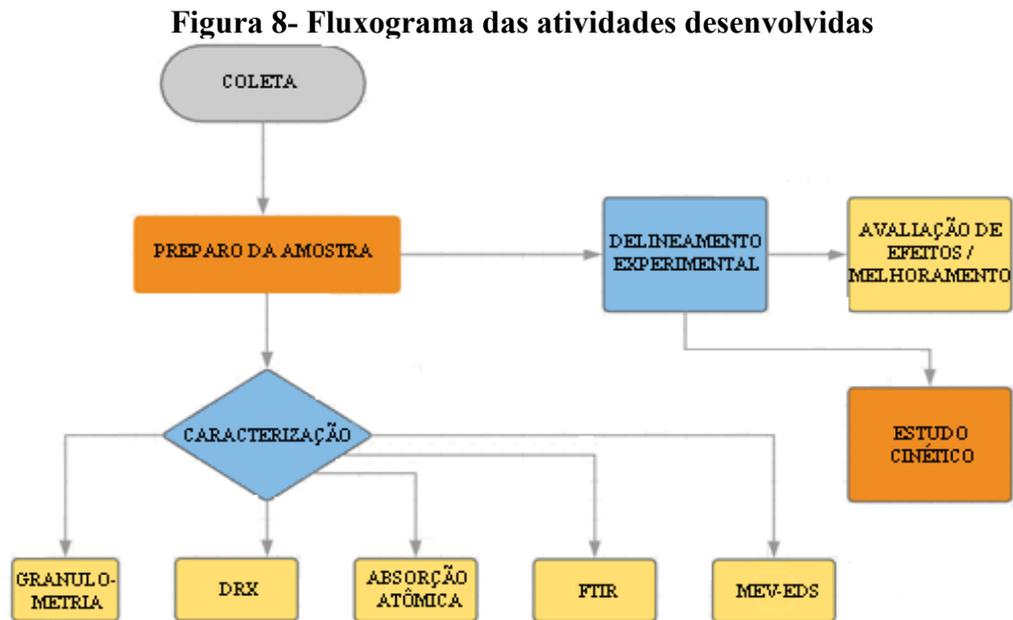
A aglomeração diminui a área de superfície específica que, por sua vez, leva a redução da reatividade (NURMI et al., 2005). As nFZV são propensas à passivação mesmo antes da utilização. Foi relatado que o transporte de nFZV não modificado é limitado a apenas alguns metros (KRAJANGPAN et al., 2009). A adição de estabilizadores à suspensão de nFZV torna-se necessária para limitar as forças de atração (Vander Waals) que promovem a aglomeração e para alcançar a dispersão das partículas. Além disso, estabilizadores podem conferir toxicidade e, portanto, o processo pode deixar de ser realmente ecológico (QUINN et al. 2005).

Outro aspecto importante que é comum e negligenciado é o método de produção das nanopartículas, pois a produção convencional de nFZV usando boro-hidreto de sódio e outros agentes redutores perigosos incorrem em grandes custos, aumentam a preocupação com a segurança gerando gases tóxicos e fluxos de resíduos e devido a isso, torna-se imperativo investigar outras alternativas para produção em grande escala de partículas equivalentemente eficientes como nFZV (LI et al., 2006).

Foi observado que as mesopartículas de ferro zero valente (mZVI) com tamanhos de partícula médio da ordem de 20,9  $\mu\text{m}$ , que permeiam entre as FZV brutas e nFZV (que por sua vez apresentam diâmetros entre 2000 nm e 5 nm respectivamente), podem superar as adversidades encontradas nessas últimas em aplicações de campo, pois possuem características vantajosas tais como tamanho, mobilidade, reatividade e estabilidade contra aglomeração. Prevê-se que a eficácia da tecnologia de FZV pode ser maximizada e tornada sustentável com o uso de mFZV produzidas por meios mecânicos de moagem. Esses meios podem superar as graves desvantagens da síntese de nFZV pelo produto químico convencional e simultaneamente fornecerem um tamanho de partícula em um diâmetro de mesoescala, que desta forma não possuiria as adversidades das FZV brutas. Assim é possível afirmar que as partículas de mFZV são apropriadas para serem usadas especialmente em condições onde o processo de degradação se faz necessário. (AMBIKA et al., 2016).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas referentes ao desenvolvimento dessa pesquisa estão resumidas no fluxograma a seguir (Figura 8).



Fonte: Autor, (2019).

### 4.1 COLETA

A coleta do material, gerado no processo de laminação a quente, foi realizada na empresa AESA, que manufatura molas, artefatos e expanders, localizada na cidade de Cambé, Paraná, sendo posteriormente embalada em sacos plásticos e enviada pela empresa à UTFPR-Pato Branco. O material é oriundo da laminação de aço para a fabricação de molas de suspensão de caminhões e descartado para recolhimento e posterior tratamento por empresa especializada. Após recebido, o material foi quarteado manualmente até reduzir a amostra inicial de 10 kg para 500 g, sendo então armazenado para posterior caracterização e uso.

## 4.2 PREPARO DA AMOSTRA

A carepa foi amostrada por quarteamento manual e secada em estufa, da marca Marconi, (Figura 9), à 110°C por 2 horas, para eliminação de umidade, esfriada à temperatura ambiente.

**Figura 9 - Secagem da carepa em estufa**



Fonte: Autor (2019)

## 4.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

### 4.3.1 Análise Granulométrica

O ensaio de granulometria é o procedimento empregado para a cotação do percentual em peso que cada faixa mencionada de tamanho de partículas representa na massa total de ensaio, com o objetivo de conhecer a distribuição granulométrica do agregado e representá-la através de uma curva, possibilitando assim a determinação de suas características físicas.

O experimento foi realizado através de separação em duas partes de 500 g de cada amostra e repassadas a um jogo de peneiras onde permaneceram em peneiramento por 30 minutos em agitador eletromagnético de peneiras com frequência de 4,5 Hz, sendo as malhas empregadas no experimento descritas na Tabela 4.

Tabela 4 Especificações das peneiras utilizadas

<b>Tyler</b>	<b>Milímetros (mm)</b>	<b>Tyler</b>	<b>Milímetros (mm)</b>
<b>1/2"</b>	<b>12,5</b>	<b>28</b>	<b>0,60</b>
<b>3/8"</b>	<b>9,50</b>	<b>35</b>	<b>0,42</b>
<b>1/4"</b>	<b>6,35</b>	<b>48</b>	<b>0,30</b>
<b>4</b>	<b>4,75</b>	<b>60</b>	<b>0,25</b>
<b>6</b>	<b>3,36</b>	<b>100</b>	<b>0,15</b>
<b>9</b>	<b>2,00</b>	<b>115</b>	<b>0,125</b>
<b>14</b>	<b>1,20</b>		

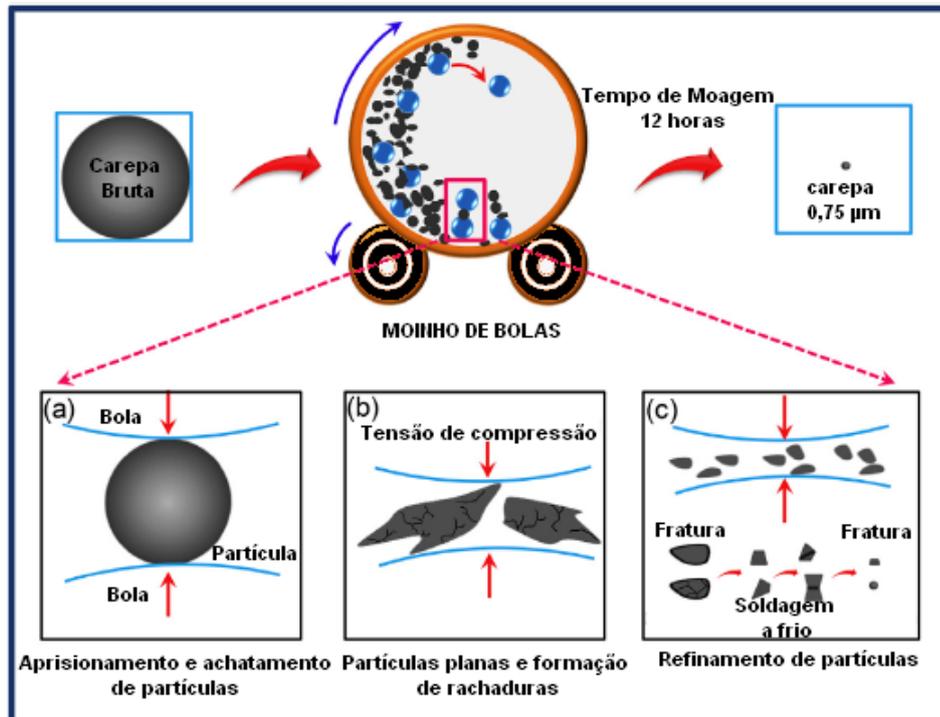
Fonte: Autor (2019).

#### 4.3.2 Moagem em Moinho de Bolas

A operação de cominuição tem como objetivo alcançar uma granulometria apropriada ao produto ou mesmo às fases posteriores do processo da industrial, sendo que com a fragmentação tem-se o aumento de área superficial específica, facilitando a cinética de reações na superfície de catalisadores (NASCIMENTO, 2013).

Um dos processos de cominuição é a moagem em moinho de bolas, sendo este utilizado para se obter um tamanho de partícula adequada a nossa necessidade. Durante o estágio inicial de moagem da carepa, grandes partículas de ferro presas entre as esferas são quebradas devido às forças de compressão formadas pela colisão de esferas, como ilustra a (Figura 10a). Este microforjamento mediado por tensão mecânica local alterou a forma das partículas por achatamento. Enquanto isso, a deformação das partículas começou e propagou rachaduras que levaram à desintegração das partículas. Este fenômeno é mostrado na (Figura 10b). A superfície e interface recém-formadas permitiram que as partículas passassem por uma soldagem a frio e aglomeração, o que poderia aumentar substancialmente o tamanho das partículas. Porém, pode-se verificar que durante este estágio, a fratura dominou a soldagem. Conforme a moagem progrediu, a necessidade de energia para quebrar a partícula continuou aumentando e atingiu o equilíbrio entre soldagem e fraturamento, conforme ilustrado na (Figura 10c). O tempo adicional de moagem não afetou a redução do tamanho das partículas (AMBIKA et al., 2016).

Figura 10 - Moagem da carepa em moinho de bolas.



Fonte: Adaptado de Ambika et al., (2016).

#### 4.3.3 Difração de Raios X (DRX)

A determinação das fases cristalinas estruturais da carepa de aço e parâmetros cristalográficos foram obtidos por DRX. O difratômetro utilizado foi o aparelho Rigaku (modelo Mini Flex 600), com radiação de cobre ( $\text{CuK}\alpha$   $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ), potência de 40 kV e corrente de 15 mA, intervalo de  $2\theta$  de 10 a  $90^\circ$ , com passo de  $0,02^\circ$  e velocidade de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ . As análises foram realizadas na Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Pato Branco (UTFPR-PB).

Para identificar as fases foi realizada a comparação dos dados dos difratogramas com os padrões de difração do banco de dados cristalográficos ICDD (*The International Centre for Diffraction Data*).

#### 4.3.4 Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS)

Para quantificação dos teores de lixiviação de ferro em solução foi utilizado um espectrofotômetro de absorção atômica Perkin Elmer, modelo Pinaacle 900T, operando em método de atomização por chama, utilizando  $\text{C}_2\text{H}_2$  (acetileno):ar e lâmpadas de ferro (Fe)

( $\lambda=248$  nm), sendo as análises realizadas na Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Pato Branco (UTFPR-PB).

#### 4.3.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR realizadas na Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Pato Branco (UTFPR-PB), com a finalidade de avaliar a superfície das amostras e determinar os grupamentos funcionais constantes nos materiais. Para tanto, foram realizadas as análises em espectrofotômetro (Modelo Perkin Elmer FT-IR Frontier). Os espectros obtidos por transmitância foram de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 32x e acumulações de 4x.

#### 4.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS)

Para aferir a distribuição espacial de ferro e oxigênio na superfície da carepa, foram empregados detectores de elétrons retroespalhados, tensão 15 kV. Foram obtidas informações sobre a composição superficial e a morfologia da amostra. As análises foram conduzidas em equipamento MEV-FEG Tescan VEGA3 LMU com EDS (Oxford) e realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná – Curitiba (UFPR-CT).

#### 4.3.7 Determinação de $\text{Fe}^{+2}$ , $\text{Fe}^{+3}$ e Fe Total

Foi utilizada, para determinação de ferro residual, uma metodologia modificada do *Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater* e adaptada para nosso experimento. Para análise de  $\text{Fe}^{+2}$  foi transferida para tubo de ensaio 5 mL de amostra, adicionada uma gota de tampão pH 3,0 100  $\mu\text{L}$  de solução de 1,10 fenantrolina e após 5 minutos realizada a leitura de absorbância em 510 nm.

