



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



ELLEN DE SOUZA ALMEIDA DUARTE

**PREPARO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE FERRO
ZERO, EM ESCALA MESO, OBTIDO A PARTIR DE CAVACO DE
FERRO PARA DEGRADAÇÃO DE 2,4 E 2,6 DINITROTOLUENO**

Dissertação

Pato Branco
2020

ELLEN DE SOUZA ALMEIDA DUARTE

PREPARO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE FERRO ZERO, EM ESCALA MESO, OBTIDO A PARTIR DE CAVACO DE FERRO PARA DEGRADAÇÃO DE 2,4 E 2,6 DINITROTOLUENO.

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

Orientador: Prof. Dr. Marcio Barreto Rodrigues

Pato Branco
2020

D812p

Duarte, Ellen de Souza Almeida.

Preparo, caracterização e aplicação de ferro zero, em escala meso, obtido a partir de cavaco de ferro, para degradação de 2,4 e 2,6 dinitrotolueno / Ellen de Souza Almeida Duarte. -- 2020.
58 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Barreto Rodrigues

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Pato Branco, PR, 2020.

Inclui bibliografia

1. Análise fatorial. 2. Toxicologia ambiental. 3. Efluentes. 4. Águas residuais - Purificação. I. Rodrigues, Marcio Barreto, orient. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. III. Título.

CDD (22. ed.) 660.281

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



TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº 106

A Dissertação de Mestrado intitulada **“Preparo, caracterização e aplicação de ferro zero, em escala meso, obtido a partir de cavaco de ferro para degradação de 2,4 e 2,6 dinitrotolueno”**, defendida em sessão pública pela candidata **Ellen de Souza Almeida Duarte**, no dia 31 de março de 2020, foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, área de concentração Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Marcio Barreto Rodrigues – UTFPR – Presidente

Prof.^a Dra. Larissa Bach Toledo

Prof.^a Dra. Dra. Raquel Dalla Costa da Rocha - UTFPR

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

Pato Branco, 17 de junho de 2020.

Assinatura do Coordenador do Programa.

RESUMO

DUARTE, Ellen de Souza Almeida. **Preparo, Caracterização e Aplicação de Ferro Zero, em escala meso, obtido a partir de Cavaco de Ferro para degradação de 2,4 e 2,6 dinitrotolueno.** 2020. 57f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, PR, 2020.

O cavaco de ferro é um material proveniente do processo de usinagem rico em ferro zero e óxidos metálicos. Em virtude de sua alta concentração de ferro possui um alto potencial para ser utilizado em processos oxidativos avançados (POA's) como material catalítico. Os POA's são capazes de mineralizar ou degradar substâncias recalcitrantes, portanto, o objetivo principal deste trabalho foi avaliar a eficiência do cavaco de ferro como material catalítico no processo Fenton para tratamento de água vermelha, um efluente altamente tóxico e recalcitrante, produzido pela indústria de explosivos e rico em compostos nitroaromáticos. Na caracterização por Difractometria de Raios X (DRX) identificou-se o ferro elementar e o carbono grafite como constituintes majoritários e através da Espectroscopia de energia Dispersiva (EDS) foi possível observar que o material é composto por 48,3 % de carbono e 46,8% de ferro. Para auxiliar no estudo de degradação dos compostos nitroaromáticos constituintes da água vermelha, foi realizado um planejamento fatorial fracionário 3^{3-1} que permitiu a otimização das variáveis independentes utilizadas, concentração de ferro ($37,57 \text{ g. L}^{-1}$), concentração de peróxido ($4,06 \text{ mM}$) e pH ($3,0$). Tais parâmetros conduziram, em um tratamento de 60 minutos, a uma degradação de 98% de DNT, redução de matéria orgânica da ordem de 97% e significativa redução de ecotoxicidade aguda indicada para plantas aquáticas (*Lemna minor*) e Microcrustáceo (*Artemia Salina*). Foi possível concluir que o processo Fenton assistido pelo cavaco de ferro foi eficiente na degradação de DNT, sugerindo que o resíduo possui alto potencial para atuar como material catalítico em processos oxidativos avançados do tipo Fenton.

