



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



PALOMA PATRÍCIA FALCHI

**APLICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CAREPA DE AÇO COM
CARVÃO ATIVADO NO TRATAMENTO DE 2,4-DINITROFENOL EM
REATOR DE LEITO FIXO**

Dissertação de Mestrado

Pato Branco
2021

PALOMA PATRÍCIA FALCHI

**APLICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CAREPA DE AÇO COM CARVÃO
ATIVADO NO TRATAMENTO DE 2,4-DINITROFENOL EM REATOR DE LEITO
FIXO**

**Application and characterization of steel scrap with activated charcoal in the
treatment of 2,4-dinitrophenol in a fixed bed reactor**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do título de “Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos”

Professor Orientador: Dr. Marcio Barreto Rodrigues

Pato Branco

2021



Atribuição – Uso Não Comercial (CC BY-NC) - Permite que outros remixem, adaptem e criem obras derivadas sobre a obra licenciada, sendo vedado o uso com fins comerciais. As novas obras devem conter menção ao autor nos créditos e também não podem ser usadas com fins comerciais. Porém as obras derivadas não precisam ser licenciadas sob os mesmos termos desta licença.

18/01/2021



**Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Pato Branco**



PALOMA PATRICIA FALCHI

APLICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CAREPA DE AÇO COM CARVÃO ATIVADO NO TRATAMENTO DE 2,4-DINITROFENOL EM REATOR DE LEITO FIXO

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Tecnologia De Processos Químicos E Bioquímicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Tecnologia De Processos Químicos E Bioquímicos.

Data de aprovação: 04 de Dezembro de 2020

Prof Marcio Barreto Rodrigues, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Lutecia Hiera Da Cruz, Doutorado - Universidade Estadual do Paraná (Unespar)

Prof Rodrigo Brackmann, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 04/12/2020.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por sempre me dar forças para realizar este trabalho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcio Barreto Rodrigues, por todo apoio e suporte que tem me dado desde a época de iniciação científica.

Agradeço a CAPES pela concessão da bolsa de estudos que possibilitou com que eu realizasse esse trabalho.

Ao meu namorado, Alexandre de Carli, por sempre estar ao meu lado me apoiando e incentivando desde que me conheceu.

A minha família, por sempre estarem torcendo por mim, em especial a minha mãe, Vilma Ostetti Furio, por me ajudar, ouvir e aconselhar sempre que precisei.

A todos os meus amigos, em especial ao meu chefe, Paulo Roberto Dieger, por me liberar do trabalho sempre que precisei me dedicar as atividades do mestrado.

A Central de Análises, LAQUA e ao CMCM pelas análises realizadas.

Aos professores do Departamento de Química e PPGTP de Pato Branco por todos os ensinamentos que recebi.

A todos que de alguma maneira me ajudaram a concretizar esse sonho, obrigada!

RESUMO

FALCHI, P. P. **Aplicação e caracterização de carepa de aço com carvão ativado no tratamento de 2,4-dinitrofenol em reator de leito fixo.** 2021. 75f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Área de conhecimento: Materiais). Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2021.

De maneira geral, tratamentos convencionais não são suficientes para tratar efluentes industriais de maneira eficaz, tornando necessário o investimento em novas técnicas que desempenhem maiores eficiências de tratamento e com baixo custo. Os Processos Oxidativos Avançados (POAS) são tecnologias que já se mostraram eficientes no tratamento adequado de diversos tipos de poluentes emergentes através da geração de radicais hidroxila, espécies com elevado poder de oxidação que conseguem mineralizar uma vasta gama de poluentes de forma não seletiva. A combinação de peróxido de hidrogênio com íons ferrosos desencadeia uma reação clássica entre os POAS, o processo fenton homogêneo, o foco deste trabalho foi substituir os íons ferrosos em solução por um resíduo sólido gerado na indústria siderúrgica, a carepa de aço. Esta é constituída majoritariamente por óxidos de ferro como a wustita, magnetita e hematita, que em combinação com o peróxido de hidrogênio desencadeiam uma reação do tipo fenton heterogêneo para produzir radicais hidroxila. Como estratégia para reverter efeitos como auto-agregação e passivação, a carepa foi aplicada na forma de misturas com carvão ativado numa proporção 7:3 (CC). O tamanho de partícula, massa de carepa e a dose de peróxido de hidrogênio foram determinadas através de um delineamento experimental com a finalidade de avaliar as melhores condições de trabalho a serem aplicadas no tratamento do composto modelo 2,4-Dinitrofenol (2,4-DNF), utilizando um reator de fluxo contínuo e leito fixo construído a partir de materiais como PVC e acrílico. As melhores condições resultaram em um percentual de degradação de 2,4-DNF superior a 90% e uma redução da Demanda Química de Oxigênio acima de 66% sugerindo mineralização parcial com possibilidade de formação de intermediários reacionais com potencial ecotoxicológico. A caracterização do material catalítico através das técnicas de DRX e MEV-EDS, sugerem potencial de reuso, pois não foram identificadas

alterações significativas de cristalinidade e na composição elementar de fases em amostras utilizadas no tratamento. Conclui-se enfim, sobre a necessidade de emprego de estudos complementares voltados a caracterização química e ecotoxicológica do efluente tratado associado a uma otimização do processo de tratamento utilizado.

Palavras-chaves: Carepa de aço, processos oxidativos avançados, fenton heterogêneo.

ABSTRACT

FALCHI, P. P. **Application and characterization of steel scrap with activated charcoal in the treatment of 2,4-dinitrophenol in a fixed bed reactor.** 2021.75f. Dissertation (Master in Chemical and Biochemical Process Technology. Field of knowledge: Materials). Graduate Program in Chemical and Biochemical Process Technology, Federal Technological University of Paraná. Pato Branco, 2021.

In general, conventional treatments are not enough to effectively treat industrial effluents, making it necessary to invest in new techniques that perform more efficiently and at a lower cost. Advanced oxidative processes (AOPs) are technologies that have already proved efficient in the adequate treatment of several types of emerging pollutants through the generation of hydroxyl radicals, species with high oxidation power that are able to mineralize a wide range of pollutants in a non-selective manner. The combination of hydrogen peroxide with ferrous ions triggers a classic reaction between the AOPs, the homogeneous Fenton process, the focus of this work was to replace the ferrous ions in solution with a solid residue generated in the steel industry, the steel scrap. This is mainly constituted by iron oxides such as wüstite, magnetite and hematite, which in combination with hydrogen peroxide trigger a heterogeneous Fenton type reaction to produce hydroxyl radicals. As a strategy to reverse effects such as self-aggregation and passivation, the steel scrap was applied in the form of mixtures with activated carbon in a 7: 3 ratio (coal / steel scrap). The particle size, scale weight and the hydrogen peroxide dose were determined through an experimental design in order to evaluate the best working conditions to be applied in the treatment of the model compound 2,4-dinitrophenol (2,4-DNF), using a continuous flow reactor and fixed bed constructed from materials such as PVC and acrylic. The best conditions resulted in a percentage of degradation of 2,4-DNF greater than 90%, and a reduction in the chemical oxygen demand above 66%, suggesting partial mineralization with the possibility of forming reaction intermediates with ecotoxicological potential. The characterization of the catalytic material using the XRD and SEM-EDS techniques, suggest the potential for reuse, as no significant changes in crystallinity and elemental phase composition were identified in samples used in the treatment. Finally, it is concluded that there is a need for the use of complementary studies aimed at the chemical and ecotoxicological characterization of the treated effluent associated with an optimization of the treatment process used.

Keywords: Steel scrap, advanced oxidatives processes, heterogeneous fenton.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Carepa de aço bruta.	19
Figura 2 – Carepas na superfície do aço (esquerda). Carepas eliminadas do aço (direita).....	20
Figura 3 - Estrutura molecular do 2,4-Dinitrofenol	33
Figura 4 – Fluxograma geral da parte experimental do trabalho.	36
Figura 5 – Fluxograma das caracterizações da carepa de aço	37
Figura 6 – Modelo da estrutura detalhada do reator de leito fixo	41
Figura 7 – Modelo do sistema de tratamento simplificado	42
Figura 8 – Fluxograma da etapa de tratamentos realizados no reator.....	44
Figura 9 – Espectro UV-Vis do DNF	48
Figura 10 – Análise Granulométrica da carepa de aço.....	49
Figura 11 – Difratoograma da Carepa de 75 µm antes do tratamento.....	50
Figura 12 – MEV da Carepa de 75 µm antes do tratamento.	51
Figura 13 – Análise em Camadas da Carepa de 75 µm antes do tratamento.....	51
Figura 14 – Análise quantitativa elementar da carepa de 75 µm antes do tratamento.	52
Figura 15 – Gráfico de Pareto	53
Figura 16 – Sistema de tratamento utilizado durante os tratamentos com reator de leito fixo operado em fluxo contínuo	55
Figura 17 – Efeitos de tratamentos envolvendo carepa de aço e carvão ativado sobre a degradação de 2,4-DNF em solução aquosa	57
Figura 18 – Comparação do espectro UV-Vis do 2,4-DNF antes e após o tratamento utilizando Carepa/ H ₂ O ₂ /Carvão em pH 3.....	59
Figura 19 – Difratoograma da Carepa após o tratamento aplicando 5 g de carepa e 0,5 mL de peróxido de hidrogênio (Carepa/H ₂ O).....	60
Figura 20 – Difratoograma obtido após o tratamento com peróxido de hidrogênio e a mistura de carvão e carepa 7:3 (Carepa/ H ₂ O ₂ /Carvão).....	61
Figura 21 – MEV da mistura carepa-carvão antes dos tratamentos.	62
Figura 22 – Análise em camadas da amostra de carepa e carvão antes do tratamento (CPC).....	63
Figura 23 – Análise elementar da amostra de carepa e carvão antes do tratamento CPC.	63

Figura 24 – Análise elementar da amostra de carepa e carvão após o tratamento CPC.

.....63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resíduos gerados em uma indústria com rota semi-integrada.	18
Tabela 2 – Análise elementar de uma amostra típica de carepa	20
Tabela 3 – Revisão bibliográfica de tratamentos utilizando a carepa de aço como catalisador.	21
Tabela 4 – Composição química da pedra-pomes	22
Tabela 5 – Classificação dos POAS como homogêneos e heterogêneos.	25
Tabela 6 – Referências que abordam sobre os POAS do tipo Fenton Heterogêneo.	29
Tabela 7 – Potenciais de oxidação.....	30
Tabela 8 – Autores, condições e resultados das aplicações dos POAS do tipo Like-Fenton.....	31
Tabela 9 – Propriedades físico-químicas do 2,4-Dinitrofenol.....	32
Tabela 10 – Autores que empregaram reatores de leito fixo com recheio e seus respectivos catalisadores.	35
Tabela 11 – Especificações das peneiras utilizadas	38
Tabela 12 – Materiais utilizados na produção do reator	40
Tabela 13 – Variáveis experimentais aplicadas no planejamento fatorial 2 ³	43
Tabela 14 – Tratamentos realizados no reator e suas variáveis.....	46
Tabela 15 – Matriz de delineamento Experimental do tipo 2 ³	52
Tabela 16 – Efeitos, coeficientes de regressão e interações para a variável descoloração.....	53
Tabela 17 – Análise de variância (ANOVA).....	54
Tabela 18 – Percentual de redução das absorbâncias obtidas durante o ensaio utilizando apenas carepa como leito fixo.	56
Tabela 19 – Absorbâncias obtidas pelo comprimento de onda máximo ($\lambda_{m\acute{a}x}=360$ nm) nos tratamentos realizados em reator.	57
Tabela 20 – Resultados obtidos após o tratamento utilizando Carepa/ H ₂ O ₂ /Carvão em pH 3.	58
Tabela 21 – Relação da razão intensidade e tamanho do pico em 2 θ correspondente a 38° e 42° antes e após os respectivos tratamentos.	61

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 OBJETIVO GERAL	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3 REFERENCIAL TEÓRICO	17
3.1 INDÚSTRIA SIDERÚRGICA	17
3.2 CAREPA DE AÇO.....	18
3.3 ADSORVENTES ALTERNATIVOS	22
3.3.1 Pedra-pomes.....	22
3.3.2 Carvão Ativado.....	22
3.3.3 Combinação de Adsorventes	24
3.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAS)	24
3.4.1 Ozonólise	26
3.4.2 Fenton Homogêneo.....	27
3.4.3 Fenton Heterogêneo	28
3.4.4 Like-Fenton	30
3.5 COMPOSTOS FENÓLICOS	32
3.6 2,4-DINITROFENOL (DNF).....	32
3.4 REATOR DE LEITO FIXO.....	34
4 PARTE EXPERIMENTAL	36
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA CAREPA DE AÇO	37
4.1.1 Coleta	37
4.1.2 Análise Granulométrica E Moagem	37
4.1.3 Análise De Óleos E Graxas.....	38
4.1.4 Difração De Raios X (DRX).....	38
4.1.5 Microscopia Eletrônica De Varredura Com Energia Dispersiva (MEV-EDS)....	39
4.2 ELABORAÇÃO DO REATOR DE LEITO FIXO	40
4.3 PLANEJAMENTO FATORIAL	42
4.4 TRATAMENTOS UTILIZANDO O REATOR DE LEITO FIXO OPERADO EM FLUXO CONTÍNUO	44
4.5 TRATAMENTO UTILIZANDO CAREPA DE AÇO COMO LEITO FIXO	44

4.6 ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO DE DNF COM CAREPA/H ₂ O ₂ (CP), CAREPA/CARVÃO/H ₂ O ₂ (CPC), CAREPA/CARVÃO (CC) E OXIDAÇÃO DIRETA POR H ₂ O ₂ (P)	44
4.7 CARACTERIZAÇÕES DA SOLUÇÃO DE 2,4-DNF	46
4.7.1 Espectrofotometria De Absorção UV-VIS	46
4.7.2 Percentual De Remoção De 2,4-DNF	47
4.7.3 Ferro Total Residual.....	47
4.7.4 Demanda Química De Oxigênio (DQO)	47
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
5.1 PERFIL ESPECTROFOTOMÉTRICO DO DNF	48
5.2 CARACTERIZAÇÃO DA CAREPA DE AÇO	49
5.2.1 Análise Granulométrica	49
5.2.2 Análise De Óleos E Graxas.....	49
5.2.3 Difratometria De Raios-X (DRX).....	49
5.2.4 Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV-EDS).....	50
5.3 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.....	52
5.4 TRATAMENTOS UTILIZANDO O REATOR DE LEITO FIXO OPERADO EM FLUXO CONTÍNUO	55
5.5 TRATAMENTO UTILIZANDO CAREPA DE AÇO COMO LEITO FIXO	56
5.6 ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO DE 2,4-DNF COM CAREPA/ H ₂ O ₂ (CP), CAREPA/CARVÃO/ H ₂ O ₂ (CPC), CAREPA/CARVÃO (CC) E OXIDAÇÃO DIRETA POR H ₂ O ₂ (P)	56
5.7 EFEITOS DOS TRATAMENTOS SOBRE AS CARACTERÍSTICAS DOS MATERIAIS CATALÍTICOS APÓS APLICAÇÃO NO TRATAMENTO UTILIZANDO CAREPA/ H ₂ O ₂ /CARVÃO EM PH 3.	59
5.7.1 Difratometria De Raios-X (DRX).....	59
5.7.2 Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV-EDS).....	62
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	65
7 ATIVIDADES FUTURAS PROPOSTAS E OBSERVAÇÕES RELEVANTES.....	66
8 REFERÊNCIAS	67

1 INTRODUÇÃO

O aumento desenfreado da população no mundo tem gerado uma elevada demanda por recursos naturais, como a água. O abastecimento público, as aplicações industriais e as atividades como a agropecuária destacam-se como os principais meios de consumo de água potável, porém o uso desse recurso finito de maneira incorreta pode gerar elevadas quantidades de efluentes complexos que requerem tratamentos específicos para serem descartados de maneira correta. Os compostos nitroaromáticos são amplamente aplicados nas indústrias e conseqüentemente são encontrados com facilidade em diversos efluentes causando preocupação devido a sua elevada persistência e toxicidade (SWARNALATHA; ANJANEYULU, 2003).

Entre esses compostos, o 2,4-Dinitrofenol (2,4-DNF) é um composto largamente utilizado na fabricação de intermediários de corantes, pesticidas e explosivos (KHABAROV et al., 2012). É considerado como poluente prioritário pela USEPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos) devido sua elevada toxicidade e potencial carcinogênico. Portanto, é necessário um tratamento completo e eficiente para eliminar esses tipos de contaminantes dos sistemas aquáticos. Considerando que tratamentos convencionais como os biológicos e adsorção sobre carvão ativado não são suficientes para eliminar e destruir estes poluentes, torna-se necessário o desenvolvimento de novas tecnologias com potencialidade de mineralizar compostos orgânicos desta natureza (SWARNALATHA; ANJANEYULU, 2003).

Os Processos de oxidação avançada (POAS) consistem em metodologias eficientes na remoção e destruição de diversos compostos orgânicos através da geração de radicais hidroxila, que são espécies não seletivas e com um elevado poder de oxidação (LUCK et al., 1997). Diversos são os POAS, entre eles os processos Fenton, Foto-Fenton comumente aparecem na literatura, porém existem diversos tipos como os que empregam catalisadores, radiação ultravioleta, ozonização e a combinação desses tratamentos (WANG; KANG; LIN, 1999).

Os POAS do tipo Fenton, consistem no uso de peróxido de hidrogênio em conjunto com uma fonte de íons ferrosos, podendo ser heterogêneo ou homogêneo, e em meio ácido para produzir radicais hidroxilas. Diversos tipos de catalisadores podem ser aplicados neste tipo de reação, porém a utilização demasiada de ferro pode conduzir a produção excessiva de lodo, exigindo uma nova etapa no tratamento do

efluente. Visando contornar esses problemas, tem sido verificado na literatura a busca de catalisadores alternativos a base de resíduos e subprodutos da indústria siderúrgica ou metalúrgica. Neste contexto, a carepa de aço é um resíduo sólido gerado no processo de lingotamento a quente do aço nas indústrias siderúrgicas, cujo potencial para a condução de reações do tipo Fenton já foi reportado na literatura. Apresenta morfologia lamelar, porosa e potencial magnético, constituindo-se de uma fonte bastante promissora de diversas espécies ferrosas chave para a viabilização de diversos tipos de processos de oxidação avançada, incluindo processos Fenton e Like-Fenton (MARTÍN; LÓPEZ; TORRALBA, 2013).

Dentro deste contexto, este trabalho visa um estudo experimental fundamentado no desenvolvimento e caracterização de um sistema de tratamento de um efluente sintético composto por 2,4-Dinitrofenol por meio de Processos Oxidativos Avançados do tipo Fenton heterogêneo, utilizando carepa de aço em combinação com carvão ativado na forma de leito fixo em reator de fluxo contínuo.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Caracterizar e avaliar a eficiência da combinação entre carepa de aço e carvão ativado aplicada a processos oxidativos avançados do tipo Fenton em reator de leito fixo com fluxo contínuo para a degradação do composto modelo 2,4-Dinitrofenol.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar a carepa de aço bruta através das técnicas de análise granulométrica, DRX, MEV-EDS e método *Soxhlet*.
- Caracterizar a carepa de aço utilizada nos ensaios de tratabilidade através da técnica de DRX e MEV-EDS.
- Elaboração e montagem de reator para operação em regime de fluxo contínuo.
- Avaliar a eficiência da combinação entre carepa de aço e carvão ativado
- Estudar o tratamento do composto modelo 2,4-DNF utilizando processos oxidativos avançados do tipo Fenton.
- Caracterizar as amostras tratadas nas condições de melhor eficiência.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 INDÚSTRIA SIDERÚRGICA

A primeira indústria siderúrgica brasileira foi criada em meados de 1557, com a fundação de uma pequena produtora de ferro no estado de São Paulo, mas a partir de 1942 esse ramo industrial ganhou destaque no Brasil com a fundação da Companhia de Ferro e Aço de Vitória (Cofavil) e Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) (KURTZ, 2020).