Para Fe Total foi transferido 5 mL de amostra para um tubo de ensaio, adicionado uma gota de solução tampão pH 3,0 100  $\mu\text{L}$  de solução de hidroquinona 1%, 100  $\mu\text{L}$  de solução de 1,10 fenantrolina sendo realizada leitura de absorbância em 510 nm após 5 minutos.

A análise para de  $\text{Fe}^{+3}$  foi realizada a partir da diferença de Fe Total e  $\text{Fe}^{+2}$  ( $[\text{Fe}^{+3}] = [\text{Fe Total}] - [\text{Fe}^{+2}]$ ). Após às análises, foi determinada a concentração dos elementos por analogia à curva analítica realizada a partir de soluções de sulfato ferroso em concentrações de 0 a 10 mg/L.

#### 4.3.8 Determinação Espectrofotométrica de 2,4-dinitrofenol (2,4-DNF)

As análises foram realizadas em equipamento Perkin Elmer Lambda 45. A obtenção dos espectros foi num intervalo de comprimento de onda de 200 a 600 nm, passo 2 nm, compreendendo, assim, as regiões do visível e do ultravioleta do espectro eletromagnético.

#### 4.4 PLANEJAMENTO FATORIAL

Com a finalidade de estimar a potencialidade da carepa de aço no processo de Fenton, foi realizada a avaliação quantitativa da influência causada pelas variáveis independentes concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em mL (X1) e concentração de carepa de aço em gramas (X2), o desenho experimental no qual consta os níveis avaliados para cada fator experimental está ilustrado na Tabela 5, sendo que a resposta avaliada foi percentual de redução da absorvância de 2,4-DNF medido no seu comprimento de onda de máxima absorção ( $\lambda_{\text{máx}}$ ).

Tabela 5- Variáveis independentes para o planejamento experimental.

Variáveis	Código	-1	0	1
Dose de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL)	x1	0,5	0,75	1,0
Massa de Carepa (g)	x2	10	12,5	20

Fonte: Autor, (2019).

Além dos quatro experimentos principais (dois níveis e duas variáveis) realizou-se 3 pontos centrais, configurando um delineamento completo (*full factorial*) totalizando 7 experimentos. Um modelo estatístico (Equação 5) foi determinado e as respostas deste foram estudadas pela metodologia de superfície de resposta (BARROS NETO et al., 1995). As análises estatísticas foram realizadas no programa Statgraphics Plus 5.1.

$$\hat{Y}_i = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i X_i + \sum_{i=1}^n b_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n b_{ij} X_i X_j \quad (5)$$

Onde: Y= resposta das variáveis (redução percentual da concentração de 2,4-DNF); b<sub>0</sub>, b<sub>i</sub>...=coeficiente de regressão; X<sub>i</sub>, X<sub>j</sub>...=variáveis em estudo (volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e quantidade de carepa)

Os ensaios foram realizados em plataforma de agitação orbital (*shaker*) a 200 rpm, empregando-se carepa e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, segundo condições estabelecidas por delineamento experimental

utilizando 100 mL de solução sintética com concentração de 20 mg L<sup>-1</sup> de 2,4-dinitrofol em pH 3,0 a 25 ± 2 °C. Alíquotas foram coletadas a cada 20 minutos e analisadas pôr varredura em espectrofotômetro UV-Vis. O mesmo procedimento foi realizado para adsorção para avaliar a influência desta etapa na degradação do 2,4-DNF, sendo seu percentual de degradação obtido pela (Equação 6).

$$\% \text{Redução} = \frac{\text{ABS}_f - \text{ABS}_0}{\text{ABS}_0} * 100\% \quad (6)$$

Onde ABS<sub>0</sub> é a absorbância inicial de 2,4-DNF 20 mg/L a ser degradada e ABS<sub>f</sub> é a absorbância final da mesma em determinado tempo reacional.

#### 4.5 PREPARO DA SOLUÇÃO DE 2,4 DINITROFENOL (2,4-DNF)

Foi preparada a solução 2,4-DNF a 20 mg L<sup>-1</sup> (massa/volume), diluindo-se 20 mg de 2,4-dinitrofenol Sigma-Aldrich, ensaio ≥ 98.0%, contendo ≥ 15% de água, em balão volumétrico de 1000 mL com água destilada. A solução foi agitada manualmente à temperatura ambiente para solubilização do 2,4-DNF. A solução foi utilizada como composto modelo para avaliação da potencialidade de uso da carepa de aço em processos de oxidação avançada. Após os ensaios, todas as amostras tiveram seu pH ajustado para a faixa de 7,0 a 7,6 e filtrados em membrana Milipore 0,45 µm, sendo então utilizadas para metodologias de controle analítico.

#### 4.6 CONTROLE ANALÍTICO

##### 4.6.1 Espectrometria Ultravioleta-Visível (UV-vis)

Utilizada a mais de meio século, a espectrometria molecular na região ultravioleta-visível (UV-Vis) é utilizada para quantificar várias espécies moleculares orgânicas, inorgânicas e em amostras bioquímicas de materiais dos mais diferentes tipos (FREITAS, 2006).

O método tem fundamentação em medidas de absorção molecular em matérias que são estimuladas a sofrer mudanças eletrônicas devido à absorção de energia quantizada na região UV-Vis. Para isso, emprega-se um feixe de luz branca incidente sobre uma amostra (espécie molecular) que absorve luz e a radiação resultante emergente é detectada pela cor complementar da radiação absorvida (SKOOG et al.,2002).

Os espectros de UV-Vis obtidos foram através de espectrofotômetro UV-vis (Evolution 60s), empregando cubetas de quartzo de caminho ótico 1,0 cm, no laboratório de análises biológicas da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Pato Branco (UTFPR-PB).

#### 4.6.2 Fenóis Totais

A quantidade de fenóis foi quantificada pelo método padrão espectrofotométrico de Folin-Ciocalteu, tendo a finalidade de avaliação da concentração de fenóis presentes no pré-tratamento e pós-tratamento. Para o padrão referencial utilizou-se ácido gálico. Foi transferida para um tubo de ensaio uma alíquota de 0,5 mL da amostra, adicionado 2,5 mL do reagente Folin-Ciocalteu 10% sendo mantido em repouso durante 5 minutos.

Posteriormente, foi adicionado 2,0 mL de carbonato de sódio 4%, conservado em repouso ao abrigo da luz por 2 horas. Após o repouso, foram obtidas as absorbâncias em comprimento de onda de 740 nm em espectrofotômetro (Evolution 60s). Nas mesmas condições foi realizado o procedimento com uma amostra em branco. Por meio da interpolação dos dados obtidos por curva de calibração utilizando ácido gálico o teor de fenólicos foi obtido.

#### 4.6.3 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)

A cromatografia é um método de separação em que os elementos a serem separados são difundidos entre duas fases: uma fixa e de grande área superficial denominada fase estacionária, e outra designada fase móvel onde um fluido percola através da fase estacionária (LANÇAS, 2009).

No processo de cromatografia a separação dos compostos ou mistura de compostos está fundamentada na migração diferencial dos componentes desta mistura, o que ocorre devido a diferentes interações do analito e as duas fases: móvel/estacionária.

Para a quantificação de 2,4-DNF foram realizadas análises utilizando-se cromatografia líquida de alta eficiência com fase reversa em equipamento Varian, modelo 920-LC (Walnut Creek, C.A, US). A fase móvel foi composta por metanol e água na proporção volumétrica de 70:30, com fluxo isocrático de 0,8 mL min<sup>-1</sup>, detector com arranjo de diodo (PDA) com varredura de 190 a 700 nm em canais simultâneos de 254 e 275 nm a 25 °C. A coluna foi do tipo Coluna Zorbax Extend-C18 150X4,6Mm 5µm. Os compostos foram identificados por comparação de tempos de retenção e dados espectrais obtidos a partir de padrões autênticos sigma-aldrich.

#### 4.6.4 Ecotoxicidade

Ecotoxicologia é a conexão de ecologia e toxicidade, já que a ecologia é o estudo do intercâmbio dos seres vivos entre si e com o meio ambiente onde habitam; toxicologia é a ciência que busca compreender os efeitos causados por substâncias químicas, bioquímicas e os processos biológicos responsáveis por essas implicações, considerando a sensibilidade de diferentes tipos de organismos à exposição de substâncias químicas e as relativas toxicidades de diferentes substâncias. O objetivo da ecotoxicologia, através da análise de toxicidade é entender e prever as consequências de substâncias químicas em seres vivos e grupos naturais (CHAPMAN, 2002).

As Resoluções N° 357/2005 e N° 430/2011 do CONAMA determinam o uso de bioensaios toxicológicos como parâmetros qualitativos das águas e efluentes. Os biotestes são realizados considerando os vários níveis tróficos, utilizando bactérias (decompositores), algas (produtores primários), protozoários (consumidores primários), microcrustáceos (consumidores) e peixes (consumidores finais) (KNIE e LOPES, 2004). As avaliações incidem em sujeitar os organismos-teste ao efluente e avaliar as modificações morfológicas, fisiológicas e comportamentais.

Bioensaios se diferenciam pelo tempo de exposição e são classificados por agudos ou crônicos. A análise de toxicidade aguda é realizada em organismos-testes e avaliam alterações em um período de tempo curto, entre 0 a 96 horas e na maioria das vezes provocam a mortalidade. Eles estabelecem uma analogia entre a porção administrada e a magnitude de efeitos adversos notados. Já os testes de toxicidade crônica, é analisado o efeito quando os organismos-testes são submetidos a poluentes por um longo período de tempo. A toxicidade crônica está amarrada diretamente aos resultados da toxicidade aguda, devido às concentrações subletais, que são calculadas pela concentração letal média ( $CL_{50}$ ) (VALENTIM e DEZOTTI, 2008).

A estimativa da toxicidade aguda das amostras submetidas aos ensaios de degradação foi verificada empregando a bactéria *Escherichia coli* como bioindicador, sendo avaliada a redução ou inibição do seu crescimento pelo agente estressante (efluente bruto e tratado).

Foi preparado 200 mL de caldo E.C. e transferido para um frasco de Erlenmeyer esterilizado. Foram preparadas soluções de 40 mL de meio E.C. em frascos de Erlenmeyer nas proporções de 40 mL de meio E.C. com 5 mL de solução de 2,-DNF 20 mg L<sup>-1</sup> sem tratamento, 40 mL de meio E.C. com 5 mL de solução de 2,4-DNF 20 mg L<sup>-1</sup> tratado em condição

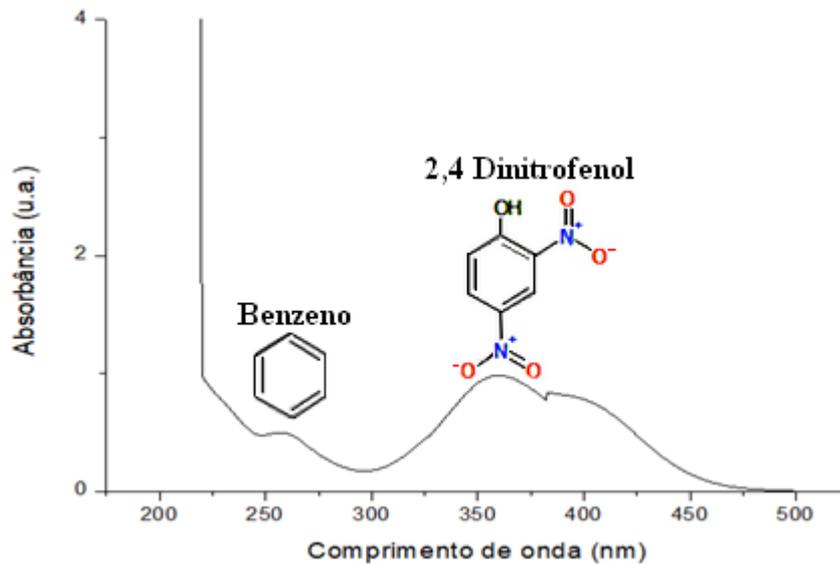
intermediária e 40 mL de meio E.C. com 5 mL de solução de 2,4-DNF 20 mg L<sup>-1</sup> com melhor tratamento, sendo utilizado para controle 40 mL de meio E.C. sem adição de 2,4-DNF. Após, foi transferida uma alçada de E. coli e encubada em cada frasco, sendo levados estes ao shaker em temperatura de 37°C ± 2°C, retirando-se alíquotas após 120 minutos. O sinal analítico medido e considerado proporcional à concentração celular bacteriana foi a absorvância em 600 nm, conforme metodologia modificada de Botelho et al., (2012).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 PERFIL DE ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-vis)

A (Figura 11). nos mostra o espectro de adsorção ultravioleta da solução de 2,- DNF na faixa de 175 a 500 nm. O pico em 260 nm é atribuído à transição do anel de benzeno de monoaromáticos, e o pico em 357 nm, como comprimento de onda de máxima absorção ( $\lambda_{\text{máx}}$ ), foi atribuído à conjugação do anel de benzeno e do grupo cromóforo, isto é,  $-\text{NO}_2$ .