Palavras chave: Fatorial fracionário, Ecotoxicidade, Efluente bruto.

ABSTRACT

DUARTE, Ellen de Souza Almeida. **Preparation, Characterization and Application of Zero Iron, on a meso scale, obtained from Iron Chip for degradation of 2,4 and 2,6 dinitrotoluene.** 2020. 57f. Dissertation (Master in Chemical and Biochemical Process Technology) - Federal Technological University of Paraná, Pato Branco, PR, 2020.

The iron chip is a material from the machining process rich in zero iron and metal oxides. Due to its high concentration of iron it has a high potential to be used in advanced oxidative processes (POA's) as a catalytic material. POA's are capable of mineralizing or degrading recalcitrant substances, therefore, the main objective of this work was to evaluate the efficiency of iron chips as a catalytic material in the Fenton process for the treatment of red water, a highly toxic and recalcitrant effluent, produced by the explosives industry and rich in nitroaromatic compounds. In the characterization by X-ray diffractometry (XRD) elemental iron and graphite carbon were identified as major constituents and through Dispersive Energy Spectroscopy (EDS) it was possible to observe that the material is composed of 48.3% carbon and 46, 8% iron. To assist in the study of degradation of nitroaromatic compounds that make up red water, a fractional factor planning 3^3-1 was carried out that allowed the optimization of the independent variables used, iron concentration (37.57 g. L^{-1}), peroxide concentration (4.06 mM) and pH (3.0). Such parameters led, in a 60-minute treatment, to a degradation of 98% of DNT, a reduction in organic matter of the order of 97% and a significant reduction in acute ecotoxicity indicated for aquatic plants (*Lemna minor*) and Microcrustaceo (*Artemia Salina*). It was possible to conclude that the Fenton process assisted by the iron chip was efficient in the degradation of DNT, suggesting that the residue has a high potential to act as a catalytic material in advanced oxidative processes of the Fenton type.

Keywords: fractional factorial, ecotoxicity, raw effluent.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação dos POAs	17
Figura 2 - Cavaco de ferro	20
Figura 3 - Difratoograma do Cavaco de ferro	21
Figura 4 - Distribuição granulométrica simples	31
Figura 5 - Difratoograma do cavaco de ferro	32
Figura 6 - Difratoograma do cavaco de ferro e do grafite.....	33
Figura 7 - Difratoograma do cavaco de ferro e do ferro elementar.....	33
Figura 8 - Espectro EDS para cavaco de ferro	34
Figura 9 - Imagem em camadas do cavaco de ferro por EDS	35
Figura 10 - Ampliação do cavaco de ferro por MEV	35
Figura 11 - Ponto de carga zero para o cavaco de ferro	36
Figura 12 - Diagrama de Pareto para a % de remoção de DNT na reação Fenton.....	39
Figura 13 - Valores observados vs. Preditos.....	42
Figura 14 - Superfície de resposta da % de remoção de DNT em função do pH e concentração de peróxido	43
Figura 15 - Superfície de resposta da % de remoção de DNT em função da concentração de peróxido e concentração de ferro	44
Figura 16 - Superfície de resposta da % de remoção de DNT em função do pH e concentração de ferro	45
Figura 17 - Espectro do efluente bruto e tratado após 30 e 60 minutos.....	47
Figura 18 - Representação gráfica da taxa de mortalidade de artêmia salina durante 72 horas de exposição ao efluente antes e depois do processo Fenton por 30 e 60 minutos.....	49
Figura 19 - Representação gráfica da taxa de crescimento/mortalidade de Lemna minor durante 72 horas de exposição ao efluente antes e depois do processo Fenton por 30 e 60 minutos.....	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características do cavaco de ferro	20
Tabela 2 - Composição química do cavaco de ferro em porcentagem/peso	21
Tabela 3 - Aplicação de cavaco de ferro em processos tipo fenton no tratamento de espécies químicas de relevância ambiental	22
Tabela 4 - Especificação das peneiras empregadas no ensaio granulométrico	24
Tabela 5 - Condições experimentais	28
Tabela 6 - Matriz experimental	29
Tabela 7 - Matriz de planejamento com os resultados em % de Remoção do DNT	37
Tabela 8 - Cálculo dos efeitos para a % de remoção de DNT	38
Tabela 9 - Coeficientes de regressão para a % de remoção de DNT	40
Tabela 10 - Análise de Variância.....	41
Tabela 11 - Resultados para os dados cinéticos referente a Modelo de cinéticas	46
Tabela 12 - Parâmetros químicos da água vermelha antes e após o tratamento	47