As principais matérias primas utilizadas na indústria siderúrgica são o minério de ferro, carvão vegetal e carvão mineral. O minério de ferro é encontrado na natureza em rochas e este é misturado com outros elementos, como óxidos, carbonatos e sulfatos, variando seu percentual e aplicações. Considerada um minério de boa qualidade devido a sua alta porcentagem de ferro e baixas concentrações de fósforo e enxofre, a hematita é o principal minério encontrado no Brasil, representando entre 50 a 70% de ferro em sua morfologia (KURTZ, 2020; ROMEIRO, 1997).

Em 2017, o país teve uma produção média de 585 milhões de toneladas, ocupando o segundo lugar no ranking mundial de produção de minério de ferro, ficando atrás apenas da Austrália (KURTZ, 2020). Tornando a siderurgia um setor importante para a balança comercial e atividades econômicas no Brasil, concentrando 29 usinas de grande porte em 10 estados brasileiros, sendo seu polo concentrado nos estados de Minas Gerais, São Paulo e Rio de Janeiro (JUNIOR, 2013).

Uma das aplicações do ferro extraído é na fabricação de aço. O aço é uma liga metálica constituída principalmente de ferro e carbono, porém existem diversos tipos de aço que são classificados de acordo com a composição química, método de processamento que conferem características e propriedades específicas ao material final. De acordo com a Associação Brasileira de Construção Metálica (ABCEN), cerca de 34,1% do aço produzido é destinado a construção civil, seguida pela indústria automotiva. (KURTZ, 2020).

De acordo com dados obtidos pelo Instituto Aço Brasil, em 2017, a cada tonelada de aço produzido gerou cerca de 600 kg de resíduos e coprodutos diretos. Sendo que cerca de 42% correspondem a geração de agregado siderúrgico de alto forno (SUSTENTABILIDADE, 2018). Além dos resíduos sólidos gerados, na tabela 1, pode-se observar os demais resíduos que são gerados em uma indústria

com rota semi-integrada de Forno Elétrica a Arco em cada etapa do processo de produção de aço (KURTZ, 2020).

Tabela 1–Resíduos gerados em uma indústria com rota semi-integrada.

Etapa	Insumo Energético	Principais Efluentes		
		Gasosos	Líquidos	Sólidos
Aciaria Elétrica	Energia Elétrica (alto consumo)	Material particulado, metais (zinco, chumbo e mercúrio), CO ₂ e dioxinas	-	Pós, lamas e escória
Lingotamento contínuo	Energia Elétrica (baixo consumo)	-	Óleo	Sólidos suspensos e sucata
Laminação	Gás Natural e energia elétrica (alto consumo)	Material particulado, CO, CO ₂ , SO ₂ , NO _x e vapores ácidos	Óleos e ácidos	Carepas, lamas e líquido ácido

Fonte: Adaptado de (KURTZ, 2020).

Sendo assim, a reciclagem e reaproveitamento desses resíduos é de fundamental importância para reduzir a poluição, recursos naturais virgens e evitar o acúmulo desses resíduos que seriam descartados em aterros sanitários e similares. Segundo Emery (2002, apud SÖDERHOLM; EJDEMO, 2008) cada tonelada de aço reciclado economiza cerca de 1,1 tonelada de minério de ferro, 0,6 toneladas de carvão e 54 kg de calcário. A reciclagem também resulta em 86% menos poluição do ar, 76% menos poluição da água, redução de 40% no uso da água e reduz a geração de resíduos sólidos em cerca de 1,3 toneladas.

3.2 CAREPA DE AÇO

A carepa de aço (Figura 1), é um resíduo sólido rico em ferro gerado a partir das operações de lingotamento contínuo e laminação a quente do aço, é constituída por uma camada de óxidos que é produzida na superfície do aço inoxidável ferrítico quando este é submetido a elevadas temperaturas (CASTRO et al., 2006). A combinação do material com a atmosfera oxidante de oxigênio gera óxidos de ferro que possuem baixa aderência ao material e conseqüentemente precisam ser removidos para evitar inclusões que prejudicam a qualidade final do aço durante a etapa de conformação mecânica (PEREIRA et al., 2008, 2011).

Figura 1 – Carepa de aço bruta.



Fonte: Autora.

Na indústria siderúrgica, a quantidade de carepa gerada é significativa, segundo Martín et. al. (2013), cerca de 1 tonelada de aço gera em torno de 35 a 40 kg de carepa (MARTÍN; LÓPEZ; TORRALBA, 2013). Segundo Cunha et al. (2006), cerca de 1000 toneladas desse resíduo são produzidos mensalmente e o armazenamento em pátios de resíduos deve ser feito de maneira segura seguindo as normas ambientais de acordo com a NBR 10004, podendo ser classificados como resíduos perigosos de Classe I devido ao percentual de óleo que pode variar entre 0,1 a até 20%, sendo que maiores percentuais de óleo é encontrado nas frações mais finais de carepa(LOBATO; VILLEGAS; MANSUR, 2015).

Figura 2 – Carepas na superfície do aço (esquerda). Carepas eliminadas do aço (direita).



Fonte: (CUNHA et al., 2006)

Por possuir uma morfologia lamelar, porosa, baixa área superficial, além de apresentar potencial magnético, suas partículas apresentam dimensões normalmente menores que 5 mm e é composta de diversos elementos, sendo que cerca de 70% da sua composição são de três tipos de óxidos: wüstita (FeO), hematita (Fe_2O_3) e magnetita (Fe_3O_4), conforme mostra a tabela 2.

Tabela 2 – Análise elementar de uma amostra típica de carepa

Elemento	% em massa
Fe	69,00
Al	1,95
W	0,83
Mn	0,65
Cr	0,32
Ni	0,10
Si	0,05

Fonte: Adaptado de (LOBATO; VILLEGAS; MANSUR, 2015).

Sendo que as camadas externas mais finas e porosas são constituídas por hematita e magnetita, e a camada interna tem sua composição de wüstita com uma região intermediária densa e porosa (BAGATINI et al., 2011 apud Lobato et. al., 2015).

Os óxidos de ferro são catalisadores de alta eficiência quando combinados com o peróxido de hidrogênio, esse processo é chamado de Fenton Heterogêneo, porém, a eficiência destes é dependente dos óxidos presentes na amostra, a cristalinidade do material e a área superficial (GANESAN; THANASEKARAN, 2015). Alguns autores já empregaram a carepa de aço como catalisador em

tratamentos diversos, alguns estão listados na tabela 3. Por fim o emprego de catalisadores alternativos para tratamentos de efluentes com processos heterogêneos tem diversas vantagens, entre elas a reutilização de materiais que seriam descartados, redução de custos e de lama férrica (GANESAN; LATHA; THANASEKARAN, 2014).

Tabela 3 – Revisão bibliográfica de tratamentos utilizando a carepa de aço como catalisador.

Autor	Título	Substrato	Processo	Resultados
(ALI; GAD-ALLAH; BADAWY, 2013)	<i>Heterogeneous Fenton process using steel industry wastes for methyl Orange degradation</i>	Solução com 20 mg/L de Corante metil laranja	Fenton Heterogêneo com 200 mg/L de carepa, 34 mM H ₂ O ₂	98% de descoloração em 30 minutos em pH 2
(RAMACHANDRAN; KUMARASAMY, 2013)	<i>Degradation of Textile Dyeing Waste water by a Modified Solar Photo-Fenton Process Using Steel Scrap/ H₂O₂</i>	Efluente da indústria têxtil com 1706 mg/L de DQO	Foto-Fenton com radiação solar, 1g/L de carepa, 132 mM H ₂ O ₂	Redução de 73,1% da DQO em 2 horas e pH 3
(KAZI et al., 2013)	<i>Photocatalytic Efficiency of Mill Scale for the Degradation of Textile Dye by Photo Fenton and Photo-Ferri oxalate System Under UV and Sun light</i>	Solução com 50 mg/L do corante azul de metileno	0,8 g de Carepa em 100 mL de solução com 2 mL de H ₂ O ₂ com radiação UV	Degradação de 95% em 60 min
(URMI; KURNY; GULSHAN, 2015)	<i>Decolorization of Methyl Orange using mill scale by Photo-Fenton reaction</i>	100 mL de 0,1 mM de Laranja de metila	Suspensão com 0,05 g de carepa e 2 mL de H ₂ O ₂ e 8W de radiação UV por 60 min.	90% de descoloração

Fonte: Autora.

3.3 ADSORVENTES ALTERNATIVOS

3.3.1 Pedra-pomes

A pedra-pomes é uma rocha vulcânica com estrutura vítrea esponjosa, caracterizada por uma alta porosidade interna devido à expansão de gases magmáticos durante o processo de efusão pelo qual é gerado (MORACI; CALABRÒ, 2010). Por se tratar de um material poroso com grande área superficial, esta fornece sítios reacionais que contribuem para remoção de metais pesados presente em águas residuais podendo ser usada como um adsorvente eficiente e de baixo custo além de ser eficaz como meio de suporte em filtrações e reações catalíticas heterogêneas (LIU et al., 2015). Com predominância acima de 70% de óxido de silício em sua composição, a composição típica da pedra-pomes está representada na tabela 4.

Tabela 4 – Composição química da pedra-pomes

Composição	Percentual (%)
SiO ₂	72
Al ₂ O ₃	11,9
K ₂ O	5,1
Fe ₂ O ₃	2,1
CaO	0,6
MgO	0,1

Fonte: Adaptado de (PANUCCIO et al., 2009)

Com baixa densidade e significativa atividade química em sua superfície devido à presença de grupos –OH e íons mono e polivalentes em sua estrutura química, os argilominerais encontram-se entre os adsorventes mais importantes para cátions metálicos. As interações entre cátions e superfícies negativas beneficia a formação de complexos que retém metais e colabora para o fenômeno de adsorção (CALABRÒ; MORACI; SURACI, 2012).

3.3.2 Carvão Ativado

Os carvões ativados são adsorventes populares e vastamente empregados no tratamento de águas residuais em todo o mundo. Possuem várias propriedades

tais como, a alta área superficial, superfície porosa, afinidade com diversos compostos, como também a possibilidade de regeneração (GISI et al., 2016).

São formados majoritariamente por carbono e pequenas quantidades de heteroátomos tais como hidrogênio, enxofre, oxigênio e nitrogênio. Esse tipo de material é formado por poros de diferentes dimensões que originam uma área específica com uma área de sorção eficiente podendo dar origem aos grupos funcionais em que a sua presença ou ausência o podem conferir propriedades químicas relevantes (ZANELLA,2012).

A adsorção com carvão ativado é decorrente da combinação das forças entre as moléculas do soluto e do adsorvente, resultando em interações eletromagnéticas do núcleo e dos elétrons. Dentre elas temos as forças físicas de dispersão de Van der Waals e de London, caracterizadas pela baixa energia de adsorção, e também podem ocorrer interações eletrônicas entre os sítios específicos da superfície e das moléculas absorvidas, resultando em ligações químicas de alta energia, e forças de reconhecimento molecular hidrofóbicas (RIBEIRO, 2019).

A adsorção por carvão ativado é um método muito empregado para o tratamento de efluentes contaminados por baixas concentrações de compostos fenólicos, por apresentar-se como uma metodologia eficiente e econômica. Em temperaturas relativamente altas de adsorção, longos intervalos de tempo e elevadas concentrações de oxigênio, os compostos fenólicos tendem a ser irreversivelmente adsorvidos na superfície do carvão (BRITTO; RANGEL, 2008).

O carvão ativado granulado é usualmente aplicado em reatores de recheio completo ou em reatores de leito fluidizado, são utilizados também em leito de carbono, geralmente dentro de uma coluna para o tratamento de água. A maior parte dos trabalhos no que diz respeito a remoção de poluentes da água é com a utilização de carvão ativado granular, pelo fato de que a forma granular é mais adaptável para um contato constante não havendo a necessidade da separação do carvão e do fluido, além disso o carvão ativado em pó também é usado no tratamento de águas residuais devido ao seu baixo custo, maior capacidade de adsorção e menor exigência de tempo de contato (RIBEIRO,2019).

Porém, o processo apresenta desvantagens sob a perspectiva de exigir uma etapa de regeneração, na qual o contaminante é concentrado na fase de vapor. Além

de que, o processo de adsorção não soluciona completamente o problema ambiental (BRITTO; RANGEL, 2008).

3.3.3 Combinação de Adsorventes

Um dos principais problemas de manipular compostos com predominância de óxidos de ferro, é que estes apresentam propriedades magnéticas fazendo com que as partículas dispersas no sistema tendem a ser instáveis, podendo sofrer passivação e auto-agregação, reduzindo sua reatividade. Uma das maneiras de minimizar esses efeitos consiste na imobilização ou misturas granulares com outros materiais adsorventes em barreiras permeáveis como a pedra-pomes e o ferro zero valente, por exemplo (AMBIKA; DEVASENA; MANIVANNAN NAMBI, 2018).

Moraci e Calabrò, 2010, relataram que o uso de misturas granulares na proporção 30:70 de ferro zero valente e pedra-pomes apresentou um aumento na eficiência na remoção de metais pesados em comparação a aplicações desses compostos de maneira isolada. Além disso, o uso isolado de ferro zero valente gera um acúmulo de precipitados que podem obstruir os poros da barreira permeável reativa prejudicando a eficiência e todo o sistema de tratamento (MORACI; CALABRÒ, 2010). Komnitsas, et.al. (2007), estudou o emprego de ferro zero valente misturado numa proporção de 1:1 com areia para degradar uma solução de 50 ppm de cobre e obteve uma capacidade de remoção de 13,33 mg de cobre a cada 1 g da mistura reativa (KOMNITSAS, 2007).

3.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAS)

A grande maioria dos compostos orgânicos são resistentes aos tratamentos convencionais, como os biológicos e químicos, necessitando de tratamentos complementares para tratar com eficiência o efluente. Os Processos Oxidativos Avançados (POAS) provaram ser um poderoso método de tratamento utilizando uma tecnologia eficiente, promissora e de alta rentabilidade possibilitando a mineralização de grande parte dos compostos orgânicos tóxicos e resistentes a partir da geração de radicais hidroxilas, que são espécies altamente oxidantes, reativas e não seletivas (LUCK et al., 1997; BOSE; GLAZE; MADDOX, 1998; ANDREOZZI et al., 1999; ALATON; BALCIOGLU; BAHNEMANN, 2002).

A técnica de POAS consiste em diversos tipos de metodologias que utilizam tecnologias com a mesma finalidade, mas diferem no mecanismo de produção do $\text{OH}\cdot$. Definidos como POAS heterogêneos ou homogêneos de acordo com o tipo de fase reativa empregada, podendo ser aplicados utilizando agentes oxidantes fortes, como o peróxido de hidrogênio e ozônio, na presença ou ausência de catalisadores em seu processo, como ferro, dióxido de titânio e carvão ativado, com ou sem adição de uma fonte de irradiação (LUCK et al., 1997; ALATON, BALCIOGLU; BAHNEMANN, 2002). Na tabela 5, é possível observar a classificação de alguns dos POAS convencionais com base na sua classificação.

Tabela 5 – Classificação dos POAS como homogêneos e heterogêneos.

Classificação	Tipo
Homogêneo	Fenton: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{+2}$
	Like-Fenton: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{+3}$
	Foto-Fenton: $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{+2}$
	Ozonólise: O_3
Heterogêneo	Fenton: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe (s)}$
	Fotocatálise: $\text{TiO}_2 + \text{UV}$
	Fenton Avançado: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^0$

Fonte: Adaptado de (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

Porém, deve-se selecionar o POA ideal de acordo com os parâmetros a serem considerados como a matriz a ser tratada, o pH do meio e a temperatura para definir o tipo de tratamento ideal para cada efluente (LUCK et al., 1997), promovendo assim uma ampla aplicabilidade dessa técnica. Outra vantagem é que nesse tipo de tratamento existe a possibilidade de realizar combinações entre os demais processos existentes a fim de aumentar a eficiência do processo, ou até mesmo agregar em um conjunto com os tratamentos convencionais tal como pré-tratamento para facilitar o tratamento biológico, ou no pós-tratamento minimizando os compostos recalcitrantes formados anteriormente.

3.4.1 Ozonólise

O ozônio é um gás instável e pode ser produzido a partir de descargas elétricas de alta tensão em moléculas de oxigênio através do efeito corona. É pouco solúvel em água e sua estabilidade em meio aquoso depende de diversos fatores, como a temperatura e o pH do meio (ALMEIDA et al., 2004). O tempo de meia vida do ozônio tem dependência direta com esses fatores, podendo variar desde segundos até horas (ALMEIDA et al., 2004; MONTALVÃO, JUNQUEIRA, 2008).

Sua aplicação em tratamentos de águas consiste na dispersão do gás na água por meio de reatores ou tanques de contato para difusão do ozônio através do uso de placas porosas. Atualmente o ozônio é utilizado em processos de desinfecção devido ao seu elevado potencial de oxidação, porém este consegue raramente mineralizar os compostos de maneira isolada, resultando numa oxidação parcial e lenta dos compostos orgânicos que necessitam de tratamentos complementares (CHU, MA, 2000; KASPRZYK-HORDERN, ZIÓŁEK, NAWROCKI, 2003).

Um método de aprimorar essas variáveis é através do uso de catalisadores. Estudos empregando catalisadores metálicos ou óxidos metálicos no processo de ozonização mostraram um aumento na eficiência na remoção de vários compostos orgânicos e numa redução significativa do consumo de ozônio em relação ao método de ozonização convencional (KASPRZYK-HORDERN, ZIÓŁEK, NAWROCKI, 2003). Estudos mostraram que o emprego de catalisadores de ferro otimiza a decomposição do ozônio gerando radicais hidroxila através de um mecanismo distinto (LI et al., 2018). Nos processos com ausência de luz, os íons ferrosos decompõem o ozônio gerando espécies intermediárias como o FeO^{2+} , capaz de oxidar tanto o poluente orgânico como levar a formação de mais radicais hidroxila conforme as equações 1 e 2.



Segundo Masten e Davies (1994), em solução aquosa o ozônio reage com os compostos orgânicos através de reações envolvendo ozônio molecular (reações diretas) ou por vias radicalares (reações indiretas). Na reação direta, a matéria orgânica reage diretamente com o ozônio e não forma radicais. Sob condições ácidas

(pH < 4), o mecanismo direto predomina, porém em pH > 10 o mecanismo se torna predominantemente indireto, ou seja, via radicalar (MASTEN; DAVIES, 1994).