**Figura 11- Espectro de adsorção ultravioleta da solução de 2,4-DNF**

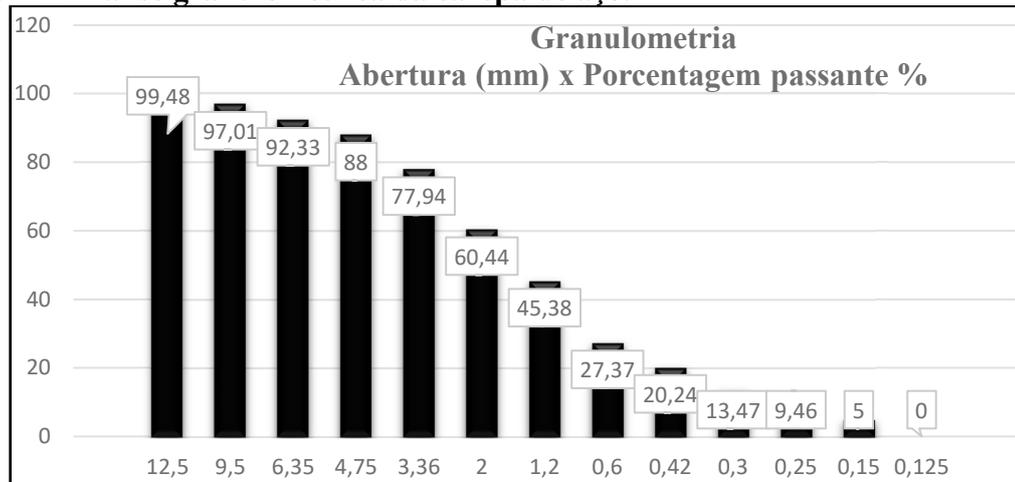


Fonte: Autor (2019)

### 5.2 CARACTERIZAÇÃO DA CAREPA DE AÇO

#### 5.2.1 Análise Granulométrica

Conforme podemos notar na (Figura 12)., a carepa de aço possui tamanhos de partículas diferentes, variando a distribuição das dimensões do agregado de pouco mais de 12,5 mm até 0,15mm. Essa irregularidade se dá não só pela característica natural do produto, mas também pelo manejo deste que é deveras quebradiço.

**Figura 12- Análise granulométrica da carepa de aço.**

Fonte: Autor (2019).

Considerando mais que 99% da carepa de aço presente na amostra tem granulometria menor que 12,5 mm, faz-se necessário a moagem para obter um material com menor tamanho de partícula e que seja uniforme.

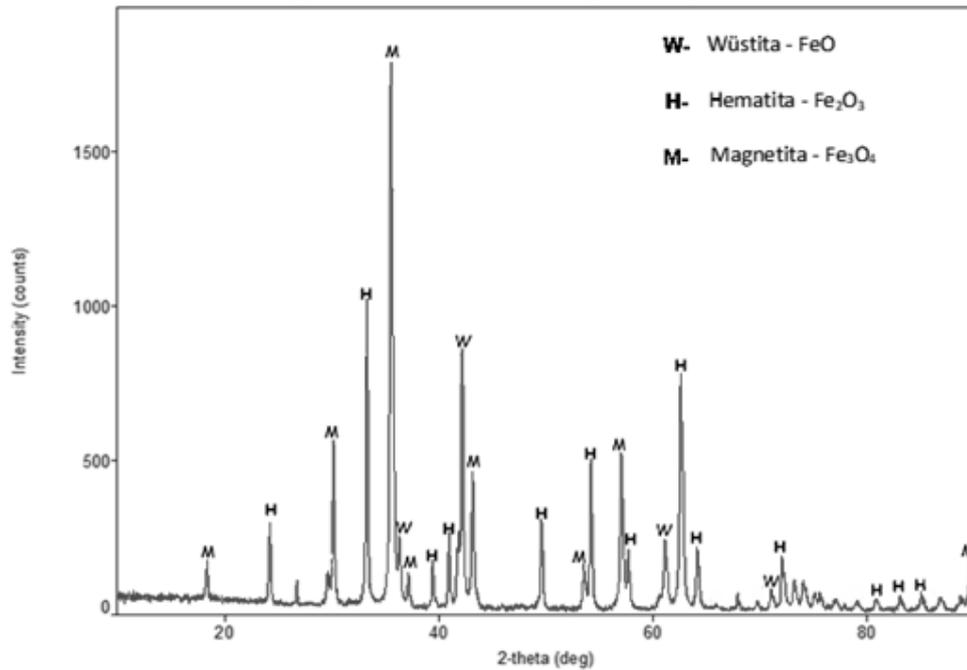
Com isso concluímos que se faz necessário o processo de moagem para obter-se uma quantidade de produto com diâmetro de partícula adequado à utilização como agente catalítico, pois o tamanho da área superficial tem influência direta com a potencialidade esperada da carepa.

### 5.2.2 Difratomia de Raios X (DRX)

A (Figura 13) apresenta o resultado da análise de DRX da carepa de aço, que demonstra picos acentuados e estreitos, peculiares de material com estrutura bastante ordenada e elevada cristalinidade. Em concordância com as fichas cristalográficas os resultados são coerentes com os dados de composição de fases cristalinas características da carepa onde a amostra exibe respectivamente picos típicos dos óxidos de Wustita, Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) 027850, Hematita: (ICSD) 064599 e Magnetita (ICSD) 085177, havendo predominância de magnetita e wustita e não tendo sido possível a identificação de fases cristalinas de ferro valência zero. Estes resultados são semelhantes aos encontrados por Mohamed et al.(2013).

Uma técnica que permite localizar o ferro metálico nas carepas é a difração de elétrons retroespalhados (EBSD) (BIROSCA et al., 2004 e WEST et al., 2005).

**Figura 10-DRX da carepa de aço.**



Fonte:Autor (2019)

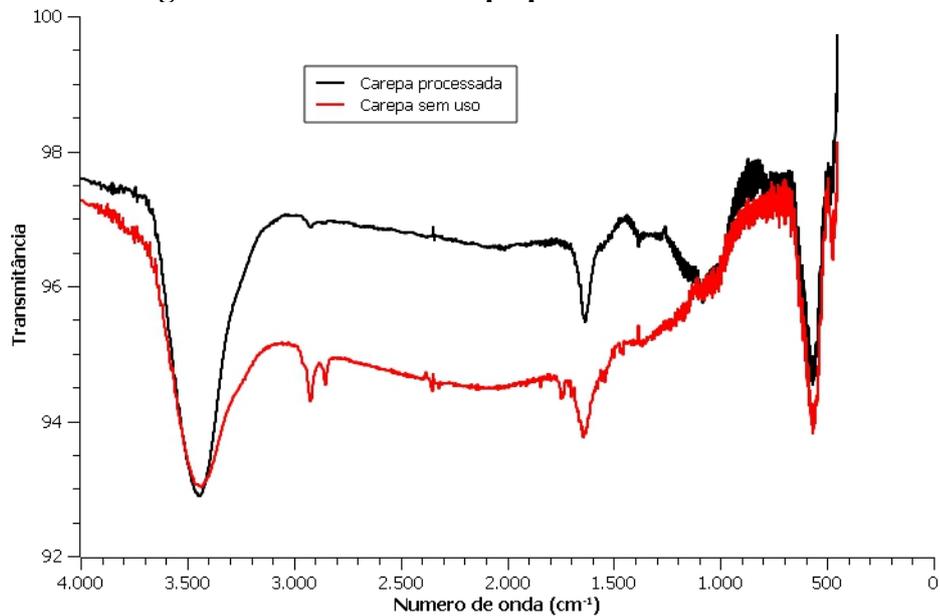
. Estes resultados são coerentes com os dados de composição de fases cristalinas características da carepa, identificadas em por três tipos de óxido, a wustita (W) – FeO, hematita (H) – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e magnetita (M) – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, como demonstrado na difratometria de raios X,

### 5.2.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Um espectro na região do infravermelho apresentará, na maioria das vezes, um grande número de bandas de absorção que caracterizam a existência de um determinado grupo funcional (BARBOSA, 2007).

Verificou-se pequenas diferenças visíveis na intensidade das bandas nos espectros de infravermelho com transformada de Fourier ilustrados pela (Figura 14), os picos de wustita, hematita e magnetita não foram significativamente reduzidos, sendo que o mesmo se verificou com bandas em 667, 560 e 464 cm<sup>-1</sup>, características de vibrações de óxidos de ferro no espectro FTIR sendo a diferença mais perceptível representadas pelas duas bandas próximas de 2900 cm<sup>-1</sup> atribuídas a vibrações de deformação axial de C-H de matéria orgânica provavelmente devido a resíduos de óleos remanescentes, os quais são removidos com a aplicação do tratamento.

**Figura 11 -- FTIR de carepa processada e sem uso**

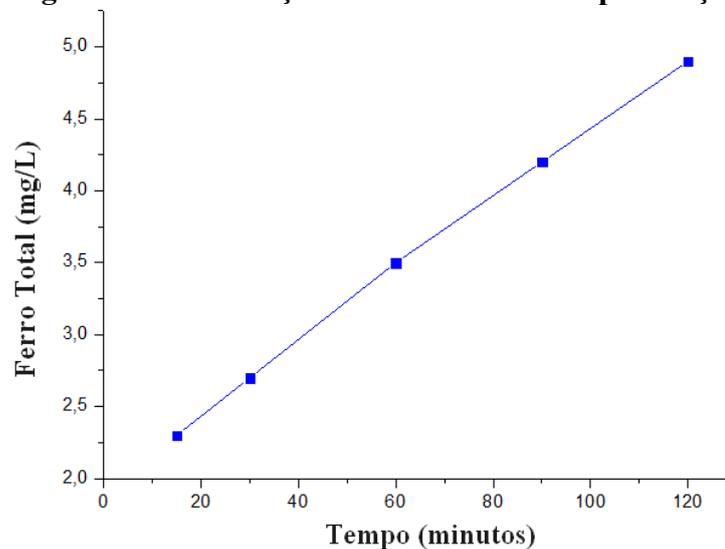


Fonte: Autor, (2019)

#### 5.2.4 Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS)

A Espectroscopia de Absorção Atômica foi realizada com o intuito de confirmar o teor de ferro constituinte nas amostras e para a realização dos ensaios de lixiviação de ferro total. Neste contexto, quando 20 g de amostra foi suspensa em 200 mL de água ( $100 \text{ g L}^{-1}$ ), em pH 3,0 a  $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  e agitada a 200 rpm em sistema de agitação orbital, o perfil de lixiviação de ferro da (Figura 15). foi obtido.

**Figura 12 -- Lixiviação de Fe Total da carepa de aço.**



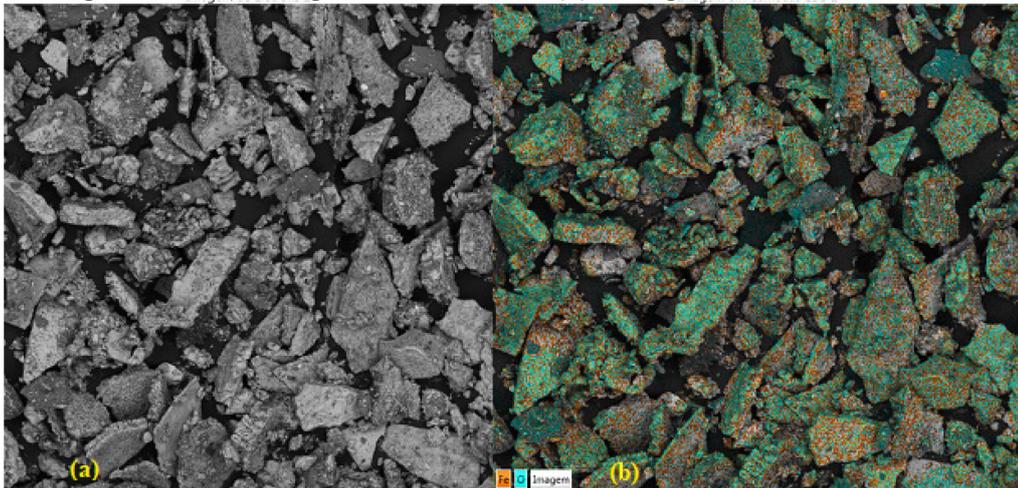
Fonte: Autor, (2019)

De maneira geral, a liberação de ferro total para a massa considerada de carepa alcança uma taxa de 3,5 mg de Fe/hora, sendo que reduz significativamente na segunda hora, atingindo 4,9 mg de Fe em 120 minutos.