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	13
2.1 Objetivos Gerais	13
2.2 Objetivos Específicos	13
3.0 REFERENCIAL TEÓRICO	14
3.1 INDÚSTRIA DE EXPLOSIVOS	14
3.1.1 Água Vermelha.....	15
3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	16
3.3 CAVACO DE FERRO	19
3.3.1 Potencialidade de uso de Cavaco de ferro em Processos Oxidativos Avançados do tipo Fenton.....	22
4 MATERIAL E MÉTODOS	23
4.1 Caracterização do Cavaco de Ferro	23
4.1.1 Ensaio Granulométrico.....	23
4.1.2 Difractometria de Raios X (DRX).....	24
4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplado a Espectroscopia de energia Dispersiva (MEV- EDS).....	25
4.1.4 Ponto de Carga Zero (PCZ).....	25
4.2 Caracterização do Efluente Bruto	25
4.2.1 Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	25
4.2.2 Fenóis Totais.....	26
4.2.3 Ensaio de Ecotoxicidade.....	26
4.2.4 Espectroscopia UV- Vis.....	27
4.5.1 Planejamento fatorial fracionário 3^{3-1}	28
4.6 Estudo Cinético.....	30
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1 Caracterização do cavaco de ferro	31
5.1.1 Ensaio Granulométrico.....	31
5.1.2 Difractometria de Raios X (DRX).....	32
5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplado a Espectroscopia de energia Dispersiva (MEV- EDS).....	34

5.1.4 Ponto de Carga Zero (PCZ)	36
5.4 ESTUDOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA DE DNT UTILIZANDO CAVACO DE FERRO.....	37
5.4.1 Cálculo dos efeitos	38
5.4.2 Coeficientes de regressão.....	40
5.4.3 Análise de variância (ANOVA).....	40
5.4.4 Superfície de resposta	42
5.4.5 Cálculo da condição ótima experimental	45
5.5 CINÉTICA DE REAÇÃO.....	46
5.6 TRATAMENTO EM CONDIÇÕES OTIMIZADAS	46
5.7 ECOTOXICIDADE	48
5.7.1 Microcrustáceo – <i>Artêmia salina</i>	48
5.7.2 Plantas Aquáticas – <i>Lemna minor</i>	49
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	51
7 PROPOSTAS FUTURAS.....	52
8 REFERÊNCIAS	53

1 INTRODUÇÃO

De acordo com o Instituto Brasileiro de Siderurgia (IBS), em 2017, cerca de 607 kg de sucata foram geradas para cada tonelada de ferro processado. Destes, 86% foi reaproveitado (522 kg/ton) para nivelamento de terrenos, produção de cimento, agregado de concreto e outros. O cavaco de ferro é um tipo de sucata proveniente do processo de usinagem e este material é rico em ferro zero e óxidos minerais. Em virtude da alta concentração de ferro metálico presente neste material, estudos sobre sua utilização como catalizador em processo oxidativos avançados vem sendo realizados.

O desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento de águas residuais, que sejam capazes de degradar compostos tóxicos e recalcitrantes cujos tratamentos convencionais não são capazes de degradar, vem sendo estudado ao longo dos últimos anos. Neste contexto, os processos oxidativos avançados (POAs) tem alcançado um lugar de destaque, visto que são capazes de degradar com eficiência uma variedade de substratos orgânicos.

Dentre os processos de oxidação avançadas (POAs) existentes, o processo Fenton tem demonstrado uma elevada capacidade na completa mineralização ou na redução dos contaminantes a compostos orgânicos de cadeia curta que apresentam maior biodegradabilidade. No entanto, o processo Fenton faz uso de sais de ferro que não são possíveis de recuperar. Além disso, para que seja eficiente, o processo deve ocorrer a um pH de aproximadamente 3,0 sendo necessário a neutralização da solução antes de seu descarte no corpo receptor. A neutralização acarreta a formação de lodo, um resíduo sólido que também deve ser tratado. Uma alternativa para este problema é a utilização do ferro em sua forma metálica (Fe^0), no que é denominado Fenton heterogêneo.

O processo Fenton heterogêneo requer um catalisador que seja fonte de ferro. Estudos mostram que a utilização de ferro zero valente metálico (ZVI) tem se mostrado eficiente na degradação de efluente têxtil, compostos organoclorados, pesticidas, entre outros (CHENG et al., 2015; GILPAVAS et al., 2016; GRČIĆ et al., 2012). Uma das principais vantagens é a possibilidade de utilizar sucatas de ferro, promovendo o tratamento de um resíduo altamente tóxico a partir de outro além de baratear o custo do processo.

Os resíduos produzidos pela indústria de explosivos, mais conhecido como água vermelha ou *red water*, são resíduos que possuem alta toxicidade, pois são ricos em compostos nitroaromáticos. Os compostos nitroaromáticos são acumulados no ambiente uma vez que não são biodegradados ou não são completamente metabolizados, portanto esses compostos são considerados recalcitrantes e podem interferir no funcionamento normal da biosfera, sendo as alternativas convencionais de remediação, tipicamente de natureza biológica, ineficientes para a depuração de efluentes contaminados com estes compostos. Por isso é fundamental a busca de alternativas sustentáveis e eficientes para tratar esse efluente.

Portanto, este trabalho tem como proposta avaliar a viabilidade da utilização do cavaco de ferro, proveniente da retificação de motores, em processo oxidativos avançados para a degradação de compostos nitroaromáticos constituintes de uma água residuária oriunda da indústria de fabricação de 2,4,6-trinitrotolueno. A contribuição científica que se almeja está relacionada com a agregação de valor ao resíduo cavaco de ferro bem como contribuir para elevar a sustentabilidade do processo.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Avaliar a potencialidade de material catalítico a base de ferro valência zero, obtido a partir de cavaco de ferro, para a remediação do 2,4 e 2,6 dinitrotolueno presente em efluente da indústria de explosivos.

2.2 Objetivos Específicos

2.2.1 Caracterização do cavaco de ferro bruto utilizando Difractometria de Raios X (DRX), Ensaio Granulométrico, Microscopia Eletrônica de Varredura acoplado a Espectroscopia de energia Dispersiva (MEV-EDS), Ponto de Carga Zero (PCZ);

2.2.2 Caracterização do efluente da indústria de explosivos segundo os parâmetros de Demanda Química de Oxigênio (DQO), Fenóis totais, Espectroscopia Uv-Vis;

2.2.3 Avaliação da potencialidade de material catalítico a base de cavaco de ferro para uso em processos de oxidação avançada do tipo fenton aplicados a degradação de compostos nitroaromáticos (estudo multivariado);

2.2.4 Estudo cinético;

2.2.5 Estudos de tratabilidade em condição otimizada em efluente da indústria de explosivos;

2.2.6 Estudos de Ecotoxicidade do efluente com o Microcrustáceo *Artemia Salina* e a Macrófita aquática *Lemna Minor*

3.0 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 INDÚSTRIA DE EXPLOSIVOS

Por se tratar de compostos versáteis, os compostos nitroaromáticos são maciçamente utilizados em diversos segmentos industriais, tais como na produção de tintas, plásticos, produtos farmacêuticos, alimentos e explosivos (BARRETO-RODRIGUES et al., 2009).