3.4.2 Fenton Homogêneo

Em meados de 1894, Henry J. Fenton afirmou que sais de ferro (II) poderiam ativar o peróxido de hidrogênio para oxidar o ácido tartárico (FENTON, 1894). A partir disso, Fenton e suas reações começaram a se tornar relevantes para a química e o tratamento de resíduos. E após 40 anos, em 1934, Haber e Weiss confirmaram que o oxidante gerado na reação de fenton era o radical hidroxila, um dos maiores oxidantes conhecidos capazes de oxidar diversos tipos de compostos orgânicos (GOLDSTEIN; MEYERSTEIN; CZAPSKI, 1993; PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006; NOGUEIRA et al., 2007;). Diversas são as vantagens deste sistema de tratamento, entre elas pode-se citar:

- Geração de espécies oxidantes de maneira simplificada
- Baixo custo do sistema e dos reagentes
- Sistema em pressão e temperatura ambiente
- Fácil integração com outros tratamentos já existentes, como coagulação, filtração e oxidação biológica.
- Tempo de reação curto, em comparação a outros POAS
- Eficiência comprovada na mineralização de diversos poluentes orgânicos

A principal reação do processo Fenton é expressa na equação 3, que consiste na reação entre os íons ferrosos e o peróxido em meio ácido, para produzir os radicais hidroxila. Além dos radicais hidroxila, a reação produz íons férricos e íons hidroxilas que em combinação com o peróxido e íons ferrosos já em solução, desencadeia outros tipos de reações (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).



No processo fenton, algumas variáveis têm influência direta na eficiência do tratamento, como o pH do meio, a quantidade de íons ferrosos e de peróxido de hidrogênio. Comprovado em diversos trabalhos, a faixa de máxima eficiência se situa

entre os valores de 2,5 e 3,0 (NOGUEIRA et al., 2007; ALI; GAD-ALLAH; BADAWY, 2013; RAMACHANDRAN; KUMARASAMY, 2013; GANESAN; LATHA; THANASEKARAN, 2014). Em pH de valor maior que 3,0, ocorre a decomposição de peróxido de hidrogênio de maneira mais rápida, além da precipitação de óxidos e hidróxidos de ferro, diminuindo assim a concentração de íons Fe^{+2} no meio, dessa forma diminuindo, a geração de radicais hidroxilas reduzindo a efetividade do processo (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014).

A concentração de peróxido de hidrogênio no meio também afeta diretamente na eficiência do tratamento. Tanto o excesso como a carência de peróxido de hidrogênio podem modificar a eficiência do processo. Quantidades insuficientes de peróxido no meio retardam o tratamento prejudicando a produção de radicais hidroxila e o excesso de peróxido no meio, pode fazer com que ocorra o sequestro de radicais hidroxilas, formando radicais hidroperoxila (HO_2^*), que são espécies com um potencial de redução bem menor que os radicais hidroxila (NOGUEIRA et al., 2007).

Por fim, a concentração dos íons ferrosos também é um fator importante a ser considerado. Os íons ferrosos tendem a ser consumidos mais rapidamente do que são regenerados. Sendo assim, a adição demasiada de íons ferro (II) para manter a produção moderada de radicais hidroxila resulta em uma grande quantidade de lama de hidróxido férrico que terá que ser tratada (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; ZHANG et al., 2009). Sendo assim, apesar de ser considerada uma reação relativamente fácil, alguns cuidados devem ser tomados para que o processo ocorra com o melhor desempenho e a quantidade ideal de reagentes.

3.4.3 Fenton Heterogêneo

A diferença em relação ao fenton homogêneo é que nesse tipo de análise, a fonte de ferro é uma matriz sólida que em combinação com o peróxido de hidrogênio produz os radicais hidroxilas. Diversas são as vantagens em substituir os íons de ferro pela utilização de um catalisador sólido (PEREIRA, 2009).

- Reutilização do catalisador
- Utilização de pequenas quantidades do catalisador
- Não gera lama de ferro ao fim do tratamento

- Facilidade de separar o catalisador do efluente tratado por atração magnética
- Redução de custos no tratamento de efluentes
- Combinação ou imobilização de materiais férricos com outros materiais, como carvão, sílica, argilas etc., para gerar novas propriedades.

A utilização do fenton homogêneo como oxidante é bastante atrativa devido à alta eficiência para gerar os radicais hidroxila. Porém, em escala industrial não se torna tão atrativo devido a adição contínua de elevadas quantidades íons ferrosos, manutenção constante do pH e geração de lamas férricas resultando em um elevado custo durante o tratamento e quantidades elevadas de resíduos que deverão ser tratados de acordo com as normas ambientais propostas (GARCÍA et al., 2012). Sendo assim, a utilização de processos do tipo fenton heterogêneo é amplamente estudada, podendo-se citar alguns desses trabalhos e suas eficiências na tabela 6.

Tabela 6 – Referências que abordam sobre os POAS do tipo Fenton Heterogêneo.

Referência	Título	Substrato	Condições	Resultados
(RAMIREZ et al., 2004)	<i>Fenton's oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay</i>	Corante Laranja II	Reator em batelada, 4h de oxidação, 90 mg/L de argila impregnada com sais de ferro, pH 3 e 6mM de H ₂ O ₂	99% de descoloração e mineralização de 91% de COT
(GANESAN; LATHA; THANASEKARAN, 2014)	<i>Treatment Of Textile Dyeing Wastewater By Modified UV Photo-Fenton Process Using A New Composite Steel Scrap / H₂O₂</i>	Efluente da indústria têxtil com 1840 mg/L de DQO	Reator com 250 mL de solução, 50 g/L de carepa, pH 3, 15 mL/L de H ₂ O ₂	73% de remoção de DQO
(HUANG et al., 2019)	<i>Catalytic ozonation of organic contaminants in petrochemical waste water with iron-nickel foam as catalyst</i>	Efluente petroquímico	Reator de vidro cilíndrico empacotado com 110 g/L de espuma de ferro-níquel com ozonização de 10,2 mg/L em fluxo contínuo durante 120 min	Remoção de 96% da DQO

Fonte: Autora.

3.4.4 Like-Fenton

A combinação de peróxido de hidrogênio com íons férricos é chamada de like-Fenton. Tanto o Fe (II), quanto o Fe(III) estão presentes de maneira simultânea na reação clássica, como é visto na equação 3. Independente de quem tenha iniciado a reação, é gerado um meio que permite com que íons ferrosos sejam regenerados através de um sistema cíclico, de acordo com as equações 4 e 5 (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014)).



Além de íons ferrosos, a reação produz o radical hidroperoxila (Equação 4), que são espécies oxidantes porém reagem de maneira mais lentas em comparação aos radicais hidroxila, como mostra a tabela 7. O radical hidroperoxila tem duas possíveis rotas a seguir, oxidar o poluente ou reagir com os íons férricos para gerar novamente íons ferrosos, como mostra a equação 5 (NOGUEIRA et al., 2007).

Tabela 7 – Potenciais de oxidação.

Oxidante	E°/V
Flúor	3,03
Radical Hidroxila	2,80
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Radical Hidroperoxila	1,70
Cloro	1,36
Oxigênio Molecular	1,23

Adaptado de: (PEREIRA, 2009).

Diversos autores já desenvolveram metodologias que empregam técnicas baseadas em processos do tipo Like-fenton, como processos envolvendo fotoquímica,

ozonização, micro-ondas e radiação ultrassônica. A tabela 8 lista alguns destes trabalhos.

Tabela 8 – Autores, condições e resultados das aplicações dos POAS do tipo Like-Fenton

Referência	Título	Substrato	Condições	Resultados
(YANG et al., 2009)	<i>Microwave enhanced Fenton-like process for the treatment of high concentration pharmaceutical wastewater</i>	Efluente da indústria farmacêutica com DQO de 49,912 mg/L	Micro-ondas 300W durante 6 min com pH 4,42, 1300 mg/L de H ₂ O ₂ e 4900 mg/L Fe ₂ (SO ₄) ₃	Redução de 57,53% da DQO e 57,53% do UV
(BABUPONNUS AMI; MUTHUKUMAR, 2012)	<i>Removal of phenol by heterogenous photo electro Fenton-like process using nano-zero valent iron</i>	200 mg/L de fenol	Reator cilíndrico com 0,5 g/L de FZV, 500 mg/L H ₂ O ₂ em pH 6,5 (natural)	65,7% de remoção de fenol em 60 min
(ZHANG; FU; ZHANG, 2009)	<i>Degradation of C.I. Acid Orange 7 by ultrasound enhanced heterogeneous Fenton-like process</i>	79,5 mg/L de corante laranja ácido	Reator com 7,77 mmol/L H ₂ O ₂ 0,3 g/L goethita 80W/L radiação ultrassônica e pH 3	90% de descoloração em 10 min 42% de remoção de COD
(LI et al., 2020)	<i>Heterogeneous Fenton-like degradation of tetracyclines using porous magnetic chitosan microspheres as a efficient catalyst compared with two preparation methods</i>	48,09 mg/L de Cloridrato de Tetraciclina (TC)	Frasco cônico selado com 0,1 g das esferas de quitosana com ferro em 200 mL de solução durante 120 min	Degradação de 96% de TC e 68,3% de COD em 120 min

Fonte: Autora.

3.5 COMPOSTOS FENÓLICOS

O fenol é um poluente orgânico formado pela ligação de uma ou mais hidroxilas em anéis aromáticos. É amplamente utilizado em diversos tipos de indústrias, como a de resinas, plásticos, têxteis, papel e celulose etc., portanto, esses compostos são encontrados em grandes quantidades de efluentes industriais e sua toxicidade é determinada a partir da natureza e do número de substituintes do anel aromático (ADAMS; COZZENS; KIM, 1997). Compostos fenólicos são largamente usados na indústria e descartados em águas residuárias, mesmo quando estão presentes em baixas concentrações o efluente é considerado tóxico e requer um tratamento específico antes de ser descartado em corpos d'água (CHAND et al., 2009).

. Uma classe presente neste grupo são os compostos nitroaromáticos, estes são poluentes que causam uma elevada preocupação devido a sua toxicidade e a ampla aplicabilidade como intermediários sintéticos, propulsores e explosivos. Os compostos mais conhecidos são os benzenos, mono, di e tri-nitro substituídos (SWARNALATHA; ANJANEYULU, 2003).

Estes estão presentes na atmosfera, solo, lençóis freáticos e na água da chuva, a partir da transformação troposférica de alquil benzenos. Além disso, podem estar presentes em descargas industriais, derramamentos ou até como um produto de degradação de pesticidas (GOI; TRAPIDO, 2002) resultando em elevadas quantidades de poluentes que são altamente tóxicos tanto para o ser humano quanto para o ecossistema aquático (AL-MUTAIRI, 2010).

3.6 2,4-DINITROFENOL (DNF)

O 2,4-DNF consiste em um sólido amarelado e cristalino, solúvel em água (0,0068g/mL em 25°C), e possui propriedades ácidas com pka em torno de 4,03. Pertence a uma classe de alquil dinitrofenóis, conhecida por possuir compostos orgânicos persistentes, algumas de suas propriedades estão listadas na tabela 9 (SHUKLA; DORRIS; CHIKKAVEERIAIAH, 2009; BAGAL; LELE; GOGATE, 2013).

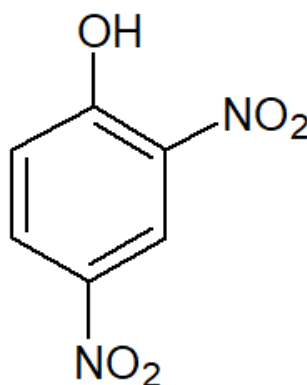
Tabela 9—Propriedades físico-químicas do 2,4-Dinitrofenol

Fórmula Molecular	C ₆ H ₄ N ₂ O ₅
Número CAS	51-28-5
Descrição física	Sólido amarelo inodoro
Massa molar (g/mol)	184,11
Solubilidade em água a 20°C (mg/L)	130
Ponto de ebulição (°C)	113
Ponto de fusão (°C)	108
Densidade (g/cm ³)	1,683

Fonte: Adaptado de (USEPA 2000)

É usado na fabricação de intermediários de corantes, conservantes de madeira, pesticidas, herbicidas, explosivos, indicadores químicos e em síntese química (KHABAROV et al., 2012). Considerado um poluente prioritário, o 2,4-DNF é uma substância tóxica que apresentam elevados riscos à saúde humana e a biota aquática devido seu elevado potencial carcinogênico, a figura 3 apresenta a estrutura molecular do 2,4-DNF.

Figura 3— Estrutura molecular do 2,4-Dinitrofenol



Fonte: Autora.

De acordo com a USEPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos), o limite máximo permitido de 2,4-DNF em água potável é de 10µg/L, porém, a legislação brasileira estabeleceu que a quantidade máxima de compostos fenólicos presentes em efluentes é de 0,5 mg/L (CONAMA, [S.d.]), sendo que este consegue inibir o crescimento celular mesmo em níveis de concentração muito baixos (AL-MUTAIRI, 2010; GUO et al., 2005).

Devido ao elevado potencial carcinogênico e toxicidade, torna-se essencial que o composto seja removido de maneira eficiente das águas residuárias. Porém, tratamentos convencionais como filtração, coagulação química, sistema de lodos ativados e adsorção sobre carvão ativado não são inteiramente satisfatórios devido à natureza recalcitrante do composto. Os tratamentos envolvendo coagulação química convencional e o processo biológico de lodo ativado não conseguem remover efetivamente o 2,4-DNF devido ao seu baixo peso molecular e natureza tóxica (SWARNALATHA; ANJANEYULU, 2003).

3.4 REATOR DE LEITO FIXO

Reatores são tanques de agitação utilizados em escala industrial ou aparatos laboratoriais a fim de obter transformações químicas em seu interior. Entre os mais utilizados se encontram os do tipo batelada e escoamento contínuo. As formas dos reatores como a geometria, intensidade de radiação utilizada e o tipo de fluxo são parâmetros importantes na reatividade dos processos de degradação (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

A fim de otimizar mais ainda o processo de tratamento, alguns tipos de reatores, como os reatores de leito fixo, utilizam catalisadores em seu meio. O catalisador pode ser usado no reator de maneira imobilizada ou em suspensão. Quando em suspensão, as partículas têm que ser pequenas para aumentar a área superficial do catalisador (DIAS et al., 2018). Diversas são as vantagens deste tipo de reator, entre elas simplicidade de operação, baixo custo de construção e manutenção.

Reatores de leito fixo possuem fluxo contínuo de entrada e saída de material, operando em estado estacionário além de utilizar um catalisador para agilizar o processo (FOGLER, 1939). De maneira geral, um reator de leito fixo consiste em um tubo cilíndrico preenchido de maneira compactada com as partículas do catalisador e o reagente em fase gasosa escoam através deste meio poroso (TOLEDO, 1999). Porém, estudos envolvendo a aplicação desses tipos de reatores já foram empregados com eficiência em tratamentos de efluentes e corantes de acordo com os autores na tabela 10.

Tabela 10–Autores que empregaram reatores de leito fixo com recheio e seus respectivos catalisadores.

Autor	Catalisador
(BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2012)	Nano-ferro zero valente
(CICCOTTI, 2014)	Fe ₃ O ₄ @TiO ₂ e Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂
(COSTA, 2017)	Carepa
(DIAS et al., 2018)	TiO ₂
(HUANG et al., 2018)	Espuma de níquel-ferro

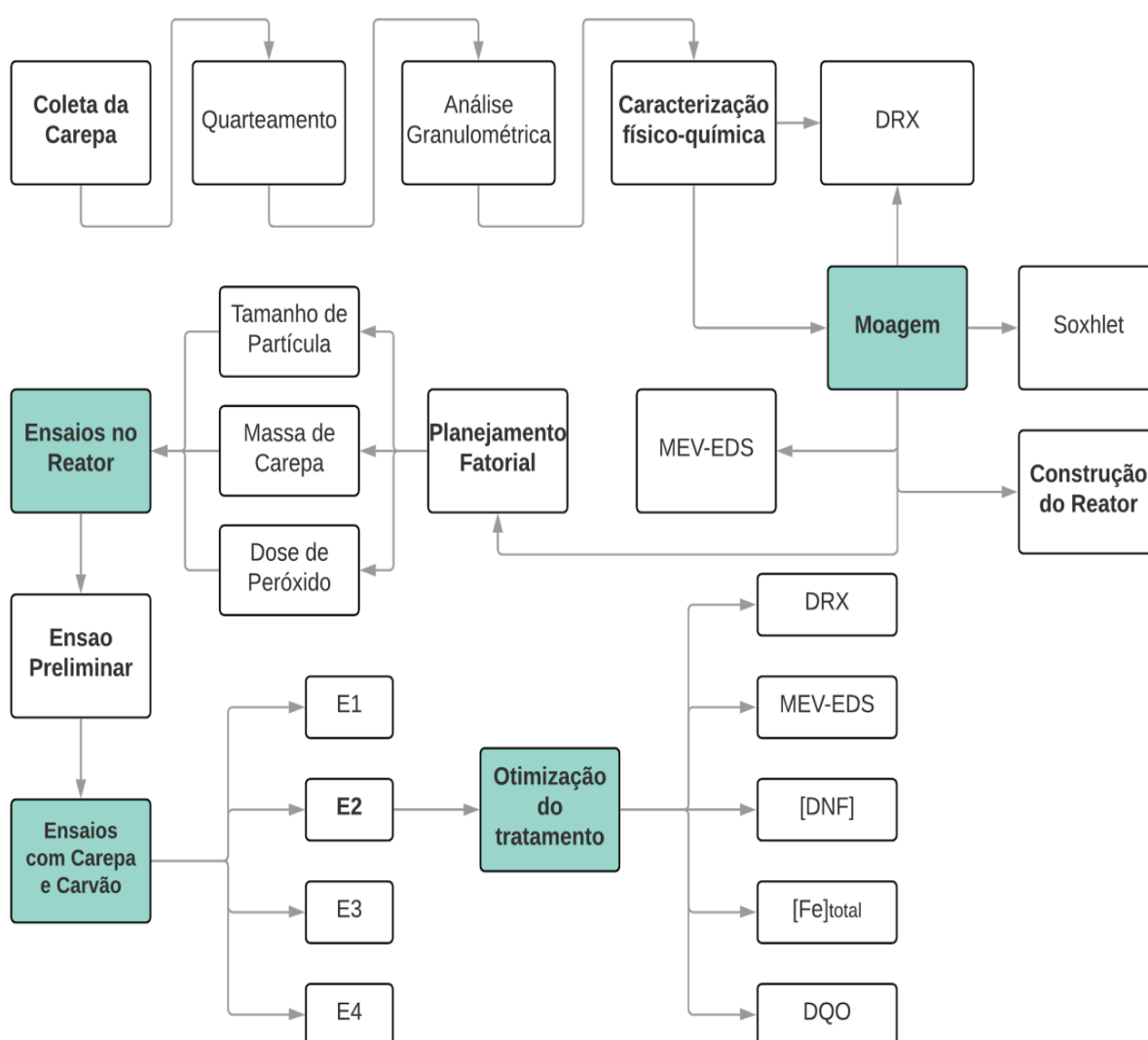
Fonte: Autora.