### 5.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS)

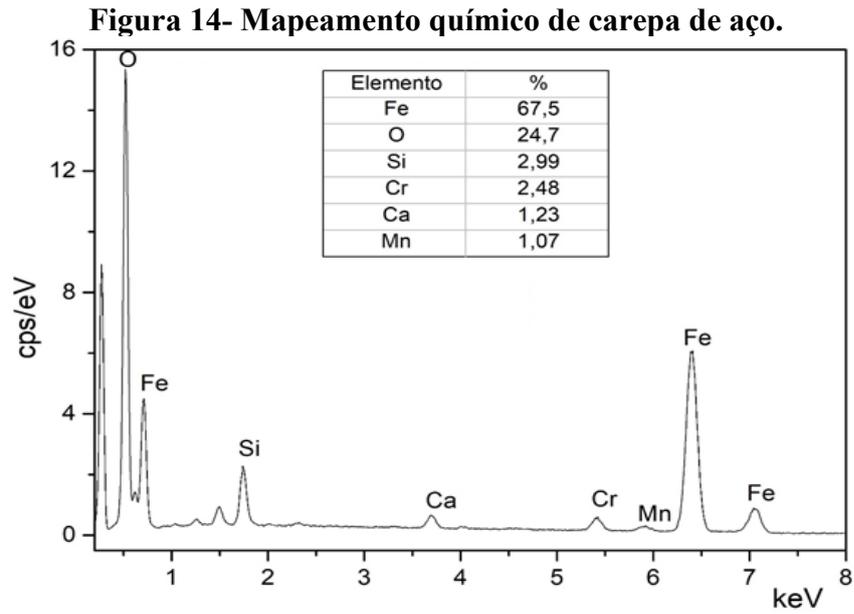
As micrografias obtidas através Microscopia eletrônica de Varredura (Figura 16), revelam partículas disformes, macroporosas e de relativa complexidade microestrutural. Observam-se também regiões que apresentam diferentes tonalidades que estão relacionadas, principalmente, as variedades de compostos e suas densidades existentes na amostra.

**Figura 13- (a)-Imagem de elétrons e (b) -imagem em camadas EDS.**



Fonte: Autor, (2019).

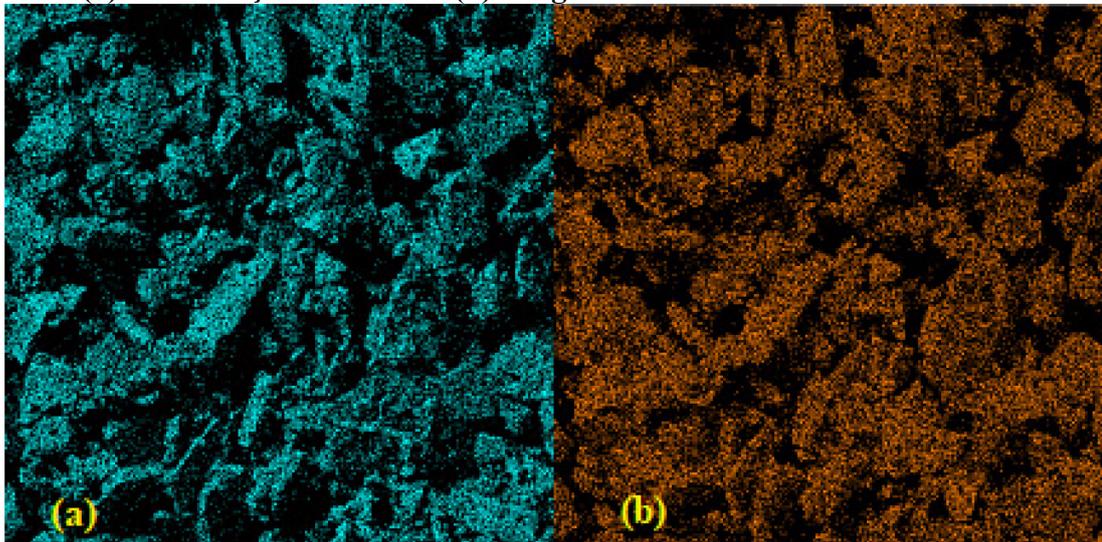
De acordo com o mapeamento químico obtido através da técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) em uma parte do material e mostrado na (Figura 17), elementos como Ferro (Fe), Oxigênio (O), Silício (Si), Cromo (Cr), Manganês (Mn) e Cálcio (Ca), constituem a carepa de aço, sendo que Ferro e Oxigênio apresentam as maiores porcentagens, 67,5 e 24,7%, respectivamente.



Fonte: Autor, (2019)

A partir da imagem em camadas EDS é possível observar a distribuição espacial dos elementos preponderantes ferro e o oxigênio (Figura 18)., o que confirma a indicação de intensa presença de óxidos de ferro.

**Figura 15(a) Distribuição de Ferro e (b) Oxigênio.**



Fonte: Autor, (2019)

### 5.3 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Buscando estabelecer as condições de maior eficiência na degradação do 2,4-dinitrofenol foi realizado um estudo utilizando um planejamento fatorial  $2^2$  com triplicata no ponto central considerando as variáveis independentes dose de peróxido de hidrogênio (mL) e quantidade (g) de carepa. A Tabela 6 revela os valores reais, codificados e as respostas, em cuja análise, notou-se que as duas variáveis utilizadas, influenciam diretamente a resposta. Os valores para os efeitos de pH e massa, indicam que quanto menor for o pH e maior for a massa de esferas mais significativa a descoloração. Os níveis para as variáveis em estudo foram selecionados a partir de antecedentes bibliográficos como os estudos de Crespilho et al., (2004), Cunha et al., (2006), COSTA, (2017a), e ensaios de lixiviação de carepa.

Tabela 6- Matriz do planejamento fatorial e resultados obtidos

Ensaio	Níveis codificados		Valores reais		Redução de Absorbância ( $\lambda_{\text{máx}}$ 542 nm)
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Dose de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (X <sub>1</sub> )	Massa de Carepa (X <sub>2</sub> )	Degradação de 2,4-DNF (%)
<b>1</b>	-1	-1	0,5 mL	10 g	95,2
<b>2</b>	+1	-1	1,0 mL	10 g	89,4
<b>3</b>	-1	+1	0,5 mL	20 g	95,5
<b>4</b>	<b>+1</b>	<b>+1</b>	<b>1,0 mL</b>	<b>20 g</b>	<b>98,5</b>
<b>5</b>	0	0	0,75 mL	12,5 g	94,7
<b>6</b>	0	0	0,75 mL	12,5 g	95
<b>7</b>	0	0	0,75 mL	12,5 g	94

Condições: tempo reacional: 120 min; temperatura de 37°C e velocidade de agitação de 200 rpm

Fonte: Autor, (2019)

De acordo com a Tabela 6 observou-se que o ensaio 4 (1,0 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 20 g de carepa) apresentou a melhor eficiência de degradação de 2,4-DNF. Porém, outros ensaios apresentaram resultados equivalentes, exigindo uma análise mais profunda. Desta forma, uma análise estatística foi realizada com o auxílio do programa Statgraphics Plus 5.1, o qual possibilitou o estudo das significâncias dos efeitos observados em relação as variáveis analisadas. A Tabela 7 apresenta os valores dos efeitos estimados, coeficientes de regressão, as interações com parâmetros significativos, além do erro associado aos efeitos e aos coeficientes e o nível de significância atribuído a cada parâmetro. Na análise das estimativas dos efeitos das variáveis estudadas sobre a degradação do 2,4-DNF foram considerados mais significativos, para o intervalo de confiança de 95% ( $p < 0,05$ ), os fatores em negrito e marcados com asterisco (\*).

Tabela 7 - Efeitos, coeficientes de regressão e interações para a variável descoloração.

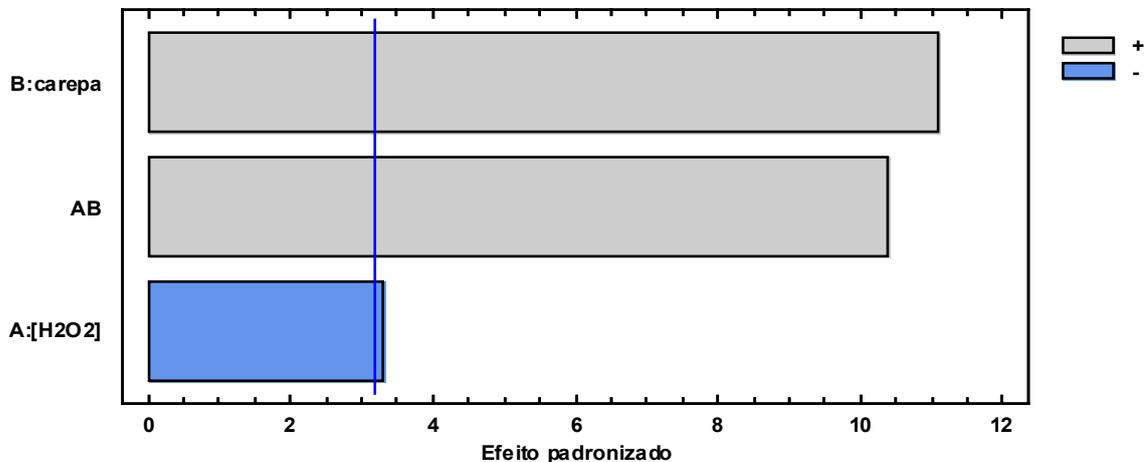
Fatores	Efeitos	Erro efeitos	t <sub>calc</sub>	p-valor	Coeficientes	Erro coeficiente
Média*	94,61	± 0,16	591,3	0,0001*	94,61	± 0,08
X <sub>1</sub> : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> *	-1,4	± 0,42	-3,33	0,0456*	-0,7	± 0,21
X <sub>2</sub> : Carepa*	+4,7	± 0,42	11,2	0,0016*	2,35	± 0,21
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	+4,4	± 0,42	10,5	0,0019*	2,20	± 0,21

\*Fatores estatisticamente significativos (p<0,05). t<sub>tab</sub> 0,05;3 = 3,182

Fonte: Autor, (2019)

A partir da análise dos dados da Tabela 7, verificou-se que existe uma interação significativa entre as variáveis independentes e todos os efeitos principais estatisticamente significativos (dose de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e massa de carepa) a um nível de confiança de 95% (p<0,05). Os dados relativos ao parâmetro t<sub>calc</sub> foram utilizados para construção do gráfico de pareto ilustrado na (Figura 19), a partir do qual também é possível constatar que todas as variáveis se apresentaram significativas, sendo o peróxido o de menor significância.

**Figura 16- Gráfico de pareto aplicado ao estudo de degradação de 2,4-DNF com carepa e H2O2. As variáveis que ultrapassam a linha vertical apresentam significância estatística ao nível de 95 % de confiança**



Fonte: Autor, (2019)

Ainda com base nos coeficientes constantes na Tabela 7 foi gerada a (Equação 7) que explica matematicamente como cada variável afeta a degradação do 2,4-dinitrofenol.

$$\text{Degradação (\%)} = 94,61 - (0,7 \times X_1) + (2,35 \times X_2) + 2,2X_1X_2 \quad (7)$$

Como é de interesse a utilização da equação como modelo para fins preditivos e interpretativos, a mesma foi avaliada quanto ao indicador falta de ajuste e capacidade

explicativa ( $R^2$ ) com auxílio de Análise de Variância (ANOVA) (NETO, SCARMÍNIO, BRUNS; 2002) estando os resultados apresentados na Tabela 8.

Tabela 8- Análise de variância para a descoloração.

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	F <sub>calc</sub>
Modelo	3	43,40	14,46	26,3
Resíduos	1	0,55	0,55	
Falta de ajuste	1	0,012	0,012	0,045
Erro puro	2	0,526	0,263	
Total	6	43,95		

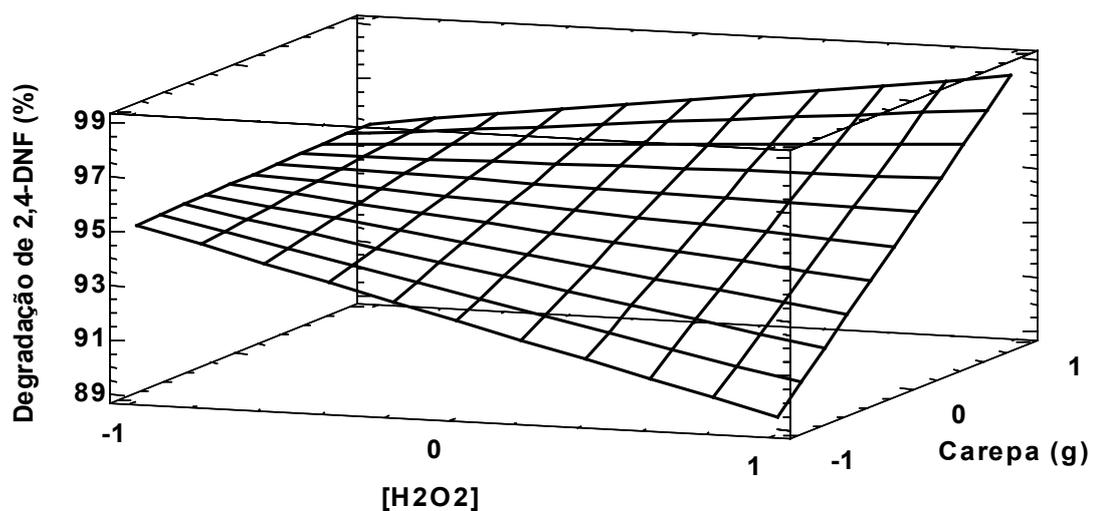
$R^2=98,77$ ;  $F_{\text{tab}} 0,05;3;2 = 19,16$

GL = Grau de Liberdade; SQ = Soma dos quadrados; QM = Quadrado Médio; F<sub>calc</sub> = F calculado.