A produção, fabricação e o uso de explosivos com compostos químicos, vêm desde o século XIX, com a realização de pesquisas utilizando mais de 60 compostos explosivos nitroaromáticos ou nitroaromáticos polissubstituídos tais como, 2,4,6 trinitrotolueno (TNT), predominante no mercado mundial de explosivos (BHANOT et al., 2020). Tais compostos em geral são menos biodegradáveis e frequentemente persiste por períodos prolongados no solo ou águas subterrâneas (SPAIN et al., 1994).

No Brasil os principais estados produtores de explosivos nitroaromáticos são os estados de São Paulo, Paraná e Minas Gerais (RODRIGUES et al., 2007). A maior porcentagem dessa produção deve-se ao exército, e a produção ou importação desses produtos deve ser autorizado pelo Ministério do Exército, tal órgão é também responsável pela fiscalização dos riscos de contaminação, contudo, o controle ainda é incipiente (BHANOT et al., 2020).

De forma geral, o nível de contaminação devido à descarga dos rejeitos produzidos nas fábricas de explosivos varia de acordo com a intensidade das operações de produção e tecnologias empregadas no tratamento dos resíduos (GUZ et al., 2017). Na produção de explosivos como 2,4,6 trinitrotolueno (TNT), hexa-hidro-1,3.-trinitro-1,3,-triazina (RDX), por exemplo, são utilizados grandes quantidades de águas para purificação dos produtos finais de interesse comercial. De maneira geral, os efluentes gerados na indústria de explosivos são ricos em compostos fenólicos, ácidos resinosos, lignina, cloro, compostos clorados, nitrogênio, sulfitos, entre outros. Diante disso, estudos demonstram que os efluentes gerados possuem caráter tóxico (RIBEIRO, 2008).

3.1.1 Água Vermelha

A síntese do TNT pode ocorrer por meio de um processo contínuo ou por batelada, usando o ácido nítrico (HNO_3) e o ácido sulfúrico (H_2SO_4) como matérias primas. A produção desse explosivo pela reação de nitração resulta em um processo de três estágios (BARRETO-RODRIGUES et al., 2009). Após a nitração completa do tolueno, o TNT bruto é purificado através de banhos de água e sulfito de sódio, gerando dois tipos de água residuais: água amarela e água vermelha (LUDWICHK et al., 2015).

A água amarela origina-se através da lavagem a quente, e conterá, além dos constituintes minerais (dos ácidos) e orgânicos (produtos de oxidação), o TNT dissolvido. Como na saída do lavador a temperatura é alta (em torno de 90°C) poderá ocorrer a precipitação de TNT sólido em forma de agulha, com a redução da temperatura (BARRETO-RODRIGUES et al., 2009).

O efluente proveniente da segunda lavagem do 2,4,6-Trinitrotolueno (TNT) é denominado “água vermelha” e possui formas assimétricas de TNT e produtos de oxidação e ácidos minerais (CAVALOTTI et al, 2008). Esta lavagem é realizada com adição de sulfito de sódio (Na_2SO_3), o que torna tais compostos em sulfonatos, solúveis em água, já o TNT simétrico também reage, contudo, sua taxa é lenta (BARRETO-RODRIGUES et al., 2009).

Ao final a água vermelha possui diferentes produtos, derivados dos estágios de nitração e purificação, tais como 2,4-dinitrotolueno (2,4 DNT) e 2,6-dinitrotolueno (2,6 DNT), considerados poluentes ao meio ambiente (CAVALOTTI et al, 2008).