O contato entre o material do leito fixo e o efluente a ser tratado durante o escoamento ocorre nos interstícios do suporte, sendo a forma e a disposição do material do suporte de fundamental importância para que ocorra um fluxo uniforme do afluente evitando com que ocorra a formação de caminhos preferenciais (KATO; REBAC; LETTINGA, 1999). Outra variável importante que influencia no reator é o sentido do fluxo, ascendente ou descendente, sendo que os de fluxo ascendente são mais adequados para tratamento de águas residuárias sem sólidos suspensos, além disso nesse sentido de fluxo tem-se um aumento do tempo de contato do afluente com o catalisador (LUIZ, 2007).

4 PARTE EXPERIMENTAL

A seção experimental da presente dissertação está descrita na figura 4, sendo subdividida em Coleta, processamento e caracterização da carepa, estudos de tratabilidade de 2,4-DNF, desenvolvimento de reator e sua aplicação no tratamento de efluente sintético a base de 2,4-DNF e avaliação do potencial de reuso de carepa. Os subitens e seções metodológicas específicas estão descritas em sequência.

Figura 4 – Fluxograma geral da parte experimental do trabalho.

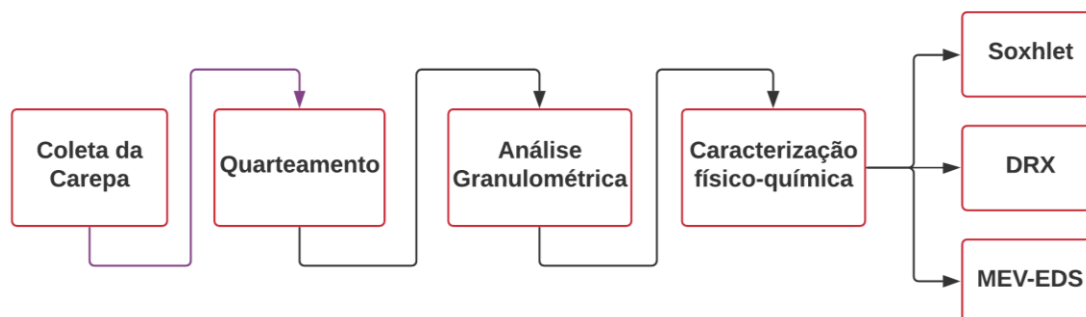


Fonte: Autora.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA CAREPA DE AÇO

As amostras de Carepa foram caracterizadas conforme descrito no fluxograma ilustrado na figura 5, constituindo-se de coleta, quarteamento, análise granulométrica e caracterização físico-química.

Figura 5 – Fluxograma das caracterizações da carepa de aço



Fonte: Autora.

4.1.1 Coleta

A coleta da carepa foi realizada na cidade de Cambé, Paraná, em uma indústria de fabricação de molas de suspensão de caminhões, sendo oriundo de processos de laminação à quente do aço. Cerca de 10 kg desse material foi recolhido pela empresa e em seguida foi encaminhado para a UTFPR em Pato Branco, onde foi realizado o quarteamento manual da amostra a fim de reduzir a quantidade a ser trabalhada e armazenada.

4.1.2 Análise Granulométrica e Moagem

A carepa de aço possui tamanhos de partículas variados, variando a distribuição das dimensões do agregado de pouco mais de 12,5 mm até 0,15 mm. Sendo que a possível causa dessa irregularidade se dá pelas características do produto e pelo modo como ocorre sua manipulação por ser um material frágil.

Para obter os tamanhos de partículas desejados, a amostra de carepa bruta foi moída durante 15 horas com rotação de 300 rpm em um moinho de bolas da marca CIENLAB, utilizando 80 bolas de porcelana com peso médio unitário de 11,9300 g

para moer cerca de 1 kg \pm 0,1 da carepa bruta. Após a moagem, a carepa foi separada das bolas de porcelana para posteriormente realizar a peneiração da amostra.

A etapa de peneiramento foi realizada através da separação de duas partes de 500 g de cada amostra e agitadas com o auxílio de um agitador de peneiras eletromagnético da marca Bertel durante 30 minutos, com frequência de 4,5 Hz equipado com 6 peneiras de malhas distintas, conforme apresentadas na tabela 11 a fim de obter três tamanhos de partículas distintos de carepa, 75, 125 e 150 μ m.

Tabela 11–Especificações das peneiras utilizadas

Abertura (μm)	Malha
420	35
300	50
250	60
150	100
125	115
75	200

Fonte: Autora

4.1.3 Análise De Óleos E Graxas

A etapa de limpeza serve para preparar o material através de lavagens consecutivas com etanol e hexano para retirar sujidades e gorduras oriundas do processo de fabricação do aço que podem interferir no processo de tratamento de DNF e caracterização das amostras. A fim de avaliar a necessidade de lavagem das amostras de carepa, a análise de óleos e graxas foi realizada em triplicata para as amostras de carepa bruta e carepa 75 μ m no laboratório de qualidade agroindustrial (LAQUA) na UTFPR em Pato Branco utilizando o método de *Soxhlet* presente no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, APHA, 2005, 21ª ed.

4.1.4 Difração De Raios X (DRX)

Utilizando o método de Difração de Raios X (DRX), é possível determinar as estruturas de produtos sólidos, através de uma melhor compreensão das

propriedades físicas destes materiais e de sua estrutura cristalina. É considerado um método analítico capaz de fornecer informações qualitativas e quantitativas sobre os compostos presentes em uma amostra sólida, através da emissão de radiação eletromagnética de comprimento de onda curto formando um ângulo de incidência com o conjunto de planos cristalino da rede, apresentando uma distância interplanar (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009). Os feixes refletidos pelos planos transmitirão o fenômeno de difração e a análise da estrutura cristalina do material em estudo é identificada pela Lei de Bragg, na equação 6 (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (6)$$

Onde:

n: número de interferências positivas ou ordem de difração;

λ : comprimento de onda;

d: distância interplanar do plano hkl;

θ : ângulo de Bragg.

O equipamento utilizado nessa etapa do projeto foi o Difratorômetro de raios-x de bancada, modelo Miniflex 600 da Rigaku com tubos geradores de raios-x de fonte Cu K α . As caracterizações das amostras foram feitas com base nas cartas cristalográficas 01-075-0033 (Magnetita), 01-074-1880 (Wustita), 01-089-8103 (Hematita) e em dados obtidos na literatura.

4.1.5 Microscopia Eletrônica De Varredura Com Energia Dispersiva (MEV-EDS)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS) é uma técnica que utiliza um feixe de elétrons para analisar a estrutura superficial da amostra, podendo fornecer de maneira rápida informações sobre as características microestruturais de uma amostra sólida (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007). Através do detector EDS, é possível ter uma análise mais minuciosa das características estruturais, morfologia superficial e mapeamento dos elementos presentes na amostra (SIHN et. al. 2019).

As análises foram realizadas no Centro Multiusuários de Caracterização de Materiais (CMCM) na UTFPR do Campus Curitiba. Foi utilizado um Microscópio eletrônico de varredura da marca Zeiss, modelo EVO MA 15 com filamento de tungstênio acoplado com detectores EDS X-Max de 20 mm².

4.2 ELABORAÇÃO DO REATOR DE LEITO FIXO

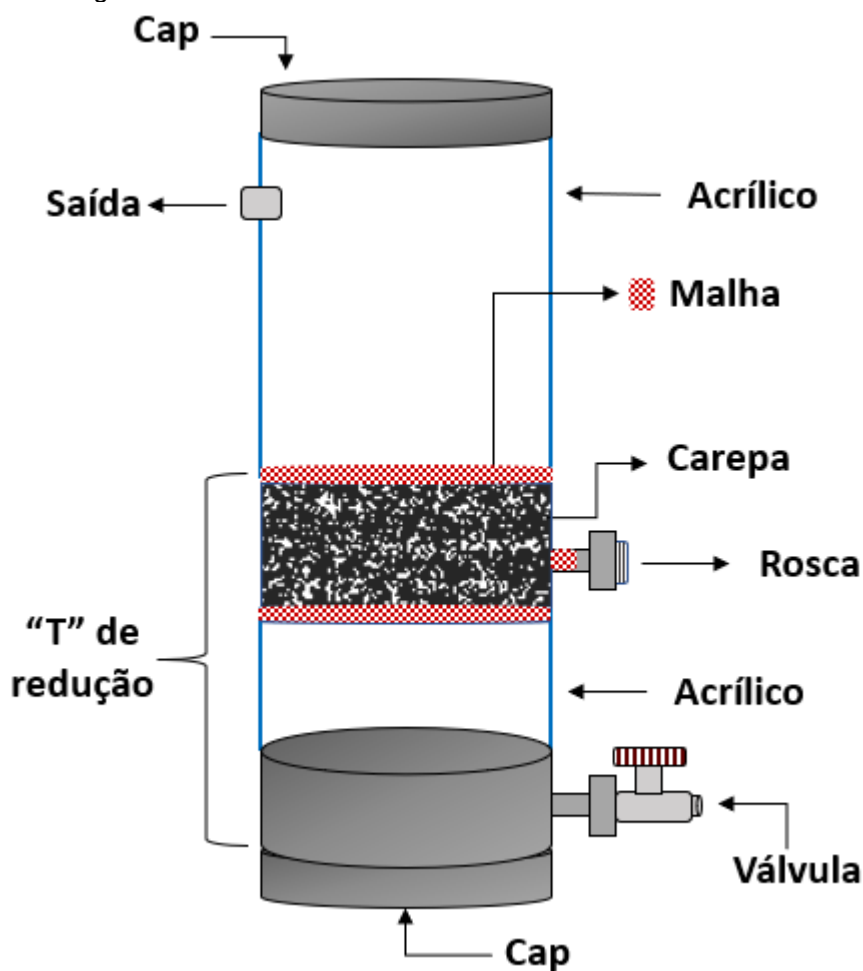
Utilizando tubos de PVC e acrílico, foi possível elaborar e construir um reator de leito fixo e fluxo contínuo com capacidade volumétrica de $96,0 \pm 2$ mL, altura de 25,5 cm e diâmetro de $3,0 \pm 0,5$ cm. Os materiais utilizados constam na tabela 12 e o modelo do reator construído na figura 6.

Tabela 12–Materiais utilizados na produção do reator

Materiais Utilizados	
Adesivo plástico para PVC incolor	Cola epóxi Premium
Válvula	Peneira com malha de 50 μ m
Tubos de acrílico de 10 e 5 cm	Tubos de PVC
T de redução de PVC	Mangueiras de borracha
Rosca	Fita veda rosca
Tampas de PVC	

Fonte: Autora.

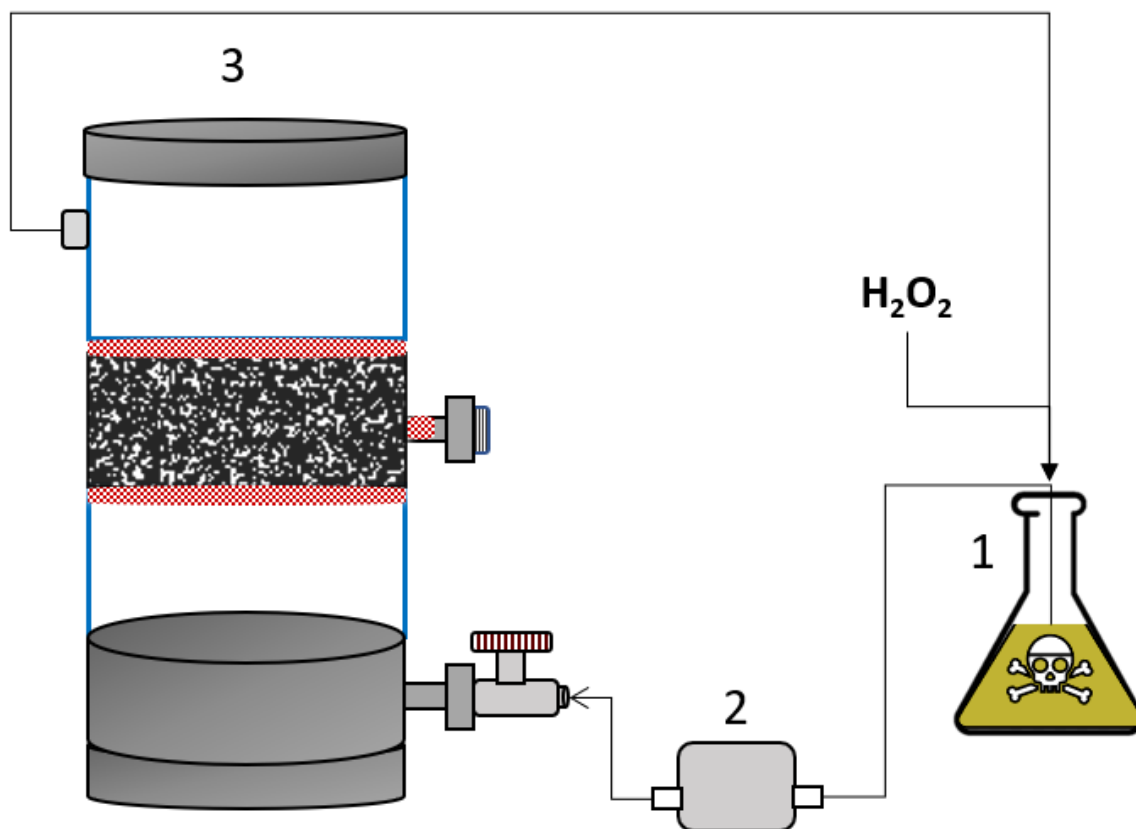
Figura 6—Modelo da estrutura detalhada do reator de leito fixo



Fonte: Autora.

O sistema operacional para tratamento do 2,4-DNF está esquematizado de maneira simplificada na figura 7. O processo de tratamento inicia-se em 1, onde a solução de DNF 20 ppm é captada através do auxílio de uma bomba peristáltica (2) e esta entra pelo reator através de uma válvula localizada na parte inferior do reator. No reator, etapa 3, com auxílio da bomba peristáltica, o 2,4-DNF entra de maneira ascendente em direção ao local que é localizado o leito fixo do reator e este reage com o material imobilizado. Por fim, ao chegar ao topo do reator, a solução sai através de uma mangueira localizada na lateral do reator e volta ao Erlenmeyer, reiniciando o ciclo em fluxo contínuo. Todos os tratamentos foram realizados em temperatura ambiente com fluxo de alimentação de 25 mL/min e tempo de retenção hidráulica (TRH) em torno de 3,84 minutos.

Figura 7–Modelo do sistema de tratamento simplificado



Fonte: Autora.

4.3 PLANEJAMENTO FATORIAL

O planejamento fatorial é uma maneira eficiente de testar duas ou mais variáveis simultaneamente empregando todas as combinações possíveis a partir de um número reduzido de ensaios a fim de avaliar quais obtiveram melhores resultados no desempenho do processo (CALADO; MONTGOMERY, 2003; CUNICO et al., 2008).

O planejamento fatorial utilizado neste estudo foi do tipo completo tipo 2^3 com a finalidade de avaliar 3 variáveis experimentais de dois níveis principais gerando 8 ensaios distintos em pH 3. As variáveis experimentais que foram estudadas estão dispostas na tabela 13, sendo constituída pela massa de carepa (MC), tamanho de partícula (TP) e a dose de peróxido de hidrogênio (PX) aplicada. A partir dos ensaios realizados foi possível avaliar a dose ideal de peróxido de hidrogênio necessária, a massa de carepa e o tamanho de partícula mais adequadas a processo de

degradação de 2,4-DNF. As respostas obtidas a partir dos experimentos com base no desenho estatístico foram avaliados por análise de variância (ANOVA).

Tabela 13–Variáveis experimentais aplicadas no planejamento fatorial 2³

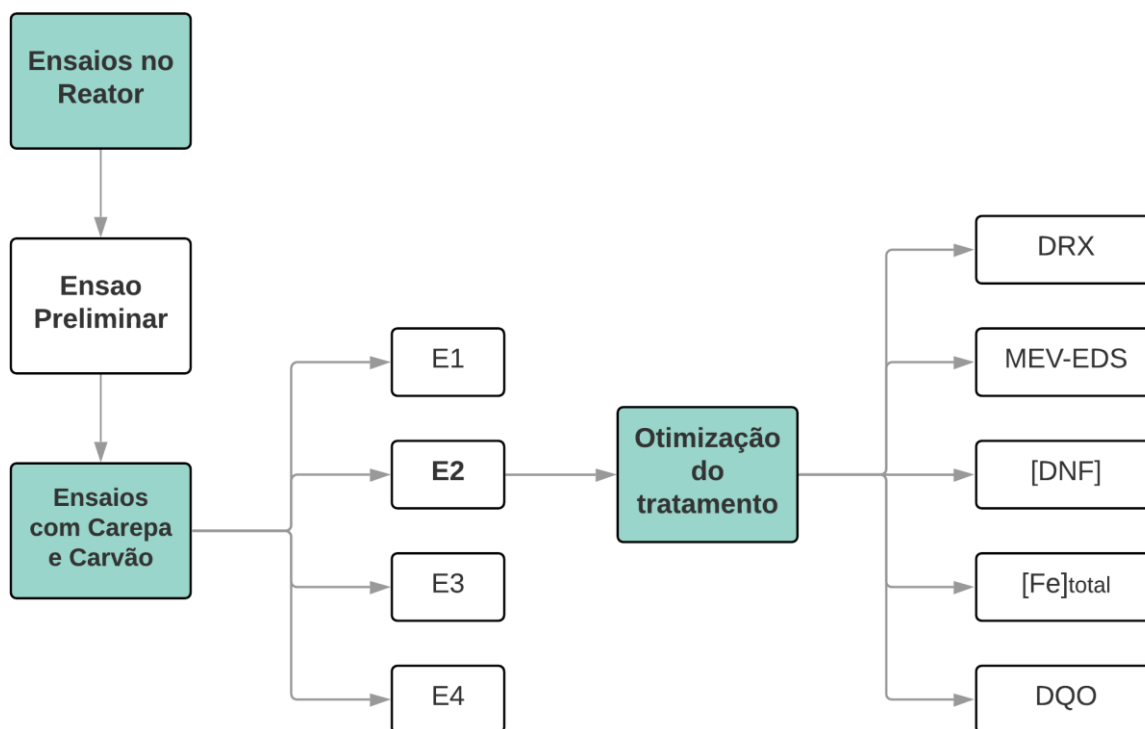
VARIÁVEIS	SIGLA	NÍVEIS		
		-	0	+
Massa de carepa (g)	MC	5	7,5	10
Dose de H ₂ O ₂ (mL)	PX	0,1	0,3	0,5
Tamanho de Partícula (µm)	TP	75	125	150

Fonte: Autora.

Os ensaios foram realizados em um *shaker* com agitação orbital a 200 rpm seguindo as condições definidas em cada ensaio utilizando 100 mL de uma solução de 20 ppm de DNF com pH 3,0 em temperatura ambiente. Em um intervalo de tempo de 2 horas foram retiradas alíquotas para avaliar a concentração de DNF nas amostras e conseqüentemente o percentual de redução do DNF.

4.4 TRATAMENTOS UTILIZANDO O REATOR DE LEITO FIXO OPERADO EM FLUXO CONTÍNUO

Figura 8 – Fluxograma da etapa de tratamentos realizados no reator



Fonte: Autora.