Fonte: Autor, (2019).

Verificou-se, com 95% de confiança, que o modelo é satisfatório, pois aproximadamente 98% ( $R^2$ ) de variação em torno da média pode ser explicada. De outro modo, uma inspeção dos valores obtidos de F<sub>calc</sub> para o modelo e para o termo “falta de ajuste” indicou que uma regressão envolvendo as variáveis do estudo pode ser considerada significativa e adequada para ser utilizada para fins preditivos (BOX; HUNTER et al., 1978). Atendido tais requisitos, o software Statgraphics 5.1 Plus foi utilizado para gerar a superfície de resposta ilustrada pela (Figura 20), útil para interpretação relativa do modelo.

**Figura - 20 - Superfície de resposta gerada para avaliar o efeito das variáveis H2O2 e massa de carepa sobre a degradação de 2,4-DNF**



Fonte: Autor, (2019)

Observa-se uma inclinação acentuada e positiva ao longo do eixo atribuído a variável massa de massa de carepa ( $X_2$ ) e negativo em relação ao eixo da variável peróxido de hidrogênio com ápice da superfície coincidindo com o indicado pela significativa interação dos fatores  $X_1.X_2$  ( $H_2O_2$ .Carepa) conforme pode ser constado na Tabela 7 e gráfico de pareto. Um aspecto que merece destaque é o efeito do peróxido de hidrogênio, pois embora a condição que apresentou melhor eficiência (ensaio 4, Tabela 6) o tenha utilizado na maior concentração, tal comportamento está condicionado a um proporcional aumento da massa de carepa, caso contrário, uma redução no rendimento reacional se verifica, como observado no ensaio 2 que em relação ao ensaio 1 onde elevação da dose de  $H_2O_2$  de 0,5 para 1,0 mL promove uma redução de seis pontos percentuais em eficiência justificando o efeito negativo de  $-1,4$  para esta variável. Tal comportamento pode ter relação com as vias reacionais improdutivas evidenciadas para o excesso de peróxido o qual pode reagir com o próprio radical hidroxila, reduzindo a eficiência global do sistema (Equação 8).



Considerando que o efeito para a variável peróxido de hidrogênio se aproxima do limite de significância chegando a se traduzir a uma diferença de apenas 3% ao se utilizar 0,5 ou 1,0 mL de  $H_2O_2$  (ensaios 3 e 4), poderia se considerar, dependendo da situação, a escolha da menor dose de peróxido, especialmente quando o excedente do oxidante possa comprometer ecossistemas ou elevar custos do processo.

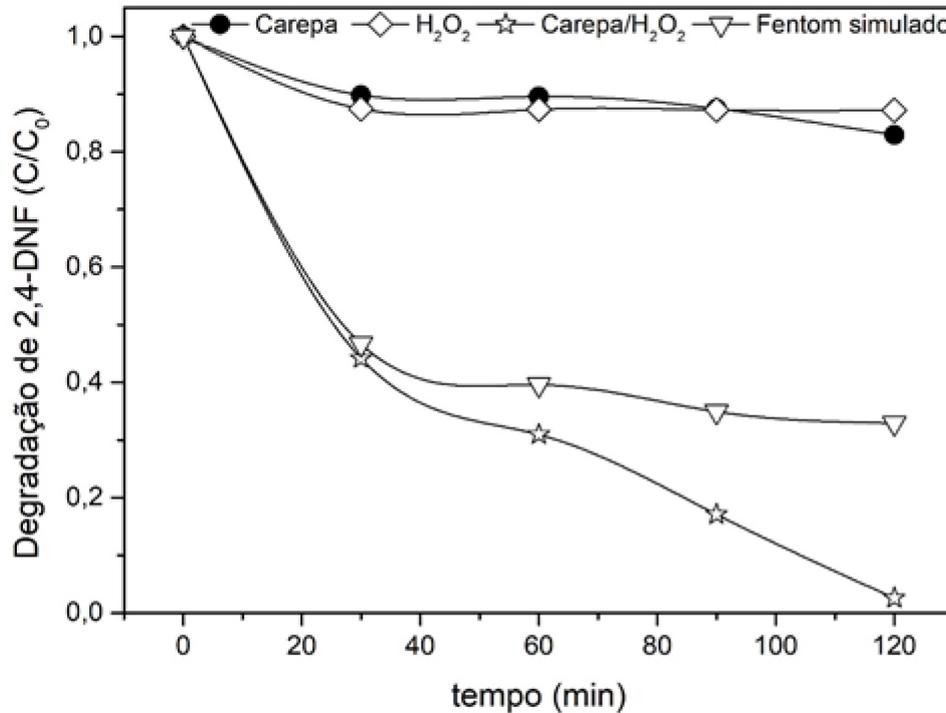
## 5.4 ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO DE 2,4 DINITROFENOL (2,4-DNF)

### 5.4.1 Degradação de 2,4-DNF em condições otimizadas

Avaliando os resultados alcançados no delineamento experimental, foram conduzidos estudos mais aprofundados com objetivo de melhor compreender a degradação de 2,4-dinitrofenol mediada por carepa de aço. Neste contexto os resultados ilustrado através da Figura 5 foram obtidos a partir do tratamento do composto modelo segundo as condições: solução de 2,4-DNF pH 3,0 com 20 g de carepa e 0,5 mL de  $H_2O_2$  (Carepa/ $H_2O_2$ ) em sistema de agitação orbital (shaker) a 200 rpm e 25°C. Ensaios adicionais para caracterizar a natureza do processo de oxidação avançada foram realizados (Figura 21), dentre os quais, a adsorção sobre a superfície da Carepa, a oxidação devido a ação direta do peróxido de hidrogênio e a oxidação

Fenton simulada (Fenton homogêneo) baseada nas doses de ferro total estimados em ensaios de lixiviação de carepa.

**Figura 17- Efeito das variáveis  $H_2O_2$  e massa de carepa sobre a degradação de 2,4-DNF**



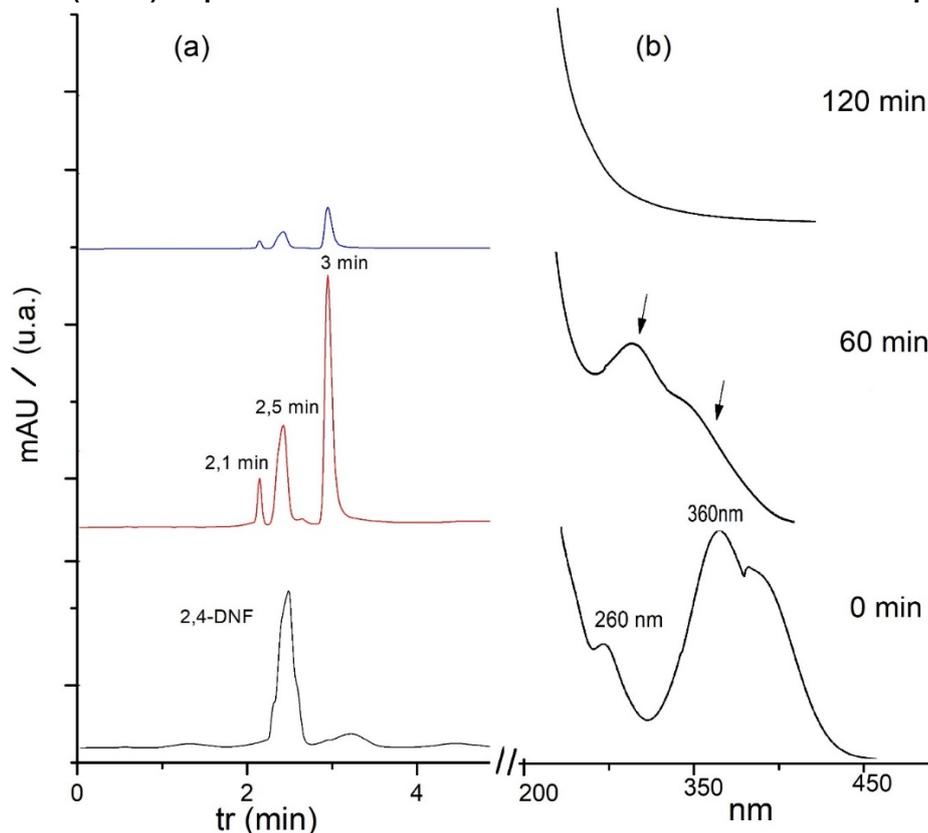
Fonte: Autor, (2019).

De maneira geral, os mecanismos paralelos de degradação via oxidação direta com peróxido de hidrogênio ou pela adsorção/degradação redox na superfície da carepa promovem cerca de 10% de degradação em 60 minutos com estabilização de 20% em 2 horas de tratamento. O processo global Carepa/ $H_2O_2$  por outro lado, alcança níveis de degradação de 2,4-DNF da ordem de 70% e 99,8% em 60 minutos e 120 minutos, respectivamente. Para avaliar a contribuição do processo Fenton homogêneo foi realizado um ensaio equivalente ao global, no entanto, com substituição do conteúdo de carepa pelo seu equivalente em ferro total lixiviado na forma de  $Fe^{II}$  ( $\approx 5mg.L^{-1}$ ), o qual obteve níveis de eficiência de degradação da ordem de 60% e 70% em tempos reacionais de 60 e 120 minutos, respectivamente sugerindo que o processo global de degradação de 2,4-DNF mediado pela carepa de aço na presença de peróxido de hidrogênio combine mecanismos de degradação heterogêneos e homogêneos. Neste contexto, (Mohamed e Tarek, (2013), ao estudarem a aplicação de um material catalítico ferroso similar a carepa para a degradação de alaranjado de metila observaram um padrão diferenciado, evidenciando protagonismo do processo heterogêneo o qual promoveu 99 % de descoloração, muito superior aos 10% alcançado pelo sistema homogêneo  $Fe^{3+}/H_2O_2$ . Salienta-

se que os motivos da superioridade do sistema Carepa/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em relação ao processo Fenton convencional homogêneo (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) podem estar relacionados também com a ocorrência de reações REDOX na superfície do material.

Para avaliação em maior profundidade a efetividade do processo Carepa/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na degradação de 2,4-dinitrofenol, as amostras sem o com tratamentos em tempos de 60 e 120 minutos segundo as condições otimizadas foram submetidas a análise via cromatográfica líquida de alta eficiência (CLAE) e espectrofotometria de varredura ultravioleta-visível (faixa de 200 a 500 nm). Os cromatogramas ilustrados na (Figura 22(a)), concordam com o perfil de degradação medido através da absorbância relativa ao  $\lambda_{\text{máx}}$  em 360 e 260 nm, respectivamente conforme indicados na (Figura 22(b) que relacionam respectivamente transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  de compostos nitroaromáticos e conjugação dos cromóforos (-NO<sub>2</sub>) com anel aromático.

**Figura 18– Cromatogramas e espectros de ultravioleta-visível de amostras de 2,4-DNF sem tratamento (0 min) e após 60 e 120 minutos de tratamento realizado com Carepa e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

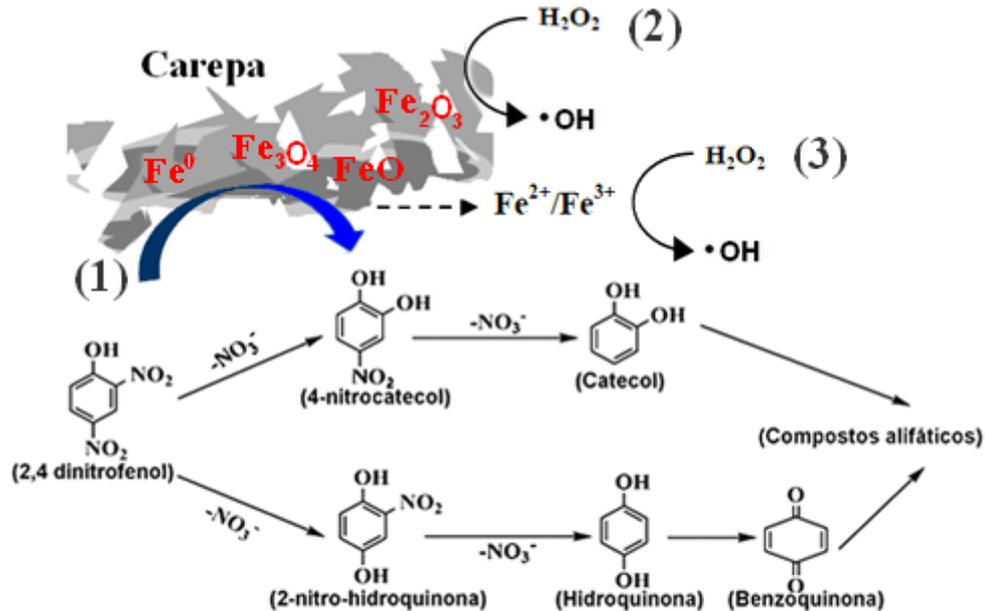


Fonte: Autor, (2019).