Sendo assim, a liberação da água vermelha não tratada em cursos d'água e solo causa poluição severa de tais ambientes, devido a isto atualmente utilizam-se da incineração e da oxidação pelo ar para tratamento das águas residuais, porém, existe o alto custo de combustível e a produção de poluição secundária (GUZ et al., 2017; BHANOT et al., 2020).

Devido a isto, novas pesquisas sobre o tratamento de água vermelha tornam-se necessárias. Pouretedal et al (2015), por exemplo, atestaram em sua pesquisa que a madeira de pinho pode ser usada para a preparação de adsorvente de carbono para o tratamento da água vermelha do TNT, pois o processo de adsorção foi espontâneo e endotérmico e indicou o modelo cinético

de pseudo-segunda ordem e a isotérmica de adsorção de *Freundlich*. E Fu et al (2012), pesquisaram a capacidade do carvão de bambu no tratamento da água vermelha e, apesar da variação dos dados de acordo com o pH e proporções de diluição, demonstraram que este é um adsorvente eficaz na remoção de materiais orgânicos da água vermelha do TNT, sendo um processo endotérmico espontâneo e a aleatoriedade na interface sólido/solução aumenta em todas as temperaturas testadas.

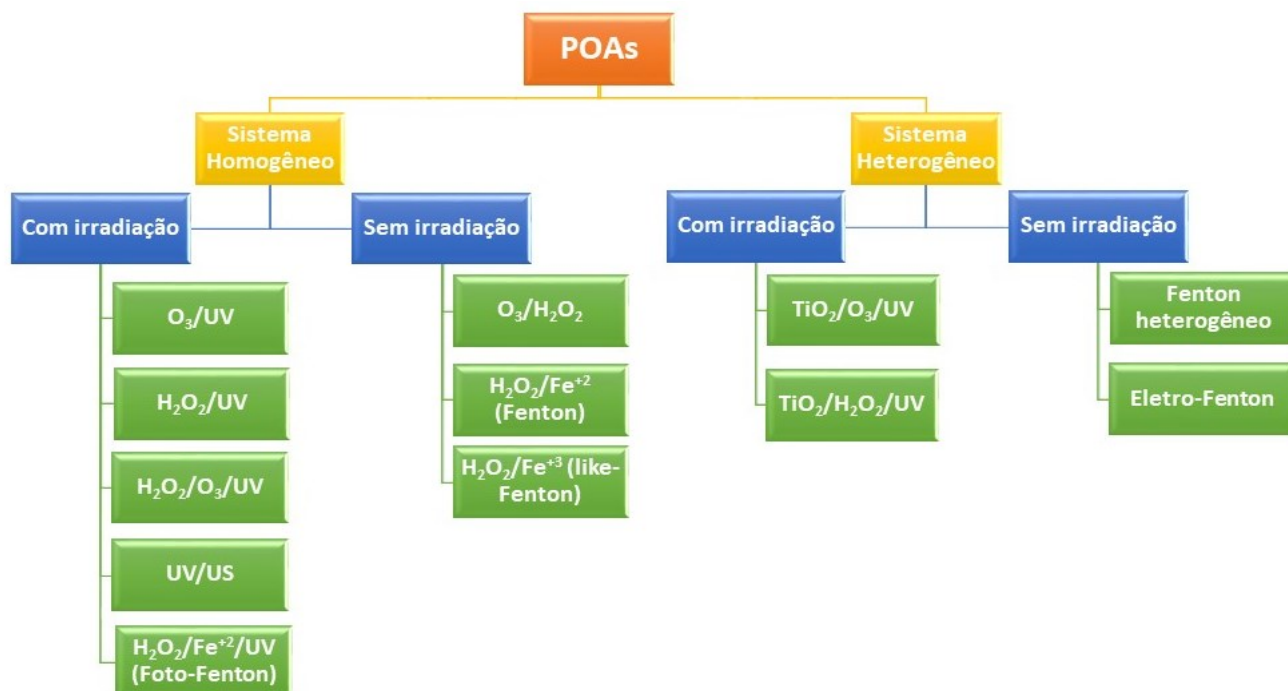
3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos avançados (POAs) são fundamentados na geração *in situ* de espécies químicas altamente reativas, e com elevado potencial oxidativo, que podem promover, em alguns casos, a completa mineralização de substâncias recalcitrantes ou refratárias e de compostos orgânicos de diferentes naturezas. A maioria dos POAs disponíveis baseiam-se na geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), pois o radical hidroxila é um forte agente oxidante e possui um potencial padrão de redução de aproximadamente 2,80 V, perdendo apenas para o flúor (HUANG et al., 1993; BOLTON et al., 1995; MIKLOS et al., 2018).