4.5 TRATAMENTO UTILIZANDO CAREPA DE AÇO COMO LEITO FIXO

A fim de testar a eficiência do reator e da carepa de aço, foi adicionado 10 g de carepa com tamanho de partícula de 75 μm no interior do reator, como leito fixo. Em um Erlenmeyer foi adicionado 200 mL de solução de DNF com concentração de 20 ppm e o pH foi ajustado para 3,0. Através do sistema de fluxo contínuo, a solução de DNF passou pelo reator com fluxo médio de 25 mL/min e alíquotas foram coletadas durante o intervalo de 120 minutos com posterior medição de absorbância no comprimento de máxima absorção de 2,4-DNF.

4.6 ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO DE DNF COM CAREPA/H₂O₂(CP), CAREPA/CARVÃO/H₂O₂ (CPC), CAREPA/CARVÃO (CC) E OXIDAÇÃO DIRETA POR H₂O₂ (P)

Com a finalidade de potencializar o efeito catalítico da carepa e reduzir sua auto-agregação e passivação, foi feita uma mistura entre a carepa de aço e o carvão ativado e a partir disso novos ensaios foram realizados para testar a eficiência do reator e do processo de tratamento. Todos os ensaios foram realizados no reator de leito fixo com fluxo contínuo a fim de avaliar efeitos como adsorção da carepa, carvão ativado, efeito da reação fenton simulada. Foram realizados 4 (quatro) tratamentos distintos e a partir destes foi determinado o ensaio que teve melhor percentual de remoção de DNF. As variáveis utilizadas em cada tratamento constam na tabela 14.

Tabela 14 – Tratamentos realizados no reator. CP: Carvão/Peróxido; CPC: Carvão/Peróxido/Carepa; CC: Carvão/Carepa; P: Peróxido.

	TRATAMENTOS			
	CP	CPC	CC	P
	1	2	3	4
MASSA DE CAREPA (G)	5,0	1,5	1,5	0
MASSA DE CARVÃO (G)	0	3,5	3,5	0
DOSE DE H ₂ O ₂ (ML)	0,5	0,5	0	0,5
FLUXO MÉDIO (ML/MIN)	25	25	25	25
VOLUME DE DNF (ML)	200	200	200	200
PH	3,0	3,0	3,0	3,0

Fonte: Autora.

4.7 CARACTERIZAÇÕES DA SOLUÇÃO DE 2,4-DNF

4.7.1 Espectrofotometria de Absorção UV-VIS

A Espectrofotometria de absorção UV-Vis é amplamente utilizada para a determinação qualitativa e quantitativa de um grande número de espécies inorgânicas, orgânica e biológicas. A absorção da radiação ultravioleta visível por moléculas geralmente ocorre em uma ou mais bandas de absorção eletrônicas, cada uma das quais é constituída de muitas linhas discretas, mas próximas umas das outras (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

As análises de UV-Vis foram realizadas no laboratório de Bioprocessos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Ultravioleta Visível da marca *ThermoScientific* modelo *Genesys10S*. As leituras das amostras foram realizadas na forma de varredura espectral entre 200 a 600 nm e no comprimento de onda máxima do 2,4-DNF ($\lambda_{\text{máx}} = 360\text{nm}$).

4.7.2 Percentual De Remoção De 2,4-DNF

A partir da análise espectrofotométrica, aplicando o comprimento de onda máximo da amostra foi possível observar o percentual de remoção do DNF a partir da equação seguinte (WANG et al., 2009, 2010).

$$\% \text{ Remoção} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (7)$$

Onde, C_0 é a concentração do DNF antes de iniciar o tratamento e C é a concentração após um determinado tempo de tratamento.

4.7.3 Ferro Total Residual

A determinação de ferro total residual foi realizada utilizando o método 1,10 fenantrolina de acordo com a NTS 010 (SABESP, 2001). 1,0 mL de amostra (pH 3) foi transferida para um tubo de ensaio, em seguida adicionou-se 0,5mL de solução de 1,10 hidroxilamina e 2,0 mL de Solução de 1,10 fenantrolina. A solução foi agitada e deixada em repouso por 10 minutos e em seguida foi feita a leitura da absorbância da amostra em comprimento de onda 510 nm.

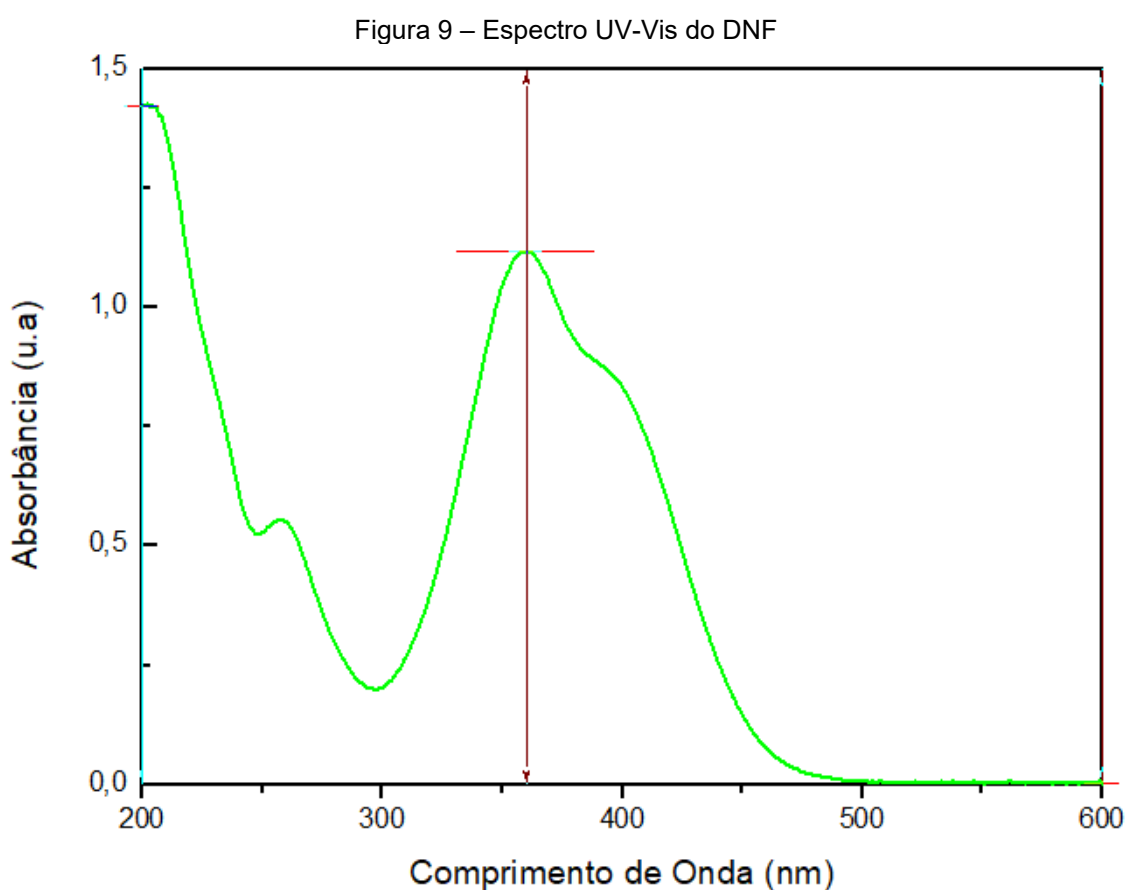
4.7.4 Demanda Química De Oxigênio (DQO)

A demanda química de oxigênio (DQO) é uma análise importante em estudos que envolvem o tratamento de efluentes pois esta indica o grau de poluição do meio de maneira rápida e simplificada. A DQO não possibilita diferenciar se a matéria orgânica é biodegradável ou não, portanto se assume que a maioria dos compostos orgânicos são passíveis de oxidação em meio ácido pela ação de um reagente oxidante forte, como o dicromato para determinar a quantidade de matéria orgânica através da concentração de oxigênio consumido (VALENTE; PADILHA; SILVA, 1997; RANGEL; NOWACKI, 2014). Os ensaios foram desenvolvidos de acordo com o procedimento padrão (APHA, 1995).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 PERFIL ESPECTROFOTOMÉTRICO DO DNF

Com o auxílio de um Espectrofotômetro de UV-VIS foi realizada uma varredura espectral na faixa de 200 a 600 nm em solução de 2,4-DNF de concentração 20 mg/L onde obteve-se o espectro de adsorção ultravioleta ilustrado pela figura 9. No espectro, é possível observar que o comprimento de onda máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) está localizado em 360 nm e este é característico do grupo cromóforo do 2,4-DNF (WANG; KANG; LIN, 1999). Além disso, a região localizada em torno de 260 nm é comumente caracterizada pelos grupos fenólicos.

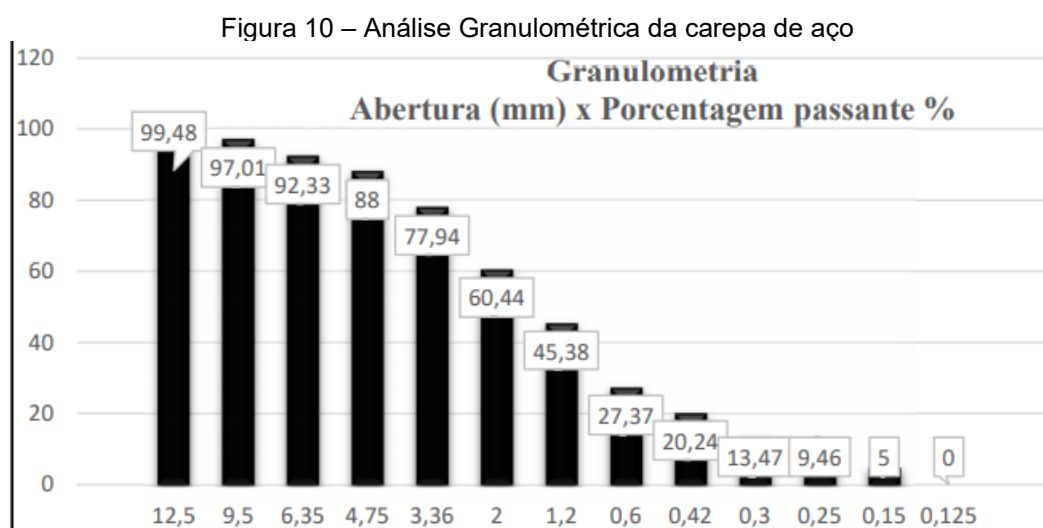


Fonte: Autora.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA CAREPA DE AÇO

5.2.1 Análise Granulométrica

Observando no gráfico da figura 10, é possível observar que cerca de 99% da amostra de carepa de aço tem granulometria menor que 12,5 mm, sendo necessário executar a moagem para obter um material com tamanho de partícula menor e uniforme.



Fonte: Autora.

5.2.2 Análise De Óleos E Graxas

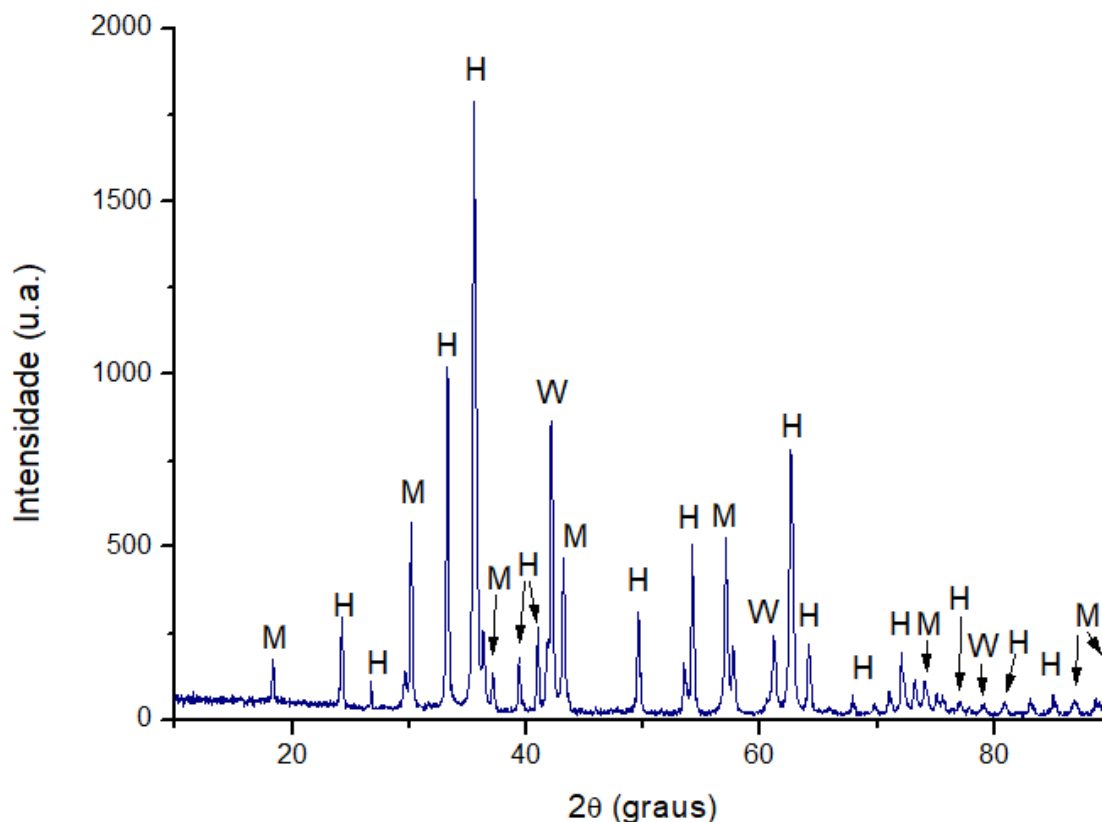
Com a finalidade de eliminar sujidades que prejudiquem o desempenho da carepa no sistema de tratamento, foi realizado o ensaio para avaliar o percentual de óleos e graxas das amostras. Obtendo valores irrisórios tanto da carepa bruta (0,75%), quanto da carepa de 75 μm (0,43%). Sendo assim, a etapa de lavagem do material foi reavaliada e eliminada desse trabalho.

5.2.3 Difractometria De Raios-X (DRX)

As caracterizações das amostras foram feitas com base nas cartas cristalográficas 01-075-0033 (Magnetita), 01-074-1880 (Wüstita), 01-089-8103 (Hematita) e em dados obtidos na literatura. A análise de DRX da Carepa de 75 μm antes do tratamento (figura 11) comprova que ela possui em sua composição óxidos de ferro do tipo wüstita (FeO), magnetita (Fe_3O_4) e hematita (Fe_2O_3) e uma elevada

crystalinity possibilitando a visualização da presença de picos intensos, a presença majoritária de hematita, seguido da magnetita (COSTA et al., 2019; DELLA, 2005).

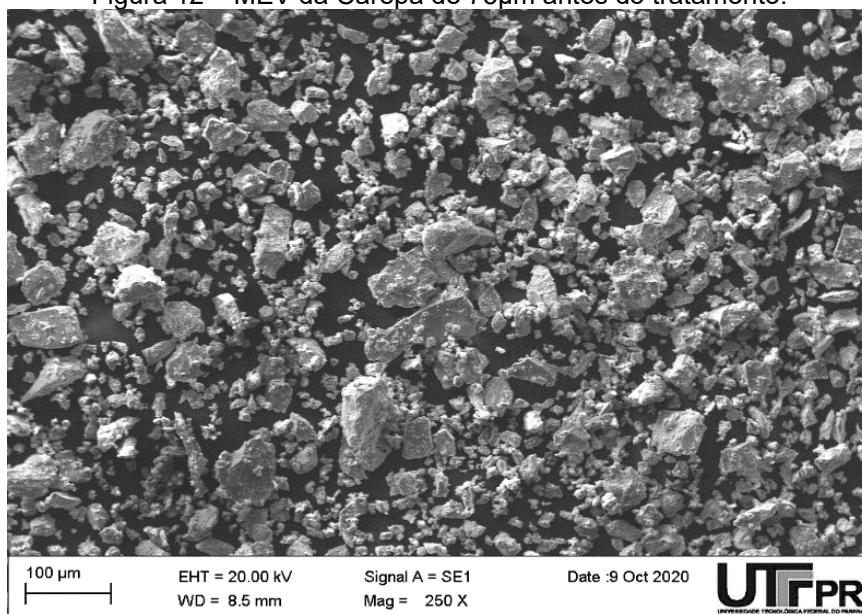
Figura 11 – Difratoograma da Carepa de 75 μm antes do tratamento.



Fonte: Autora.

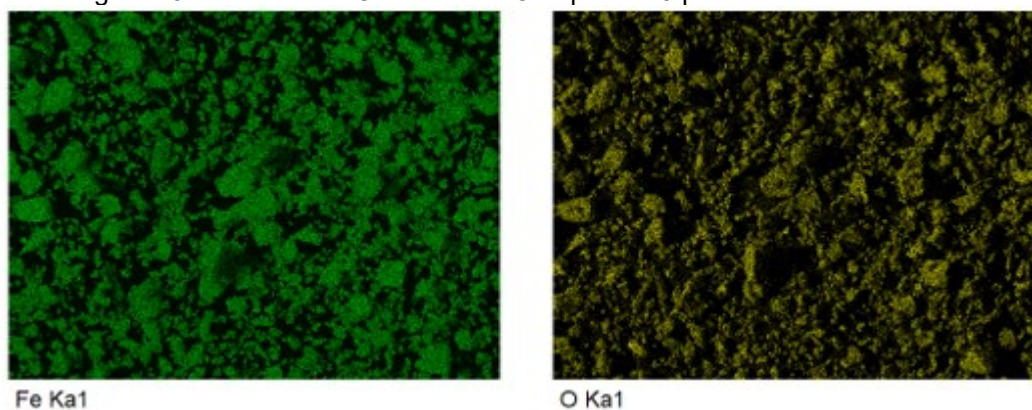
5.2.4 Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV-EDS)

O microscópio eletrônico de varredura acoplado a espectrômetro de energia dispersiva (EDS) foi utilizado para avaliar as características estruturais, morfologia superficial, mapear os elementos presentes na amostra e determinar a porcentagem de metal na superfície do material (SIHN et. al. 2019). Na figura 12 obtida da carepa antes dos tratamentos é possível observar partículas disformes, irregulares com superfícies granulares e porosas, conferindo a carepa de aço propriedades que a tornam um possível catalisador, como sua porosidade.

Figura 12 – MEV da Carepa de 75 μ m antes do tratamento.

Fonte: Autora.

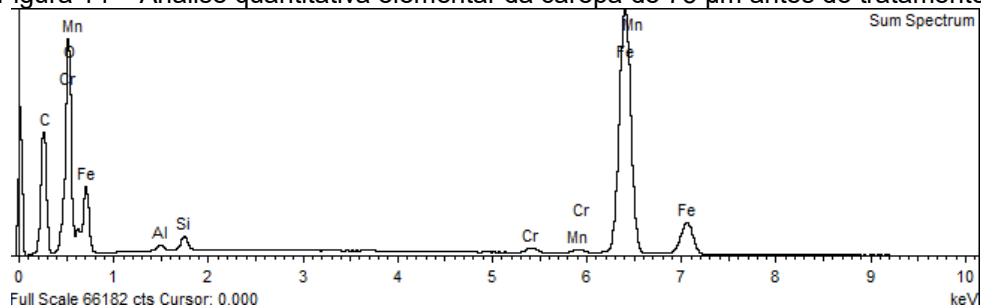
A partir da análise em camadas do tipo EDS, é possível visualizar uma superfície heterogênea com um elevado percentual de ferro e oxigênio em sua composição (Figura 13), confirmando a intensa predominância de óxidos de ferro na amostra de carepa.