De maneira geral a redução da banda em 360nm com concomitante aumento do ombro em 260 sugere produção de intermediários de natureza fenólica com maior e menor polaridade que o 2,4-DNF ( $t_r=2,1$  e  $3,0$  min) mas que são significativamente degradados após duas horas de ensaio. Uma possível via de degradação do 2,4-dinitrofenol é demonstrada na (Figura 23),.

onde 23(1) representa a apenas a reação de 2,4-dinitrofenol com a superfície da carepa, 23(2) reação de Fenton heterogênea e 23(3) a reação homogênea mediada por ferro lixiviado.

**Figura 19- Possível via de degradação de 2,4-DNF pelo radical  $\cdot\text{OH}$ .**



Fonte: Adaptado de HE et al., (2015) e Wahid et al., (2019)

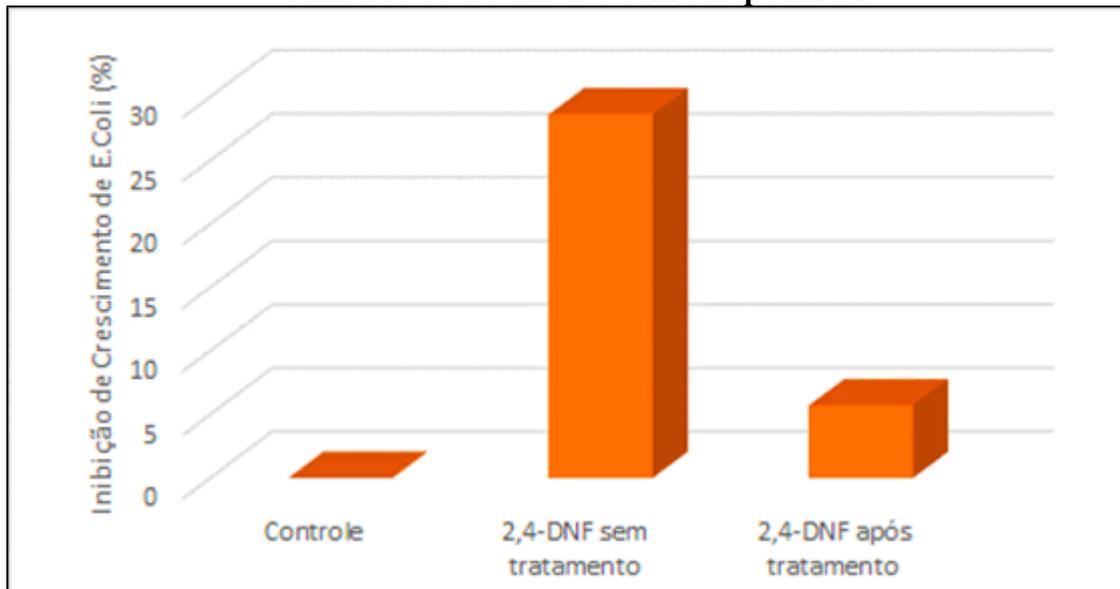
Tyre et al.(1991) afirmam que íons ferrosos são gerados a partir da dissolução constante de ferro, notadamente sob pH ácido, o que colabora para o processo de Fenton homogêneo (3), porém muitos materiais oriundos de ferro são estáveis e sua lixiviação durante o processo é restrita, portanto é devido a isso que compostos orgânicos são oxidados pelo processo heterogêneo (2).

#### 5.4.2 Ecotoxicidade aguda

Rodrigues, (2013), Silveira, (2014), e Vancondio,( 2014), analisaram a toxicidade de pesticidas, metil paration, 2,4-dinitrofenol e pentaclorofenol – PCP, respectivamente, com espécies fúngicas. Eles observaram que em concentrações mais altas foi diminuído o crescimento, indicando assim a toxicidade do poluente. Portanto, mesmo que todo 2,4-DNF tenha sido degradado, há ocorrência de intermediários reacionais de natureza fenólica que poderiam agregar algum nível de toxicidade às amostras pós-tratamento. Por esta razão ensaios de ecotoxicidade utilizando o microrganismo indicador E.Coli foram realizados sendo

observado que a inibição de crescimento da bactéria diminuiu de 28 para 4% após o tratamento, se aproximando do controle e sugerindo expressiva redução de ecotoxicidade aguda frente ao organismo teste empregado nos testes de toxicidade (Figura 24).

**Figura 20- Inibição de crescimento de E.coli como indicador de Ecotoxicidade de 2,4-DNF submetido ao tratamento com carepa/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**



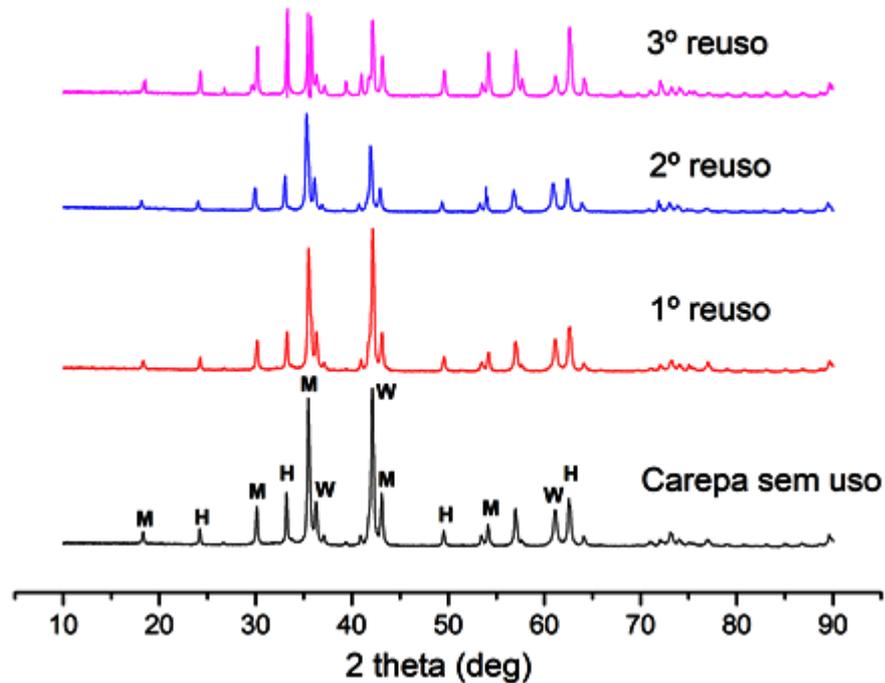
Fonte: Autor, (2019).

## 5.5 POTENCIAL CATALÍTICO DA CAREPA DE AÇO

### 5.5.1 Reusabilidade e estabilidade

Com o objetivo de avaliar o potencial de reuso, a carepa resultante dos ensaios de procedimentos realizados sob as melhores condições, indicadas pelo planejamento fatorial, foi reinsertada em dois novos ciclos de tratamento para verificação do efeito deste processo sobre as características da carepa e para avaliação da reprodutibilidade da eficiência de degradação. As pequenas diferenças visíveis nos difratogramas de raios X e espectros de infravermelho com transformada de Fourier (Figura 25), sugerem a possibilidade de reuso, pois os picos das principais fases cristalinas dos óxidos de ferro não foram significativamente reduzidos.

**Figura 21– Difratoograma de Raios X de carepa processada e sem uso**

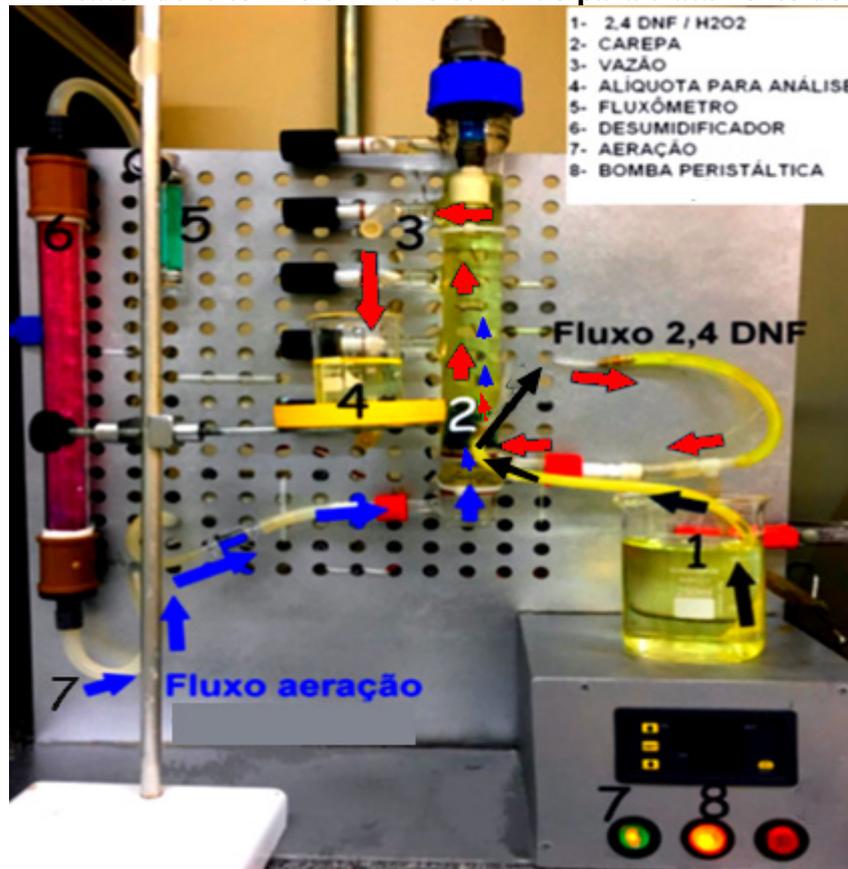


Fonte: Autor, (2019).

### 5.5.2 Aplicação em Reator de Leito Fixo em Fluxo Contínuo

Para fins de estudo em situação industrial, foi realizada a aplicação do processo em um reator de leito fixo de fluxo contínuo. O equipamento, (Figura 26), foi confeccionado em vidro borossilicato, possui a capacidade reacionária de 150 mL, homogeneização e oxigenação/ozonização via placa porosa sinterizada.

Figura 22 - Reator de leito fixo em fluxo contínuo para tratamento de efluentes.



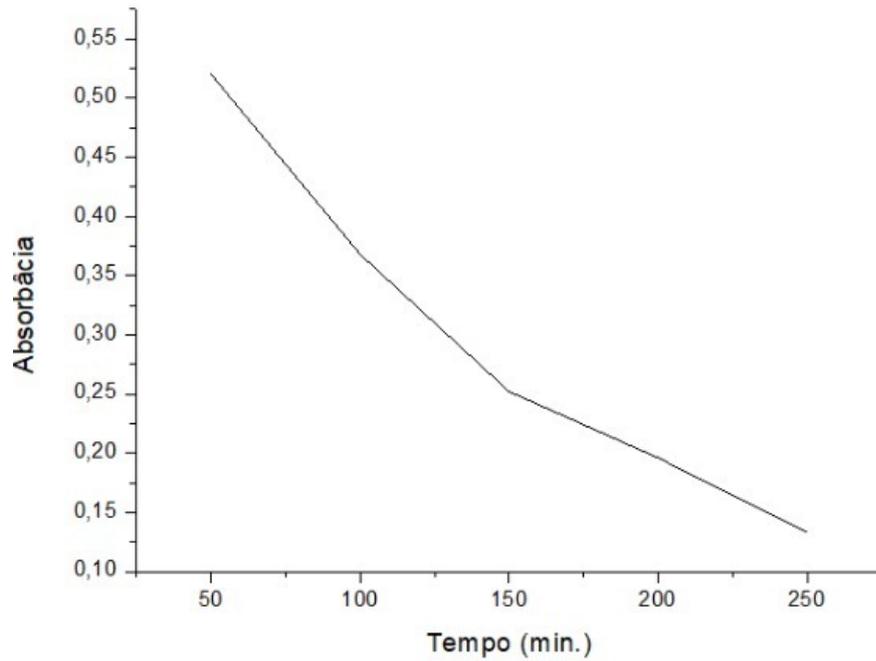
Fonte: Autor, (2019).