Figura 13 – Análise em Camadas da Carepa de 75 μ m antes do tratamento.

Fonte: Autora.

Para confirmar a composição da carepa, foi utilizada espectroscopia de energia dispersiva (EDS) representado na Figura 14. Os resultados da análise química quantitativa elementar, com base nos picos intensos obtidos de átomos detectados, confirmam a presença de ferro (65,52%), oxigênio (30,42%), carbono (3,42%), manganês (0,40%) e alumínio (0,23%) na superfície analisada. Esse percentual está de acordo com a amostra encontrada em (MARTÍN; LÓPEZ; TORRALBA, 2013).

Figura 14 – Análise quantitativa elemental da carepa de 75 µm antes do tratamento.



Fonte: Autora.

5.3 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento fatorial 2^3 foi realizado com a finalidade de estabelecer as melhores condições de degradação de DNF em solução aquosa. A tabela 15 mostra os níveis codificados, valores reais e o percentual de redução da absorvância do 2,4-DNF obtidos em cada ensaio realizado.

Tabela 15 – Matriz de delineamento Experimental do tipo 2^3

Ensaio	(TP)	(MC)	(PX)	Tamanho de Partícula (TP)	Massa de Carepa (MC)	Dose de H ₂ O ₂ (PX)	Descoloração de DNF (%)
1	-1	-1	-1	75 µm	5,0 g	0,1 mL	74
2	+1	-1	-1	150 µm	5,0 g	0,1 mL	47,5
3	-1	+1	-1	75 µm	10,0 g	0,1 mL	31
4	+1	+1	-1	150 µm	10,0 g	0,1 mL	45,5
5	-1	-1	+1	75 µm	5,0 g	0,5 mL	62,5
6	+1	-1	+1	150 µm	5,0 g	0,5 mL	59
7	-1	+1	+1	75 µm	10,0 g	0,5 mL	41
8	+1	+1	+1	150 µm	10,0 g	0,5 mL	40

Fonte: Autora.

Analisando a tabela 15, o ensaio que apresentou o melhor percentual de degradação de 2,4-DNF foi o ensaio 1. Porém, o ensaio 5 e 6 apresentaram resultados ligeiramente inferiores, sendo assim justificável a realização de análise estatística de significância dos efeitos das variáveis envolvidas neste estudo. Os resultados obtidos desta análise estão apresentados na tabela 16, a qual inclui os valores estimados, interações com parâmetros significativos, coeficientes e seus respectivos erros, além do nível de significância de cada variável, considerando o intervalo de confiança de 95% (p -valor < 0,05).

Tabela 16–Efeitos, coeficientes de regressão e interações para a variável descoloração

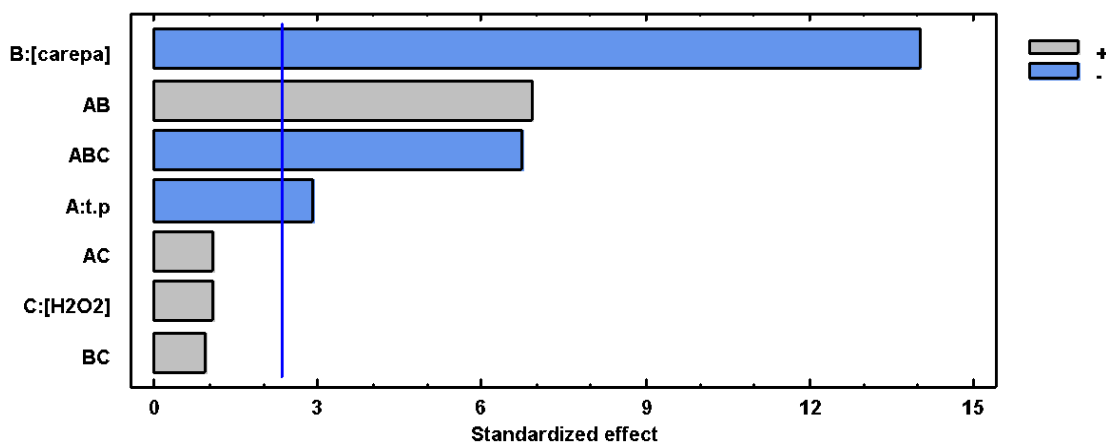
Fatores	Efeitos	Erro Efeitos	T _{calc}	p-valor	Coeficientes	Erro Coeficiente
Média	50,31	± 0,7526	66,848		50,31	± 0,376
TP: Tamanho de Partícula	-4,375	± 1,5052	-2,907	0,0197*	-2,188	± 0,753
MC: Massa de Carepa	-21,125	± 1,5052	-14,035	0,0000*	-10,563	± 0,753
PX: Dose de Peróxido	1,625	± 1,5052	1,078	0,3118	0,813	± 0,753
TP.MC	10,375	± 1,5052	6,893	0,0001*	5,188	± 0,753
TP.PX	1,625	± 1,5052	1,079	0,3118	0,813	± 0,753
MC.PX	1,375	± 1,5052	0,913	0,3877	0,688	± 0,753
TP.MC.PX	-10,125	± 1,5052	-6,72	0,0001*	5,063	± 0,753

*Fatores estatisticamente significativos (p-valor < 0,05).

Fonte: Autora.

A partir da análise dos dados obtidos na tabela 16, é possível observar que existem variáveis com interações e efeitos significativos e com base numa análise do gráfico de pareto (figura 15), observou-se que as variáveis que se apresentaram mais significativas foram a menor massa de carepa (MC), o menor tamanho de partícula (TP) e a combinação desses fatores (TP.MC) e (TP.MC.PX).

Figura 15 – Gráfico de Pareto



*variáveis estatisticamente significativas ultrapassam a linha vertical azul. A=TP, B=MC, C=PX.

Fonte: Autora.

A equação 8 foi obtida a partir dos coeficientes das variáveis significativas (tabela 16) e explica como estas afetam quantitativamente o percentual de degradação do 2,4-DNF dentro do intervalo de confiança considerado.

$$(\%) = 50,3125 - 2,1875.TP - 10,5625.MC + 5,1875.TP.MC - 5,0625.TP.MC.PX \quad (8)$$

Com objetivo de se avaliar a capacidade preditiva e explicativa do modelo empírico representado pela equação 8 foi realizada análise de variância (ANOVA), estando os resultados dispostos na tabela 17.

Tabela 17 – Análise de variância (ANOVA)

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	F _{cal}
Modelo	4	1242,50	310,6	5,25
Resíduos	1	59,06	59,06	
Erro puro	3	6,02	2,0	
Total	8	1301,56		

$R^2=96,06$; $F_{tab} 0,05; 4;3=6,59$

Fonte: Autora.

Verificou-se, com 95% de confiança, que aproximadamente 96% (R^2) de variação em torno da média pode ser explicada. Por outro lado, uma inspeção dos valores obtidos de F_{calc} para o modelo indicou que uma regressão envolvendo as variáveis do estudo não pode ser considerada significativa e adequada para ser utilizada para fins preditivos (BOX; HUNTER et al., 1978). Desta forma, os resultados obtidos serão utilizados para fins de interpretação de tendências e identificação de melhores condições de trabalho restrito a níveis de variação praticados neste estudo.

Como resultado deste estudo multivariado concluiu-se que as melhores condições de degradação de 2,4-DNF em solução aquosa podem ser representadas pelo menor tamanho de partícula (75 μ m), menor quantidade de carepa (5g) e qualquer das concentrações de H_2O_2 .

5.4 TRATAMENTOS UTILIZANDO O REATOR DE LEITO FIXO OPERADO EM FLUXO CONTÍNUO

Após definir o melhor tamanho de partícula, dose de peróxido e massa de carepa ideal a ser utilizada, foram conduzidos os tratamentos no reator construído e ilustrado pela figura 16. Em ensaio típico, a solução de 2,4-DNF foi alimentada no reator de maneira ascendente com auxílio de uma bomba peristáltica com fluxo médio de 25 mL/min. Ao atingir a zona intermediária do reator, onde está localizado o leito fixo com auxílio de peneiras de 50 μm , o 2,4-DNF reage com o material catalítico seguindo até a zona superior do reator onde localiza-se a saída facilitada por mangueira de silicone 6 mm. A solução resultante é então filtrada para eliminar partículas finas da carepa antes do efluente ser novamente introduzido no Erlenmeyer, reiniciando o processo de maneira cíclica e contínua durante o período de 2 horas.

Figura 16 – Sistema de tratamento utilizado durante os tratamentos com reator de leito fixo operado em fluxo contínuo



Fonte: Autora.

5.5 TRATAMENTO UTILIZANDO CAREPA DE AÇO COMO LEITO FIXO

O primeiro tratamento no reator de leito fixo com fluxo contínuo foi realizado utilizando somente carepa de aço 75 μ m com o intuito de avaliar a maneira como reagiria no sistema através do percentual de degradação de DNF no sistema de tratamento de acordo com as condições estabelecidas previamente, tendo sido possível obter os dados presente na tabela 18.

Tabela 18—Percentual de redução das absorvâncias obtidas durante o ensaio utilizando apenas carepa como leito fixo.

Redução das Absorbâncias (%)				
0 min	30 min	60 min	90 min	120 min
0	2,04	0,41	0,98	2,03

Fonte: Autora.

Ao final do processo, foi possível notar que não houve redução na absorvância em relação às alíquotas coletadas. Em seguida, a carepa utilizada no processo seria coletada para realizar a análise de DRX, ao retirar a mesma do reator foi possível notar que a carepa não estava úmida. Isso pode ter sido causado devido às propriedades magnéticas da carepa de aço, que fez com que ela tenha sofrido auto agregação magnética e conseqüentemente não auxiliou no tratamento do 2,4-DNF, avaliando que não houve remoção significativa do mesmo.

5.6 ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO DE 2,4-DNF COM CAREPA/H₂O₂ (CP), CAREPA/CARVÃO/H₂O₂(CPC), CAREPA/CARVÃO (CC) E OXIDAÇÃO DIRETA POR H₂O₂(P)

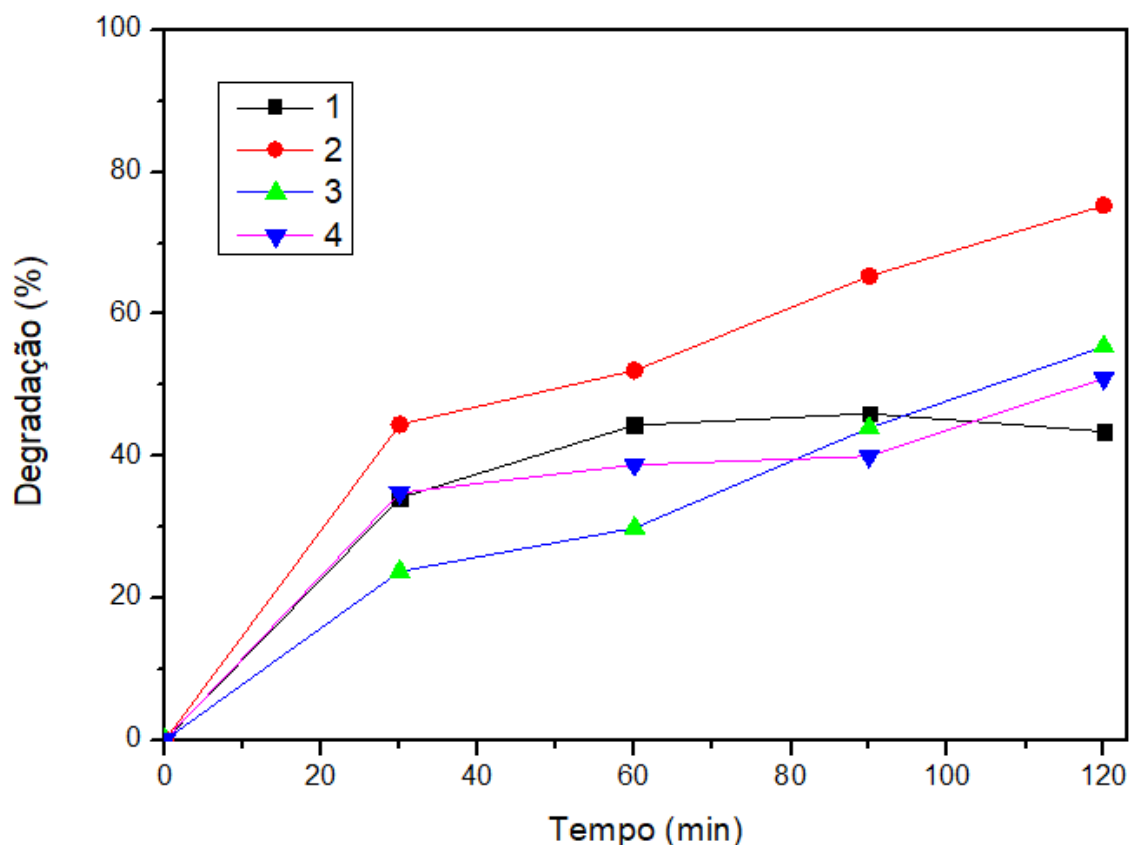
Visando o aumento da eficiência do tratamento em relação ao efeito catalítico da carepa, foi avaliado a eficiência de aplicação de misturas entre a carepa de aço e carvão ativado. Foram realizados tratamentos variando-se a massa de carepa, carvão ativado e dose de peróxido de hidrogênio segundo as condições definidas no delineamento experimental em pH inicial 3,0 sendo que os resultados estão apresentados na tabela19 e figura 12.

Tabela 19 – Absorbâncias obtidas pelo comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}=360\text{nm}$) nos tratamentos realizados em reator.

Tratamentos	SIGLA	0 min	30 min	60 min	90 min	120 min
1: Carepa/H ₂ O ₂	CP	0,985	0,649	0,548	0,532	0,557
2: Carepa/ H ₂ O ₂ /Carvão	CPC	0,985	0,547	0,472	0,341	0,243
3: Carepa/Carvão	CC	0,985	0,751	0,691	0,552	0,439
4: H ₂ O ₂	P	0,985	0,642	0,603	0,591	0,483

Fonte: Autora.

Figura 17 – Efeitos de tratamentos envolvendo carepa de aço e carvão ativado sobre a degradação de 2,4-DNF em solução aquosa. 1: CP, 2: CPC, 3: CC, 4: P.



Fonte: Autora.

A partir dos ensaios obtidos foi possível observar que os processos que avaliaram o efeito do H₂O₂(P) e da mistura carepa e carvão (CC) foram capazes de remover 30 e 55% de 2,4-DNF, respectivamente. O tratamento 2 que utilizou a combinação entre carepa/carvão/H₂O₂(CPC) foi o que obteve a melhor eficiência de

degradação de DNF, tendo sido observada 75% de redução da absorvância medida em 360nm, sendo inclusive superior a obtida pelo processo Carepa/H₂O₂. Muito embora estes resultados possam sugerir uma importante contribuição do adsorvente carvão ativado para uma melhor eficiência de remoção de DNF, a análise de DQO de amostras obtidas nesta mesma condição experimental demonstrou reduções em torno de 30%. Uma possível explicação que poderia justificar estes baixos níveis de oxidação (principalmente em relação a DQO) pode ter relação com a redução da concentração de espécies ferrosas ativas em função da evolução do pH não controlado conforme ilustrado pela equação 9 e 10.



Desta forma, para confirmação experimental do efeito do pH, o ensaio foi repetido segundo as mesmas variáveis sugeridas pelo planejamento experimental, porém com manutenção do pH em 3,0 ao longo de todo o tratamento. Nestas condições, foi possível a obtenção dos dados ilustrados pela tabela 20, na qual observa-se a elevação do percentual de degradação de DNF de 75 para 92% e de DQO de 30 para 66%.

Tabela 20 – Resultados obtidos após o tratamento utilizando Carepa/ H₂O₂/Carvão em pH 3.

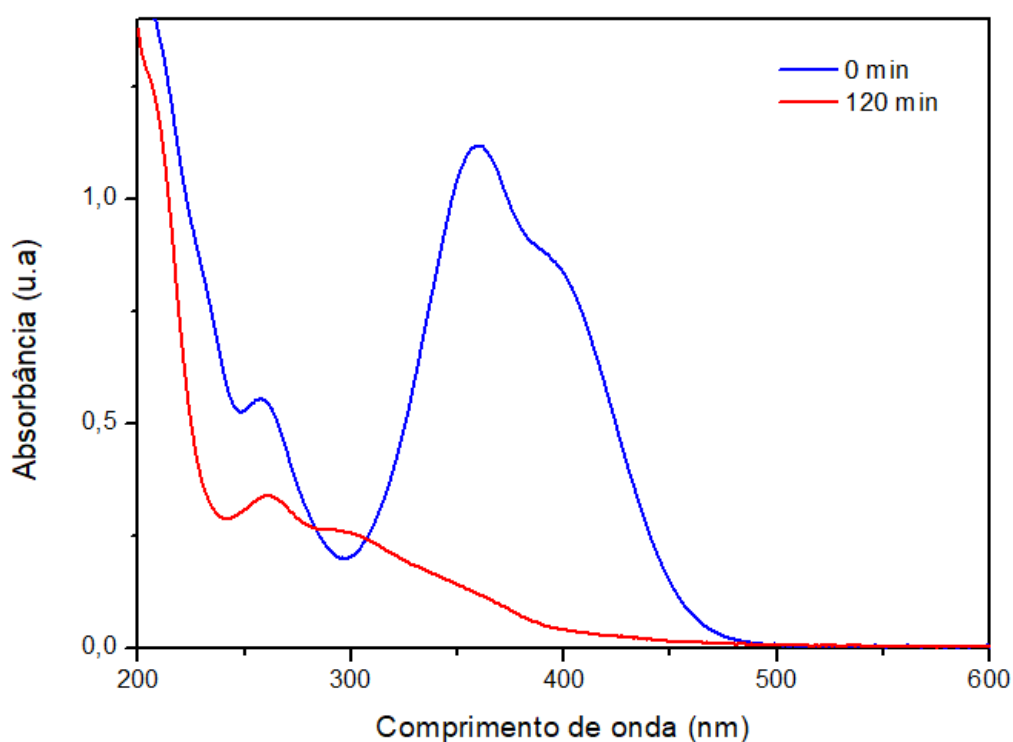
	0 min	30 min	60 min	90 min	120 min
Absorvância	0,985	0,406	0,107	0,089	0,074
% Redução DNF	0	58,78	89,14	91,0	92,5
[Fe total]	0	0,024	0,028	0,025	0,020
DQO (mg/L)	353,99				119,75

Fonte: Autora.

Adicionalmente, analisando os dados complementares da tabela 20 em conjunto com os espectros de varredura UV-VIS de amostras antes e após o tratamento (figura 18) é possível visualizar a redução significativa do comprimento de onda máximo localizado em 360 nm, evidenciado não somente o elevado % de

degradação de 2,4-DNF, mas também uma significativa, porém não integral remoção do ombro em torno de 260 nm, a qual é uma região típica de grupamentos aromáticos presentes ou eventualmente produzidos (intermediários reacionais fenólicos) a partir da degradação primária do 2,4-DNF. Os resultados obtidos em termos de redução de DQO (66%) reforçam a hipótese da degradação parcial do conteúdo orgânico presente na amostra.

Figura 18 – Comparação do espectro UV-Vis do 2,4-DNF antes e após o tratamento utilizando Carepa/ H₂O₂/Carvão em pH 3.



Fonte: Autora.

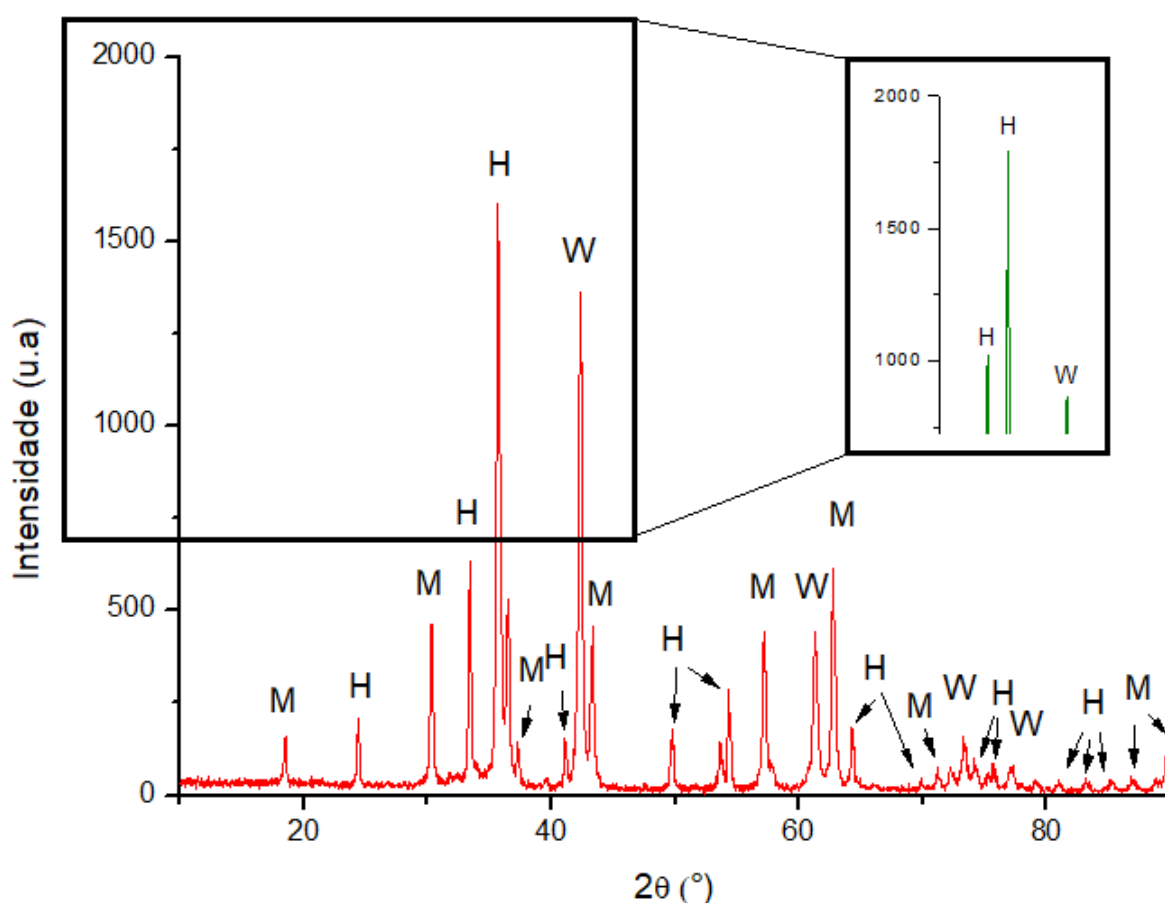
5.7 EFEITOS DOS TRATAMENTOS SOBRE AS CARACTERÍSTICAS DOS MATERIAIS CATALÍTICOS APÓS APLICAÇÃO NO TRATAMENTO UTILIZANDO CAREPA/ H₂O₂/CARVÃO EM PH 3.

5.7.1 Difratometria De Raios-X (DRX)

De maneira semelhante, as caracterizações das amostras foram feitas com base nas cartas cristalográficas 01-075-0033 (Magnetita), 01-074-1880 (Wüstita), 01-

089-8103 (Hematita) e em dados obtidos na literatura. A análise de DRX da carepa antes do tratamento, comprova que esta possui uma elevada cristalinidade devido a picos bastante intensos. Ao analisar o DRX da figura 19 da carepa após o tratamento aplicando 5 g de carepa e 0,5 mL de peróxido de hidrogênio (Carepa/H₂O₂) e comparando-a com a amostra antes do tratamento, é possível observar que, relativamente ao pico de maior intensidade para hematita em $2\theta=38$ graus, houve um aumento na intensidade dos picos de wüstita, sugerindo relativa oxidação do material, porém a amostra permaneceu com elevada cristalinidade.

Figura 19 – Difratoograma da Carepa após o tratamento aplicando 5 g de carepa e 0,5 mL de peróxido de hidrogênio (CP) e comparação com a carepa antes do tratamento.

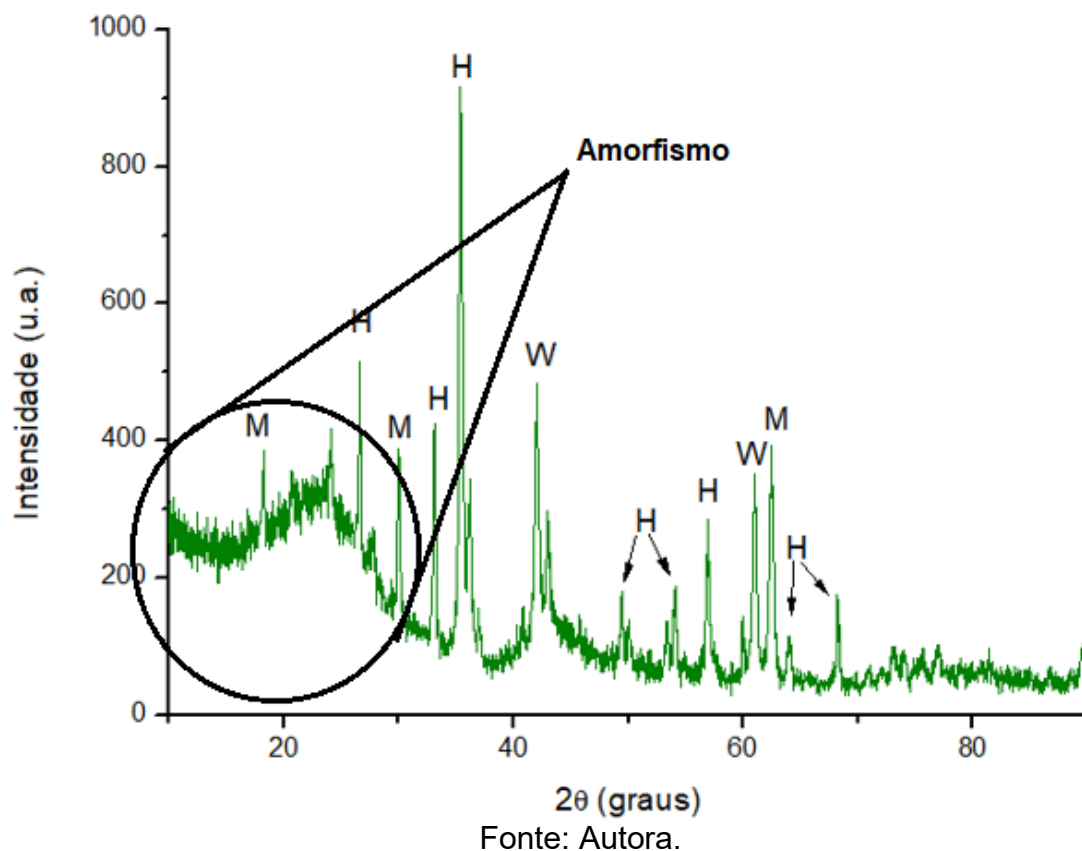


Fonte: Autora.

Ao misturar a carepa de aço com o carvão ativado foi possível verificar que a homogeneização da amostra foi relativamente eficiente. O difratograma de raios-X ilustrado pelo figura 20, sugere também que a mistura com carvão ativado causou uma redução da cristalinidade observada em torno de 15 a 30 graus, indicando segundo Tashima (2006) a amorficidade do material, apresentando distribuições com

diversos tamanhos de poros, proporcionando grandes áreas superficiais (BEZERRA, 2017; COSTA et al., 2019).

Figura 20 – Difratoograma obtido após o tratamento com peróxido de hidrogênio e a mistura de carvão e carepa 7:3 (Carepa/ H₂O₂/Carvão)



Utilizando como referência o pico da hematita (em $2\theta=38$ graus) proveniente da amostra de carepa antes do tratamento e comparando-a com os difratogramas das figuras 19 e 20 é possível observar uma redução na intensidade dos picos, especialmente para a fase de wüstita, sugerindo que a amostra de (Carepa/H₂O₂/Carvão) promove condições de maior oxidação do material ferroso. Porém, uma análise da relação entre fases hematita e wüstita para 2θ correspondente a 38 e 42°, respectivamente ilustrada na tabela 21 mostra que na presença de carvão ativado o grau de oxidação da fase ferrosa é relativamente inferior, mesmo na presença de oxidante.

Tabela 21 – Relação da razão intensidade e tamanho do pico em 2e correspondente a 38° e 42° antes e após os respectivos tratamentos.

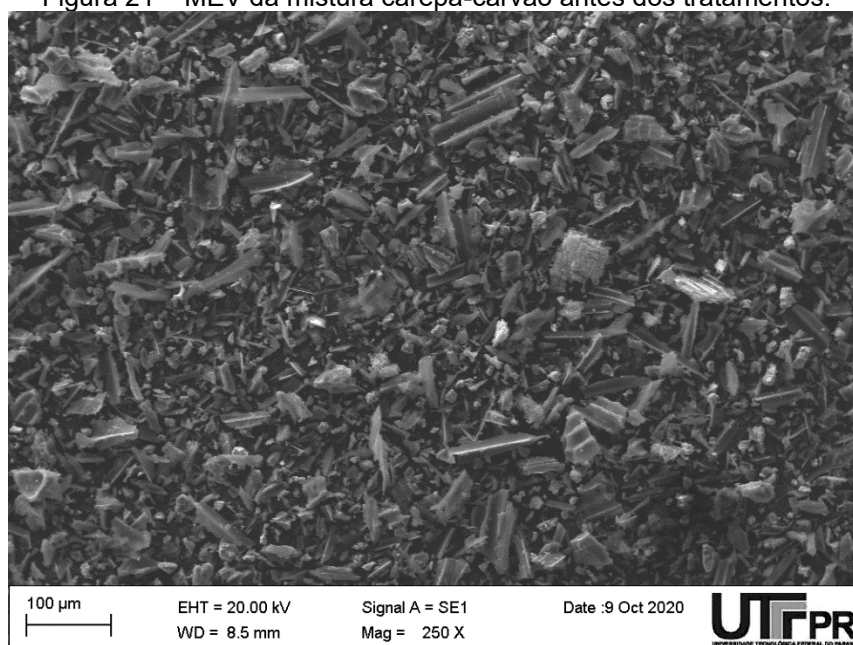
Carepa	Após 120 min de tratamento		
	1	2	3
Sem uso	Carepa/ H ₂ O ₂ /Carvão	Carepa/ H ₂ O ₂ /Carvão	Carepa/Carvão
Razão h/w	1,8	1,8	1,1

Fonte: Autora.

5.7.2 Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV-EDS)

A análise de MEV-EDS também foi aplicada afim de avaliar as características estruturais, mapear e quantificar os elementos presentes na amostra de carepa e carvão ativado (30:70). Analisando o MEV exibido na figura 21 antes do tratamento é possível observar uma superfície heterogênea com partículas irregulares e disformes com diversos tamanhos.

Figura 21 – MEV da mistura carepa-carvão antes dos tratamentos.

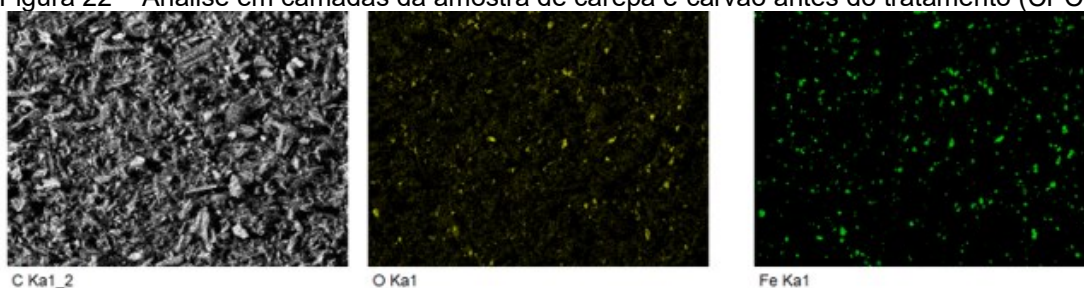


Fonte: Autora.

A partir da análise em camadas do tipo EDS (Figura 22), é possível visualizar uma superfície heterogênea com um elevado percentual de carbono, oxigênio e aglomerados dispersos de ferro, sendo que os agregados podem ter sido causados devido a propriedades magnéticas do material, porém, ainda assim é possível observar que as partículas de ferro estão bem dispersas na amostra de carvão ativado.

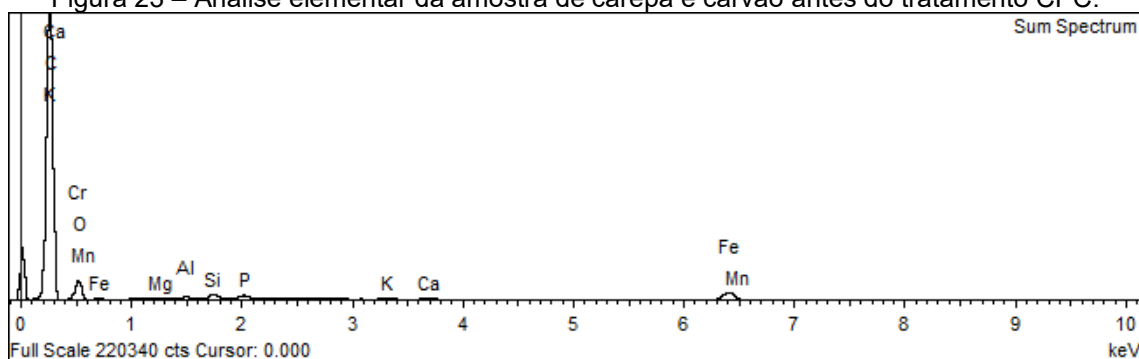
A fim de confirmar a composição química dessa amostra, é possível visualizar a análise química quantitativa elemental na figura 23, com base nos picos intensos obtidos de átomos detectados, confirmam a presença intensa e predominante de carbono, seguido de oxigênio e ferro na superfície analisada.

Figura 22 – Análise em camadas da amostra de carepa e carvão antes do tratamento (CPC).



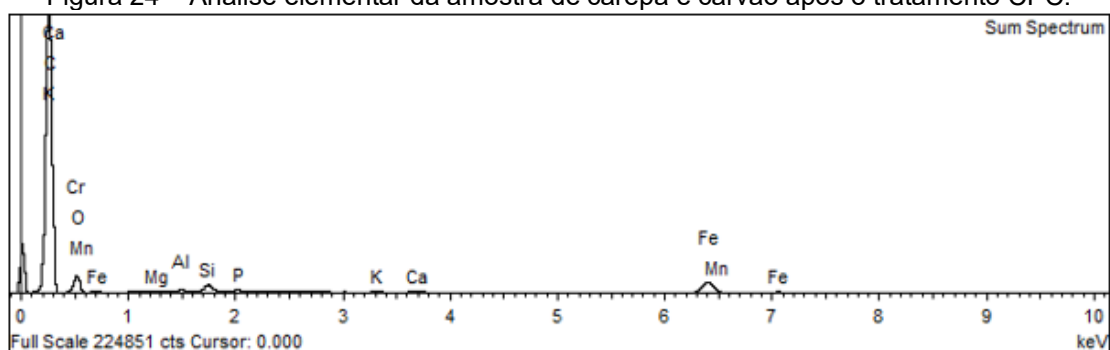
Fonte: Autora.

Figura 23 – Análise elemental da amostra de carepa e carvão antes do tratamento CPC.



Fonte: Autora.

Figura 24 – Análise elemental da amostra de carepa e carvão após o tratamento CPC.



Fonte: Autora.

Ao analisar os dados obtidos pelo MEV da mistura de carvão e carepa antes do tratamento e comparando com o MEV obtido desta amostra após o tratamento de 120 min com peróxido (CPC). Pelas imagens em camadas é possível observar que não houve diferença significativa no percentual de ferro da amostra após o tratamento

e a análise EDS comprova que não houve variações significativas no percentual do material analisado, ou seja, o material não sofreu desgaste durante o processo.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Avaliando os dados obtidos a partir da caracterização do efluente sintético após o tratamento utilizando mistura de carepa e carvão ativado na presença de H_2O_2 (CPC) em pH 3, é possível observar que houve significativa redução no percentual de degradação de 2,4-DNF e remoção de DQO superiores a processos em condições equivalentes, mas que utilizaram apenas a combinação de carepa/ H_2O_2 (CP), sugerindo que a combinação entre carepa e carvão ativado agrega eficiência ao processo.

Analisando os dados obtidos pelas técnicas de MEV-EDS e DRX do material utilizado após os tratamentos, é possível concluir que não houve alterações significativas na sua cristalinidade e na sua composição elementares em relação a amostra antes dos tratamentos sugerindo uma possível aplicação como material catalítico em processos oxidativos avançados.

7 ATIVIDADES FUTURAS PROPOSTAS E OBSERVAÇÕES RELEVANTES

É necessário implementar análises complementares de caracterização afim de avaliar a superfície do material, tamanho dos poros e sítios ativos para validar a mistura carepa/carvão ativado como um material catalítico. Além disso, outros ensaios de tratabilidade devem ser empregados em outros compostos e concentrações para avaliar os percentuais de degradação.

Melhorar a eficiência de degradação de DNF em solução aquosa segundo as condições experimentais identificadas neste trabalho, porém com elevação do tempo de tratamento.

Realizar caracterizações complementares dos processos de degradação de DNF como estudo cinético, identificação de intermediários reacionais, fenóis totais e ensaios de ecotoxicidade aguda.

Os ensaios de caracterizações complementares se encontram em curso e assim como outras etapas constantes na presente dissertação foram prejudicadas pela Pandemia provocada pelo novo Coronavírus que dificultaram a realização e conclusão de diversas atividades experimentais previstas.

8 REFERÊNCIAS

ADAMS, C. D.; COZZENS, R. A.; KIM, B. J. Effects of ozonation on the biodegradability of substituted phenols. **Water Research**, v. 31, n. 10, p. 2655–2663, 1997.

ALATON, I.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃/H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. **Water Research**, v. 36, n. March, p. 1143–1154, 2002.

ALI, M. E. M; GAD-ALLAH, T. A; BADAWY, M. I. Heterogeneous Fenton process using steel industry wastes for methyl orange degradation. **Applied Water Science**, v. 3, p. 263-270, 2013.

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A.; DURÁN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 818–824, 2004.