Tendo como referência os experimentos anteriores, optou-se por realizar os procedimentos no reator em condições análogas aos processos já praticados. Foi utilizado como reservatório um Becker com 450 mL de solução de 2,4-dinitrofenol 20 mg.L<sup>-1</sup>, onde foi acrescentado 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 20 vol., correndo em fluxo contínuo pelo corpo do reator com 40g de carepa de aço em seu leito. A vazão foi controlada para um volume de 1mL.min<sup>-1</sup>, sendo recolhida uma alíquota a cada 50 minutos em um espaço de tempo de 250 minutos.

As porções retiradas tiveram sua absorvância determinada através de espectrofotômetro UV-vis (Evolution 60s), empregando cubetas de quartzo de caminho ótico 1,0 cm, no laboratório de análises biológicas da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Pato Branco (UTFPR-PB).

Os dados de absorvância do experimento efetuado em reator de leito fixo são demonstrados no gráfico da (Figura 26).

**Figura 23 - gráfico de TRH do tratamento em reator de leito fixo em fluxo contínuo.**



Fonte: Autor, (2019).

Pôde-se observar uma redução significativa de 2,4-DNF no tempo de operação do reator, demonstrando possível viabilidade de emprego em escala industrial do processo de utilização de carepa de aço em Fenton, também no sistema proposto por reator de leito fixo e fluxo contínuo, sendo que houve uma degradação de aproximadamente 90% da solução a ser tratada.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados alcançados em termos de caracterização e estudos de aplicação de carepa sugerem significativa potencialidade deste produto como material catalítico para uso em processos de oxidativos avançados do tipo Fenton. Os processos de adsorção de 2,4-dinitrofenol sobre a carepa não foram expressivos, como já estudado por Costa, (2017), onde foram caracterizados em carepas, mesoporos com diâmetro na faixa de 2-50 nm, indicando que o resíduo não pode ser qualificado como adsorvente, uma vez que não possui capacidade significativa de adsorção. A peroxidação heterogênea empregando a carepa como catalisador segue o primeiro mecanismo proposto por Tyre et al. (1991) onde há contribuições do sistema homogêneo induzido pelo ferro lixiviado da superfície do material. Portanto, os mecanismos reacionais pelos quais ocorrem a degradação do substrato são mediados tanto pela superfície das partículas do material quanto pelo ferro lixiviado caracterizando o processo como uma combinação de oxidação homogênea e heterogênea. Destaca-se também a possibilidade de reutilização da carepa, sendo que após três ciclos de tratamento de 2,4-DNF não houve diminuição de grande significância em seus óxidos de ferro. A eficiência em termos de degradação total do composto modelo em duas horas de tratamento (99,8%), com concomitante remoção de intermediários e toxicidade aguda consolidam a potencialidade do material.

## **7 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS**

As sugestões para continuação deste trabalho, são as seguintes:

- ✓ Investigar a viabilidade da carepa em POAs para a degradação de outros compostos recalcitrantes;
- ✓ Analisar separadamente cada óxido presente na carepa e sua ação dentro do processo;
- ✓ Realizar estudo de viabilidade econômica do método e a possibilidade de emprego em contrapartida aos métodos utilizados.

## REFERÊNCIAS

- AL-EKABI, H.; SERPONE, N. **Kinetics Studies In Heterogeneous Photocatalysis. 1. Photocatalytic Degradation Of Chlorinated Phenols In Aerated Aqueous Solutions Over Titania Supported On A Glass Matrix.** J. Phys. Chem., v. 92, n. 20, p. 5726–5731, 1988.
- ALAM, M.Z.B.; OTAKI, M.; FURUMAI, H.; OHGAKI, S. **Direct And Indirect Inactivation Of Microcystis Aeruginosa By UV-Radiation.** Water Research, v. 35, p. 1008 – 1014, 2001.
- AMBIKA, Selvaraj e DEVASENA, M e NAMBI, Indumathi Manivannan. **Synthesis , characterization and performance of high energy ball milled meso-scale zero valent iron in Fenton reaction.** Journal of Environmental Management, p. 1–9, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.06.054>>.
- ASMAN, W. A. H. e colab. **Wet Deposition Of Pesticides And Nitrophenols At Two Sites In Denmark : Measurements And Contributions From Regional Sources.** Chemosphere, v. 59, p. 1023–1031, 2005.
- ASSALIN, M. R.; DURÁN, N. **Novas Tendências Para Aplicação De Ozônio No Tratamento De Resíduos: Ozonização Catalítica.** Analytica, p. 76–86, 2007.
- BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. **A Review On Fenton And Improvements To The Fenton Process For Wastewater Treatment.** Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 2, n. 1, p. 557–572, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>>.
- BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia No Infravermelho Na Caracterização De Compostos.** Viçosa: UFV, 2007.
- BARCELLOS, C. H., CARVALHO, A. R. P. **Tratamento biológico de Efluentes.** Disponível em: <[http://www.kurita.com.br/adm/download/Tratamento\\_Biologico\\_de\\_Efluentes.pdf](http://www.kurita.com.br/adm/download/Tratamento_Biologico_de_Efluentes.pdf)>. Acesso em: 10 ago 2019.
- BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. **Planejamento E Otimização De Experimentos.** Campinas: UNICAMP, 1995.
- BELTRÁN, F.J.; OVEJERO, G.; GARCÍA-ARAYA, J.F.; RIVAS, J. **Oxidation Of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons In Water. 2. UV Radiation And Ozonation In The Presence Of UV Radiation.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 5, p. 607–1615, 1995.
- BENITEZ, F.J.; BELTRÁN-HEREDIA, J.; GONZALES, T. **Degradation By Ozone And UV Radiation Of The Herbicide Cyanazine.** Ozone: Science & Engineering, v. 16, p. 213–234, 1994.
- BIROSCA, S.; DINGLEY, D.; HIGGINSON, R. L. **Microstructural And Microtextural Characterization Of Oxide Scale On Steel Using Electron Backscatter Diffraction.** Journal of Microscopy, v. 213, p. 235–240, 2004.
- BOTELHO, R.G.; FROES, C.M.; SANTOS, J.B. **Toxicity of Herbicides on Escherichia coli Growth.** Brazilian Journal of Biology, v. 72, p. 141–146, 2012.

- BOX G. E. P.; HUNTER W. G. ET AL. **Statistics For Experimenters**. New York: John Wiley & Sons, 1978.
- BRASIL, NAVAL. **Sanções dos EUA são surpresa para as exportações de aço do Irã**. Disponível em: <<http://navalbrasil.com/?p=259610>>. Acesso em: 5 ago 2019.
- BRILLAS, E.; SIRE, I.; OTURAN, M. A. **Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton ' s Reaction Chemistry**. p. 6570–6631, 2009.
- BRITO, L. T. DE L.; MELO, R. F. DE; GIONGO, V. **Pesticidas E Seus Impactos No Ambiente**. [S.l: s.n.], 2010. v. Semiárido,.
- BRITO, N. N. De e BORGES, V. e SILVA, M. **Processo Oxidativo Avançado E Sua Aplicação Ambiental Advanced Oxidative Process And Environmental Application**. v. 3, p. 36–47, 2012.
- BURNS, J. M. e colab. **Multivariate Examination of Fe ( II )/ Fe ( III ) Cycling and Consequent Hydroxyl Radical Generation †**. Environmental Science and Technology, v. 44, n. 19, p. 7226–7231, 2010.
- CHAPMAN, P. M. **Integrating Toxicology And Ecology: Putting The “Eco” Into Ecotoxicology**. Marine Pollution Bulletin, v. 44, p. 7–15, 2002.
- CHEN, A. e colab. **Novel Thiourea-Modified Magnetic Ion-Imprinted Chitosan / Tio 2 Composite For Simultaneous Removal Of Cadmium And 2 , 4-Dichlorophenol**. Chemical Engineering Journal, v. 191, p. 85–94, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.071>>.
- CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. 1. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo/Moderna, 1981.
- CONAMA. **Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente CONAMA**. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 15 jul 2019.
- COSTA, T. C. **Utilização De Resíduo Siderúrgico No Tratamento De Efluentes**. 2017a. 134 f. Universidade Federal de Santa Catarina, 2017.
- COSTA, Tamires Cristina. **Utilização De Resíduo Siderúrgico No Tratamento De Efluentes**. 2017b. 134 f. 2017.
- CRISPILHO, F. N., SANTANA, C. G., REZENDE, M. O. O. **Caracterização, Beneficiamento E Reciclagem De Carepas Geradas Em Processos Siderúrgicos**. Química Nova, v. 27, p. 387–392, 2004.
- CUNHA, A. F. DA; MOL, M. P. G.; MARTINS, M. E.; ASSIS, P. S. **Caracterização , Beneficiamento E Reciclagem De Carepas Geradas Em Processos Siderúrgicos**. Revista Escola de Minas, v. 59, n. 1, p. 111–116, 2006.
- DANIEL, L. A. **Pós-Tratamento De Efluente De Reator Anaeróbio Em Sistema Sequencial Constituído De Ozonização Em Processo Biológico Aeróbio**. Rede Cooperativa de Pesquisas, p. 149,

2001.

DERISIO, José Carlos. **Introdução Ao Controle De Poluição Ambiental**. [S.l: s.n.], 2013.

DEZOTTI, M. et. al. **Processos E Técnicas Para O Controle Ambiental De Efluentes Líquidos**. 1ª ed. ed. Rio de Janeiro: e-papers, 2008.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, WILSON F.; LITTER, M. I. **Procesos Avanzados De Oxidación Para La Eliminación De Contaminantes**. Colección Documentos, v. 1, n. January, p. 26, 2004.

DONAIRE, P.P.R.; JARDIM, W.F. **Desinfecção De Águas Utilizando Radiação Ultravioleta E Fotocatálise Heterogênea**. 2001. 130 f. UNICAMP-Campinas, 2001.

EAP. **Basics of Green Chemistry**. Disponível em: < <https://www.epa.gov/greenchemistry/basics-green-chemistry#definition>>. Acesso em: 10 set 2019.

FERREIRA, A. B. ; ANDRADE, V. H. C. de; e colab. **Processos Eletrolíticos Aplicados Ao Tratamento De Água E Efluentes**. 2017, Fortaleza: Even3, 2017.

FREIRE, R. S.; KUNZ, A.; DURÁN, N. **Some Chemical and Toxicological Aspects about Paper Mill Effluent Treatment with Ozone**. JOURNAL Environmental Technology, v. 21, n. 6, p. 717–721, 2000.

FREITAS, S. K. B.; **Uma Metodologia Para Screening Analysis De Sucos Cítricos Utilizando Um Analisador Automático Em Fluxo-Batelada, Espectrometria UV-VIS E Técnicas 69 Quimiométricas**. 2006. 55 f. Universidade Federal da Paraíba, 2006.

GAUCHE, Cony e TOMAZI, Thays e BORDIGNON-LUIZ, Marilde Terezinha. **Polimerização Das Proteínas Do Leite Por Transglutaminase : Modificação Das Propriedades Funcionais E**. Boletim Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos, v. 26, n. 1, p. 111–122, 2008.

GEORGETTI, M. S. **AVALIAÇÃO QUÍMICA E ECOTOXICOLÓGICA DE**. São Carlos: Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana)- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Urbana, 2010.

GINZBURG, B. V. **Steel-rolling technology : theory and practice**. New York: Dekker, 1989.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. **A Review Of Imperative Technologies For Wastewater Treatment I: Oxidation Technologies At Ambient Conditions**. Advances in Environmental Research, v. 8, p. 501–551, 2004.

GRUNDLINGH, Johann e colab. **2,4-Dinitrophenol (DNP): A Weight Loss Agent with Significant Acute Toxicity and Risk of Death**. Journal of Medical Toxicology, v. 7, n. 3, p. 205–212, 2011.

HE, J.; YANG, X.; MEN, B.; WANG, D. **No Title**. Journal of Environmental Sciences, v. 39, p. 97–109, 2015.

HIRVONEN, A.; TUHKANEN, T.; KALLIOKOSKI. **Treatment of TCE- and PCE contaminated groundwater using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation processes**. Water Science and Technology, v. 33, n. 6, p. 67–73, 1996.

HUANG, C.P., DONG, C., TANG, Z. **Advanced Chemical Oxidation : Its Present Role And Potential Future In Hazardous Waste Treatment**. Waste Manage, v. 13, p. 361–377, 1993.

IAB. **Processo Siderúrgico**. Disponível em: <<http://www.acobrasil.org.br/site2015/processo.html>>.

Acesso em: 11 ago 2019.

IAB. **Relatório de sustentabilidade 2018 - dados 2016/2017**. Disponível em:

<<http://www.acobrasil.org.br/site2015/relatorios.asp>>. Acesso em: 11 ago 2019.

KIWI, J.; PULGARIN, C.; PERINGERB, P. **Effect of Fenton and photo-Fenton reactions on the degradation and biodegradability of 2 and 4-nitrophenols in water treatment**. Applied Catalysis B: Environmental, v. 3, n. 4, p. 335–350, 1994.

KNIE, J. L. W.; LOPES, E. W. B. **Testes Ecotoxicológicos: Métodos, Técnicas E Aplicações**. Florianópolis: FATMA, p. 289, 2004.