AL-MUTAIRI, N. Z. 2,4-Dinitrophenol adsorption by date seeds: Effect of physico-chemical environment and regeneration study. **Desalination**, v. 250, n. 3, p. 892–901, 2010.

AMBIKA, S; DEVASENA, M; NAMBI, I. M. Assessment of meso scale zero valent iron catalyzed Fenton reaction in continuous-flow porous media for sustainable groundwater remediation. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p. 264-272, 2018.

American Public Health Association. **AJPH. American Public Health Association**, Vol. 87, n. 1-6, 1997.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 51–59, 1999.

ASSALIN, M. R.; DURÁN, N. Novas tendências para aplicação de ozônio no tratamento de resíduos: ozonização catalítica. **Revista Analytica**, v. 26, p. 2–13, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10005**: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10740**: Água - Determinação de fenol total. Rio de Janeiro, 1989.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. Removal of phenol by heterogenous photo electro Fenton-like process using nano-zero valent iron. **Separation and Purification Technology**, v. 98, p. 130–135, 2012.

BABUPONNUSAMI, A; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 557-572, 2014.

BADER, H.; HOIGNÉ, J. Determination of ozone in water by the indigo method. **Water Research**, v. 15, n. 4, p. 449–456, 1981.

BAGAL, M. V.; LELE, B. J.; GOGATE, P. R. Removal of 2,4-dinitrophenol using hybrid methods based on ultrasound at an operating capacity of 7 L. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20, n. 5, p. 1217–1225, 2013.

BAGATINI, M. C.; ZYMLA, V.; OSÓRIO, E.; VILELA, A. C. F. Characterization and Reduction Behavior of Mill Scale. **ISIJ Internacional**. v. 51, n. 7, p. 1072–1079, 2011.

BEZERRA, G. J; SCHLINDWEIN, M. M. Agricultura familiar como geração de renda e desenvolvimento local: uma análise para Dourados, MS, Brasil. **Interações (Campo Grande)**, v. 18, n. 1, p. 3-15, 2017.

BOSE, P.; GLAZE, W. H.; MADDOX, D. S. Degradation of RDX by various advanced oxidation processes: II. Organic by-products. **Water Research**, v. 32, n. 4, p. 1005–1018, 1998.

BOX, George EP et al. Statistics for experimenters. New York: John Wiley and sons, 1978.

BRITTO, J. M; RANGEL, M. C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 114-122, 2008.

CALABRÒ, P. S; MORACI, N; SURACI, P. Estimate of the optimum weight ratio in Zero-Valent Iron / Pumice granular mixtures used in permeable reactive barriers for the remediation of nickel contaminated groundwater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 207-208, p. 111-116, 2012.

CALADO, VERÔNICA; MONTGOMERY, D. C. **Planejamento de experimentos usando o Statistica**, v. 1, n. 1, p. 260, 2003.

CASTRO, G. M.; ROSSI, E. H.; DE CASTRO, L. F. A.; SANTOS, D. B. Caracterização Da Carepa Em Aço Inoxidável Ferrítico Abnt 430. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 3, n. 1, p. 40–44, 2006.

CHAND, R.; INCE, N. H.; GOGATE, P. R.; BREMNER, D. H. Phenol degradation using 20, 300 and 520 kHz ultrasonic reactors with hydrogen peroxide, ozone and zero valent metals. **Separation and Purification Technology**, v. 67, n. 1, p. 103–109, 2009.

CHU, W.; MA, C-W. QUANTITATIVE PREDICTION OF DIRECT AND INDIRECT DYE OZONATION KINETICS. **Water Research**, v. 34, n. 12, 2000.

CICCOTTI, Larissa. **Preparação de catalisadores magnéticos para aplicação em fotocatalise heterogênea e ozonização catalítica heterogênea de poluentes emergentes**. 2014, 203 f. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, Programa de Pós-Graduação em Química, 2014.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise Instrumental**. 1ª ed., Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2000.

CONAMA. Resolução N° 357/2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: < <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>> Acesso em: 10 de junho de 2019.

CONAMA. Resolução nº 357/2005. 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: 20 de dezembro de 2020.

CONGRESSO ANUAL DA ABM – INTERNACIONAL, 70, 2015, Rio de Janeiro. **Rotas de reaproveitamento da carepa siderúrgica**. Rio de Janeiro, ago. 2015.

COSTA, Gean Carlos et al. Investigação do potencial catalítico do lodo de estação de tratamento de água/Investigation of catalytic potential of water treatment station. **Brazilian Journal of Development**, v. 5, n. 10, p. 20020-20029, 2019.

COSTA, Tamires Cristina. **Utilização de resíduo siderúrgico no tratamento de efluentes**. 2017, 134 f. Tese (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2017.

CUNHA, A. F; MOL, M. P. G.; MARTINS, M. E.; ASSIS, P. S. Caracterização, beneficiamento e reciclagem de carepas geradas em processos siderúrgicos. **Metalurgia & Materiais**, v. 59, n. 1, p. 111–116, 2006.

CUNICO, M. W. M.; CUNICO, M. M.; MIGUEL, O. G.; ZAWADZKI, S. F.; PERALTA-ZAMORA, P.; VOLPATO, N. PLANEJAMENTO FATORIAL: UMA FERRAMENTA ESTATÍSTICA VALIOSA PARA A DEFINIÇÃO DE PARÂMETROS EXPERIMENTAIS EMPREGADOS NA PESQUISA CIENTÍFICA. **Visão Acadêmica**, p. 23–32, 2008.

DE GISI, S; LOFRANO, G; GRASSI, M; NOTARNICOLA, M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. **Sustainable Materials and Tchnologies**, v. 9, p. 10-40, 2016.

DE TOLEDO, EDUARDO COSELLI VASCO. E. C. V. **Modelagem , Simulação e Controle de Reatores Catalíticos de Leito Fixo**. 1999, 391 f. Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 1999.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparações de amostras. Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores.** EdiPUCRS, Porto Alegre, 2007.

DELLA, V. P; KÜHN, I; HOTZA, D. Reciclagem de resíduos agro-industriais: Cinza de casca de arroz como fonte alternativa de sílica. **Cerâmica Industrial**, v. 10, n. 2, p. 22-25, 2005.

DIAS, F. F.; SILVA, P. B. V.; SANTOS, A. F. DE M. S.; ANDRADE, J. G. P.; ALBUQUERQUE, I. L. T. Tratamento de efluente têxtil através de processo oxidativo avançado (H₂O₂/TiO₂/UV). **Revista GEAMA – Ciências Ambientais e Biotecnologia**, v. 4, n. 3, p. 4–9, 2018.

EUROPEAN CONFERENCE ON EAAOP, 1, 2006, Chania-Crete. **Fenton's oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite Clay.** Chania-Crete, sep. 2006.

FENTON, H. J. H. OXIDATION OF TARTARIC ACID IN PRESENCE OF IRON. **Journal of the Chemical Society**, P. 899-910, 1894.

FIGUEIREDO, M.; SANTOS, E. P. DOS; SCHMACHTENBERG, N. Processos Oxidativos Avançados: Fundamentos E Aplicação Ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, n. 1, p. 79–91, 2014.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Química.** LTC, 2009.

GANESAN, R; LATHA, A; THANASEKARAN, K. Treatment of textile dyeing wastewater by modified UV Photo-fenton process using a new composite steel scrap/H₂O₂. **Internacional Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering**, v. 4, n. 4, p. 108-113, 2014.

GANESAN, R; THANASEKARAN, K. Adsorption characteristics of steel scrap used as heterogeneous catalyst in fenton process in textile dyeing wastewater treatment. **Internacional Journal of Engineering and Technology**, v.2, n.5, p. 800-808.

GARCÍA, J. C; CASTELLANOS, M. P; USCÁTEGUI, A; FERNÁNDEZ, J; PEDROZA, A. M; DAZA, C. E. Remoción de colorantes sintéticos mediante el proceso Fenton heterogéneo usando Fe₂O₃ soportado en carbón activado obtenido a partir de residuos de rosas. **Universitas Scientiarum**, v. 17, n. 3, p. 303-314, 2012.

GELB, L. D.; GUBBINS, K. E. Characterization of Porous Glasses : Simulation Models , Adsorption Isotherms , and the Brunauer - Emmett - Teller Analysis Method. **Langmuir**, v. 4, n. 1, p. 2097–2111, 1998.

GOI, A.; TRAPIDO, M. Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: A comparative study. **Chemosphere**, v. 46, n. 6, p. 913–922, 2002.

GOLDSTEIN, S; MEYERSTEIN, D; CZAPSKI, G. THE FENTON REAGENTS. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 15, p. 435-445, 1993.

GUILARDUCI, V. V. DA S.; DE MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. DE F. ADSORÇÃO DE FENOL SOBRE CARVÃO ATIVADO EM MEIO ALCALINO. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1226–1232, 2006.

GUO, Z.; ZHENG, Z.; ZHENG, S.; HU, W.; FENG, R. Effect of various sono-oxidation parameters on the removal of aqueous 2,4-dinitrophenol. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 12, n. 6, p. 461–465, 2005.

HUANG, Y; LUO, M; XU, Z; ZHANG, D; LI, L, Catalytic ozonation of organic contaminants in petrochemical wastewater with iron-nickel foam as catalyst. **Separation and Purification Technology**, 2018.

INSTITUTO AÇO BRASIL. **Relatório de Sustentabilidade 2018**. Rio de Janeiro: Aço Brasil. 2018.

ISLAM, K. N; KURNY, A. S. W; GULSHAN, F. Photocatalytic Efficiency of Mill Scale for the Degradation of Textile Dye by Photo Fenton and Photo-Ferrioxalate System under UV and Sunlight. **Environment and Ecology Research**, v. 1, n. 3, p. 129-134, 2013.

KASPRZYK-HORDERN, B.; ZIÓŁEK, M.; NAWROCKI, J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 46, n. 4, p. 639–669, 2003.

KATO, M. T; REBAC, S; LETTINGA, G. Anaerobic Treatment of Low-Strength Brewery Wastewater in Expanded Granular Sludge Bed Reactor. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 76, p. 15-32, 1999.

KHABAROV, Y. G.; Lakhmanov, D. E.; Kosyakov, D. S.; Ul'yanovskii, N. V. Synthesis of 2,4-dinitrophenol. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 85, n. 10, p. 1577–1580, 2012.

KOMNITSAS, K; BARTZAS, G; FYTAS, K; PASPALIARIS, I. Long-term efficiency and kinetic evaluation of ZVI barriers during clean-up of copper containing solutions. **Minerals Engineering**, v. 20, p. 1200-1209, 2007.

KURTZ, Mariana Reyna. **A indústria siderúrgica no Brasil: Avanços para o desenvolvimento sustentável**. 2020. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

LEGUBE, B.; LEITNER, N. K. V. Catalytic ozonation: A promising advanced oxidation technology for water treatment. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 61–72, 1999.

LI, X.; CHEN, W.; MA, L.; WANG, H.; FAN, J. Industrial wastewater advanced treatment via catalytic ozonation with an Fe-based catalyst. **Chemosphere**, v. 195, p. 336–343, 2018.

LI, X; et al. Heterogeneous Fenton-like degradation of tetracyclines using porous magnetic chitosan microspheres as an efficient catalyst compared with two preparation methods. **Chemical Engineering Journal**, v. 379, n. 122324, 2020.

LIU, T; WANG, Z-L; SUN, Y. Manipulating the morphology of nanoscale zero-valent iron on pumice for removal of heavy metals from wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 263, p. 55-61, 2015.

LUCK, F. L. M.; LEITNER, N. K. V.; GOMBERT, B.; LEGUBE, B. Destruction of pollutants in industrial rinse waters by advanced oxidation processes. **Water Science and Technology**, v. 35, n. 4, p. 287–292, 1997.

LUIZ, Fátima Aparecida Resende. **Desempenho De Reatores Anaeróbios De Leito Fixo No Tratamento De Águas Residuárias Da Lavagem E Descascamento/Despolpa Dos Frutos Do Cafeeiro**. 2007. Dissertação (Magister Scientiae) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. MÉTODOS EMERGENTES PARA AUMENTAR A EFICIÊNCIA DO OZÔNIO NO TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 198–205, 2007.

MARTÍN, M. I.; LÓPEZ, F. A.; TORRALBA, J. M. Production of sponge iron powder by reduction of rolling mill scale. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 9233, 2013.

MASTEN, S. J.; DAVIES, S. H. R. THE USE OF OZONATION TO DEGRADE ORGANIC CONTAMINANTS IN WASTEWATERS. **Environmental Science Technology**, v. 28, n. 4, p. 180–185, 1994.

Mirzahedayat, B.; Noorisepehr, M.; Dehghanifard, E.; Esrafil, A.; Norozi, R. Evaluation of photocatalytic degradation of 2,4-Dinitrophenol from synthetic wastewater using Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂/rGO magnetic nanoparticles. **Journal of Molecular Liquids**, v. 264, p. 571–578, 2018.

MONTALVÃO, A. F. F. DE; JUNQUEIRA, N. N. F. Aplicação de ozônio na desinfecção do efluente de uma indústria automobilística. **REVISTA DE CIÊNCIA & TECNOLOGIA**, v. 8, p. 48–53, 2008.

MORACI, N; CALABRÒ, P. S. Heavy metals removal and hydraulic performance in zero-valent iron/pumice permeable reactive barriers. *Journal of Environmental Management*, v. 91, p. 2336-2341, 2010.

NOGUEIRA, R. F. P; TROVÓ, A. G; DA SILVA, M. R. A; VILLA, R. D. FUNDAMENTOS E APLICAÇÕES AMBIENTAIS DOS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

PANUCCIO, M. R; SORGONÀ, A; RIZZO, M; CACCO, G. Cadmium adsorption on vermiculite, zeolite and pumice: Batch experimental studies. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 364-374, 2009.

PEREIRA, F. M.; DE VERNEY, J. C. K.; LENZ, D. M. Avaliação do emprego de carepa de aço como agregado miúdo em concreto. **Metalurgia e Materiais**, v. 64, n. 4, p. 463–469, 2011.

PEREIRA, G. L.; COSSA, R. J.; PEREIRA, F. M. Estudo da viabilidade da utilização de carepa de aço na produção de concreto. **Revista de Iniciação Científica da ULBRA**, p. 221–230, 2008.

PIGNATELLO, J. J; OLIVEROS, E; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, p. 1-84, 2006.

RAKNESS, K. L.; WERT, E. C.; ELOVITZ, M. MAHONEY, S. Operator-friendly technique and quality control considerations for indigo colorimetric measurement of ozone residual. **Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association**, v. 32, n. 1, p. 33–42, 2010.

RAMACHANDRAN, G; KUMARASAMY, T. Degradation of Textile Dyeing Wastewater by a Modified Solar Photo-Fenton Process Using Steel Scrap/H₂O₂. **Clean – Soil, Air, Water**, v. 41, n. 3, p. 267-274, 2013.

RANGEL, M. B. A.; NOWACKI, C. DE B. **Química Ambiental - Conceitos, Processos e Estudos dos Impactos ao Meio Ambiente**. [s.l: s.n.].

RIBEIRO, Daniele. **Remoção de carga orgânica por coagulação/floculação e adsorção com carvão ativado em efluente industrial de empresa metalmeccânica produtora de ar condicionados**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.

ROMEIRO, Solange Bianco Borges. **Química na siderurgia**. 1997. Série Química e Tecnologia – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997.

SABESP, 2001. **Norma Técnica SABESP NTS 010** - Determinação de ferro total: método da 1,10 fenantrolina. Disponível em: <<http://www2.sabesp.com.br/normas/nts/nts010.pdf>> Acesso em 14 de junho de 2019.

SHUKLA, S. S.; DORRIS, K. L.; CHIKKAVEERIAIAH, B. V. Photocatalytic degradation of 2,4-dinitrophenol. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 1, p. 310–314, 2009.

SIHN, Y; BAE, S; LEE, W. Immobilization of uranium (VI) in a cementitious matrix with nanoscale zerovalent iron (NZVI). **Chemosphere**, v. 215, p. 626-633, 2019.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Fundamentos de química analítica. Tradução Marco Grassi; 8ª ed. São Paulo: Cengage Learning, 2008.

SÖDERHOLM, P; EJDEMO, T. Steel Scrap markets in Europe and the USA. **Minerals and Energy**, v. 23, n. 2, p. 57-73, 2008.

SOTTORIVA, P. R. S. **Remediação de efluentes têxteis por processos oxidativos avançados integrados a lodos ativados**, 2006.

SWARNALATHA, B.; ANJANEYULU, Y. Photocatalytic oxidation of 2,4-dinitrophenol in aqueous titanium dioxide slurries. **Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 62, n. 9, p. 909–915, 2003.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Processos oxidativos avançados: Conceitos teóricos. Campinas: UNICAMP, 2004. v. 3. (Caderno Temático). Disponível em: <<http://lqa.iqm.unicamp.br>>. Acesso em: 15 de maio de 2019.

TRINDADE JUNIOR, José Carlos Nogueira. **Obtenção, mercado e reciclagem de sucatas ferrosas na indústria siderúrgica brasileira**. 2013. Monografia (Graduação em Engenharia Metalúrgica) – Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

URMI, S. A; KURNY, A. S. W; GULSHAN, F. Decolorization of Methyl Orange using mill scale by photo-fenton reaction. **Procedia Engineering**, v. 105, p. 844-851, 2015.

VALENTE, J. P. S.; PADILHA, P. M.; SILVA, A. M. M. Oxigênio dissolvido (OD), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) como parâmetros de poluição no ribeirão Lavapés/Botucatu - SP. **Eclética Química**, v. 22, p. 49-66, 1997.

WANG, H.; WANG, H-L. JIANG, W-F.; LI, Z-Q. Photocatalytic degradation of 2,4-dinitrophenol (DNP) by multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)/TiO₂ composite in aqueous solution under solar irradiation. **Water Research**, v. 43, n. 1, p. 204–210, 2009.

WANG, H-L.; LIANG, W-Z.; ZHANG, Q.; JIANG, W-F. Solar-light-assisted Fenton oxidation of 2,4-dinitrophenol (DNP) using Al₂O₃-supported Fe(III)-5-sulfosalicylic acid (ssal) complex as catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 164, n. 1, p. 115–120, 2010.

WANG, T. H.; KANG, S. F.; LIN, Y. H. Comparison among Fenton-related processes to remove 2,4-dinitrophenol. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 34, n. 6, p. 1267–1281, 1999.

XIONG, Z.; LAI, B.; YUAN, Y.; CAO, J.; YANG, P.; ZHOU, Y. Degradation of p-nitrophenol (PNP) in aqueous solution by a micro-size Fe⁰/O₃ process (mFe⁰/O₃): Optimization, kinetic, performance and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 302, n. 2, p. 137–145, 2016.

YANG, Y; WANG, P; SHI, S; LIU, Y. Microwave enhanced Fenton-like process for the treatment of high concentration pharmaceutical wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, p. 238-245, 2009.

ZANELLA, Odivan. **Sorção de Nitrato em carvão ativado tratado com CaCl₂: Estudo de ciclos de sorção/regeneração**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

ZHANG, H.; ZHANG, J.; ZHANG, C.; LIU, F.; ZHANG, D. Degradation of C.I. Acid Orange 7 by the advanced Fenton process in combination with ultrasonic irradiation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 16, n. 3, p. 325–330, 2009.