KRAJANGPAN, S.; CHISHOLM, B. J.; KHAN, E.; BERMUDEZ, J. J.; BEZBARUAH, A. N.; **Entrapment Of Iron Nanoparticles In Calcium Alginate Beads For Groundwater Remediation Applications**. Journal of Hazardous Materials, v. 166, p. 1339–1343, 2009.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. **Novas Tendências No Tratamento De Efluentes Têxteis**. Química Nova, v. 25, p. 78–82, 2002.

LAI, M.S.; JENSEN, J.N.; WEBER, A.S. **Oxidation of Simazine: Ozone, Ultraviolet, and Combined Ozone/Ultraviolet Oxidation**. Water Environment Research, v. 67, p. 340–346, 1995.

LANÇAS, F. M. **No Title Vantagens E Limitações Da Miniaturização Em Cromatografia Líquida**. Scientia Chromatographica, v. 1, p. 51–60, 2009.

LEITE, W. F. **Dissolução de Óxidos Formados a Altas Temperaturas nos Aços Elétricos Variando-se a Temperatura e Concentração da Solução Ácida na Decapagem**. 2008. 60 f. Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.

LI, Yimin e LU, Yueqing e ZHU, Xiaoliu. **Photo-Fenton discoloration of the azo dye X-3B over pillared bentonites containing iron**. Journal of Hazardous Materials, v. 132, n. 2–3, p. 196–201, 2006.

LIU, Y.; WANG, T.; CALABRESE, A.N.; CARVER, J. A.; CUMMINS, S. F.; BOWIE, J. H. **The membrane-active amphibian peptide caerin 1.8 inhibits fibril formation of amyloid  $\beta$ 1-42**. Peptides, v. 73, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.peptides.2015.08.004>>.

LOFRANO, G.; LIBRALATO, G.; BROWN, J. **Nanotechnologies for Environmental Remediation: Applications and Implications**. [S.l.]: Springer, 2005.

MARCONDES, J. G. **Tratamento de água**. 2012a. 49 f. – Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis – IMESA, 2012.

MARCONDES, Josiane Gasparini. **Tratamento de efluentes**. 2012b.

MASSI, L.; SOUSA, S. R. DE; LALUCE, C.; JUNIOR, Mi. J. **Fundamentos e Aplicações da Flotação com Técnica de Separação de Misturas**. Química Nova na Escola, p. 20 – 24, 2008.

MELLO, E. J. R. De. **Tratamento de Esgoto Sanitário**. 2007. 99 f. UNIMINAS, 2007.

MEYER S. T. **O uso do cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública**. Cadernos de Saúde Pública, v. 10, n. 1994, p. 99–110, 1994.

- MOHAMED, E. M. A.; TAREK, A. G.; MOHAMED I. B. **Heterogeneous Fenton Process Using Steel Industry Wastes For Methyl Orange Degradation**. *Applied Water Science*, v. 3, p. 263–270, 2013.
- MORAIS, J. L. de. **Estudo Da Potencialidade De Processos Oxidativos Avançados, Isolados E Integrados Com Processos Biológicos Tradicionais, Para Tratamento De Chorume De Aterro Sanitário**. 2005. 207 f. Universidade Federal do Paraná, 2005.
- MORITA, Dione Mari. **PREVENÇÃO E CONTROLE DA POLUIÇÃO DA ÁGUA E DO SOLO**. 2010.
- MOURÃO, Marcelo Breda. **Fundamentos da siderurgia**. 2013.
- NASCIMENTO, D.V. **Análise Da Dinâmica Da Carga Moedora Nos Moinhos De Bolas**. 2013. 136 f. UFMG, 2013.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. **Heterogeneous photocatalysis and its environmental**. *Química Nova*, v. 21, p. 69-72, 1998.
- NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A. DA; VILLA, R. D. **Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton**. *Química Nova*, v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007.
- NURMI, James T e colab. **Characterization and Properties of Metallic Iron Nanoparticles : Spectroscopy , Electrochemistry , and Kinetics**. p. 1221–1230, 2005.
- OELLER, H.-J.; DEMEL, I.; WEINBERGER, G. **Reduction In Residual COD In Biologically Treated Paper Mill Effluents By Means Of Combined Ozone And Ozone/UV Reactor Stages**. *Water Science and Technology*, v. 35, p. 269–276, 1997.
- OKAMOTO, K.; YAMAMOTO, Y.; TANAKA, H.; TANAKA, M.; e ITAYAT, A. **Heterogeneous Photocatalytic Decomposition Of Phenol Over Tio<sub>2</sub> Powder**. *The Chemical Society of Japan*, v. 58, p. 2015–2022, 1985.
- PARMON, V.; EMELINE, A.V.; SERPONE, N. **Glossary Of Terms In Photocatalysis And Radiocatalysis**. *Intern. J. Photoenergy*, v. 4, p. 91 – 131, 2002.
- PARRA, C.; PATRICIA, S. **Coupling Of Photocatalytic And Biological Processes As A Contribution To The Detoxification Of Water Catalytic And Technological Aspects**. 2001. 170 f. Ecole polytechnique fédérale de Lausanne EPFL, 2001.
- PATAI, S. **The chemistry of phenols Patai Series : The Chemistry of Functional Groups**. [S.l.: s.n.], 2003.
- PATOČKA, J. **2,4-Dinitrofenol: nebezpečná výbušnina a ještě nebezpečnější prostředek na hubnutí**. Disponível em: <<http://toxicology.cz/modules.php?name=News&file=article&sid=785>>.
- PATRICK N. B. ET AL. **Toxicological Profile for Dinitrophenols Draft for Public Comment**. Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2019.
- PELEGRINI, O.; OLIVEROS , E.; BRAUN, A.M. **Photochemical Processes For Water Treatment**. *Chemical Reviews*, v. 2, p. 671–698, 1993.

- PEREIRA, W. S. ;FREIRE, R. S. **Azo Dye Degradation by Recycled Waste Zero-Valent Iron Powder**. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 17, n. 5, p. 832–838, 2006.
- PHILLIPI JR. A., ROMÉRIO, M. A., BRUNA, G. C. Curso de Gestão Ambiental. Controle Ambiental da Água. 1ª ed ed. Barueri: Editora Manole, 2004. p. 70–78.
- PIGNATELLO, Joseph J e OLIVEROS, Esther e MACKAY, Allison. **Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry** **Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton**. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, v. 3389, p. 1–84, 2006.
- PILLAI, Indu M.Sasidharan e GUPTA, Ashok K. **Batch and continuous flow anodic oxidation of 2,4-dinitrophenol: Modeling, degradation pathway and toxicity**. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 756, p. 108–117, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.08.020>>.
- PLIMMER, J. R. Chemistry of Pesticides. KRIEGER, R. I. (Org.). . Handbook of Pesticide Toxicology. Second ed. San Diego: Academic Press, 2001. p. 95–108.
- PRABAKAR, D.; SUVETHA K, S.; MANIMUDI, V. T.; MATHIMANI, T.; KUMAR, G; RENE, E. R.; PUGAZHENDHI, A. **Pretreatment technologies for industrial effluents: Critical review on bioenergy production and environmental concerns**. Journal of Environmental Management, v. 218, p. 165–180, 2018.
- QIANG, Z.; CHANG, J.-H.; HUANG, C.-P. **Electrochemical Generation Of Hydrogen Peroxide From Dissolved Oxygen In Acidic Solutions**. Water Research, v. 36, n. 1, p. 85–94, 2002.
- QUINN, Jacqueline e colab. **Field Demonstration of DNAPL Dehalogenation Using Emulsified Zero-Valent Iron**. Environmental Science and Technology, v. 39, n. 519, p. 1309–1318, 2005.
- RODRIGUES, G.N. **Bio Transformação Do Pesticida Metil Paration Por Fungos Isolados Da Ascídia Didemnum Ligulum**. 2013. 105 f. Universidade Federal de São Carlos, 2013.
- SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CARTER, S. R. **Ferrioxalate-Mediated Photodegradation Of Organic Pollutants In Contaminated Water**. Water Research, v. 31, p. 787–798, 1997.
- SANTOS T. R. T.; VALVERDE K. C.; NISHI L.; BERGAMASCO R.; VIEIRA M. F. **Estudo da formação de trihalometanos no processo de coagulação/floculação/adsorção em carvão ativado vegetal com o coagulante natural Moringa oleífera Lam para o tratamento de água de abastecimento**. Revista de Engenharia e Tecnologia v.5, p. 64–72, 2013.
- SARRIA, V.; PARRA, S.; ADLER, N.; PÉRINGER, P.; BENITEZ, N.; PULGARIN, C. **Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds**. Catalysis Today, v. 76, p. 301–315, 2002.
- SCOTT, J. P.; OLLIS, D. F. **Integration Of Chemical and Biological Oxidation Processes For Water Treatment: Review And Recommendations**. Environmental Progress, v. 14, p. 88–103, 1995.

- SHE, Zonglian e colab. **Toxicity and biodegradation of 2,4-dinitrophenol and 3-nitrophenol in anaerobic systems.** *Process Biochemistry*, v. 40, n. 9, p. 3017–3024, 2005.
- SILVA, L. P. **Modificação e imobilização de TiO<sub>2</sub> visando a degradação de compostos orgânicos poluentes via o processo de fotocatalise heterogênea.** 2007. 115 f. USP, 2007.
- SILVEIRA, R. B. **Degradação do 2,4 – Dinitrofenol (2,4-DNF) por *Aspergillus niger* AN 400 em Reatores de Bateladas.** 2014. 130 f. Instituto Federal do Ceará – PGTGA/IFCE, 2014.
- SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de Análise Instrumental.** 5. ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2002.
- SOUZA, Jean Clovis Bertuol De e colab. **Sorvete: composição, processamento e viabilidade da adição de probióticos.** *Alim. Nutr.* v.21, n1, p. 155–165, 2010.
- SOUZA, S.J.O. et al. **Decomposição Dos Antirretrovirais Lamivudina E Zidovudina Pelo Processo Foto-Fenton Assistido No Efluente De Indústria Farmoquímica.** *Revista Processos Químicos*, v. 4, p. 59–67, 2010.
- TABRIZI, G. B.; MEHRVAR, M. **Integration Of Advanced Oxidation Technologies And Biological Processes: Recent Developments, Trends, And Advances.** *Journal of Environmental Science And Health*, v. 39, p. 3029–3081, 2004.
- TEIXEIRA, Cláudia Poli De Almeida Barêa e JARDIM, Wilson De Figueiredo. **Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos.** *Campinas, SP: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2004, v. 3, 83 p.* *Caderno Temático*, v. 03, p. 83, 2004.
- TERRA, J. E. **Tratamento Oxidativo Via Fenton De Resíduo De Laboratório Anatômico.** 2008. 30 f. Universidade São Francisco, 2008.
- TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. P. **Contaminação De Águas Por BTXS E Processos Utilizados Na Remediação De Sítios Contaminados.** *Química Nova*, v. 27, p. 441–446, 2004.
- TONG, J.; LU, X.; ZHANG, J.; SUI, Q.; WANG, R.; CHEN, M.; WEI, Y. **No Title Occurrence of antibiotic resistance genes and mobile genetic elements in enterococci and genomic DNA during anaerobic digestion of pharmaceutical waste sludge with different pretreatments.** *Bioresource Technology*, v. 235, p. 316–324, 2017.
- TYRE, B. W.; WATTS, R. J.; MILLER, G. C. **Treatment Of 4 Biorefractory Contaminants In Soils Using Catalyzed Hydrogen-Peroxide.** *Journal of Environmental Quality*, v. 20, n. 4, p. 832–838, 1991.
- VALENTIM, A.C.S; DEZOTTI, M. **Ensaio de Toxicidade. In Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos.** Série Esco ed. Rio de Janeiro: e-papers, 2008.
- VANCONDIO, B. **Biodegradação Do Pesticida Pentaclorofenol Por Uma Linhagem De Fungo Marinho Isolado Da Ascídia *Didemnum Ligulum*.** 2014. 96 f. Universidade Federal de São Carlos, 2014.
- VASCONCELOS, D. V. ; GOMES, A. **Tratamento de efluentes de postos de combustíveis para o**

**reúso usando processos oxidativos avançados.** Cadernos UniFOA, v. 4, 2009.

WAHID, Abdul e ASIRI, Abdullah M e RAHMAN, Mohammed M. **Applied Surface Science One-step facile synthesis of Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / ZnO nanostructures for an efficient selective 2, 4-dinitrophenol sensor probe.** Applied Surface Science, v. 487, n. May, p. 1253–1261, 2019.

Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.107>>.

WEST, G. D.; BIROSCA, S.; HIGGINSON, R. L. **Phase Determination And Microstructure Of Oxide Scales Formed On Steel At High Temperature.** Journal of Microscopy, v. 217, p. 122–129, 2005.

ZHOU, Minghua e OTURAN, Mehmet A. **Electro- Fenton: New Trends and Scale-Up.** [S.l: s.n.], 2018.