Os POAs podem ser classificados em homogêneos, quando o sistema possui uma única fase, e heterogêneo, quando há presença de um catalisador sólido no sistema. Além desta classificação, há a subdivisão que leva em conta o amparo ou não da irradiação. Ademais, esses processos podem combinar-se originando novos POAs como por exemplo o Foto-Fenton, Eletro-Fenton (Figura 1)(ARAÚJO et al., 2016; RIBEIRO et al., 2015).

Neste contexto, o processo Fenton tem sido bastante empregado, isso se deve a versatilidade do processo, ao custo relativamente baixo do reagente Fenton bem como a abundância do ferro na natureza e a sua ocorrência em diferentes espécies de minerais (ARAUJO, 2008).

Figura 1 - Classificação dos POAs



Fonte: Adaptado de HUANG; DONG; TANG, 1993.

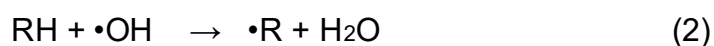
3.2.1 Processos Oxidativos Avançados do tipo Fenton

O radical hidroxila pode ser formado através de uma reação entre o peróxido de hidrogênio e o íon ferroso (Fe^{+2}), essa reação é denominada processo Fenton. Além deste processo, também denominado de Fenton Clássico, outras variantes são descritas na literatura como Fenton like, Fotofenton, Fenton Heterogêneo e Fenton Avançado (Wan et al., 2017; Xiong et al., 2020; Innocenzi et al., 2019; Gh et al., 2020).

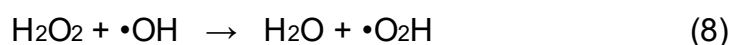
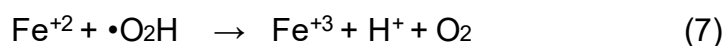
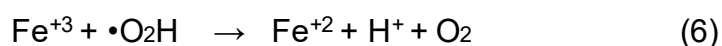
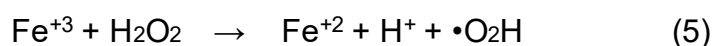
De maneira geral, o processo Fenton clássico consiste em um conjunto de reações cíclicas que, para decompor o peróxido de hidrogênio e produzir radicais hidroxila, utilizam íons Fe^{+2} e Fe^{+3} como catalisadores, quando a reação é catalisada por Fe^{+3} é chamada de *Fenton Like*. (FENTON, 1894; RIBEIRO et al., 2015).

A cadeia de reação se inicia quando o íon ferroso (Fe^{+2}) catalisa a decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), dando origem ao radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) (Reação 1), o radical hidroxila, por sua vez, oxida a matéria orgânica (Reação 2), causando a decomposição química. O Fe^{+2} pode se regenerar a partir da reação do Fe^{+3} com radicais orgânicos intermediários

(Reação 3) enquanto o radical hidroxila pode oxidar outro íon ferroso (Reação 4) (MORAVIA; LANGE; AMARAL, 2011).



Outras reações secundárias decorrentes da mistura de ferro com peróxido de hidrogênio acontecem como por exemplo, a decomposição do peróxido de hidrogênio catalisada pelo íon férrico (Fe^{+3}) (Reação 5) formando o radical hidroperoxila ($\bullet\text{O}_2\text{H}$), tal radical apresenta um menor potencial de redução ($E^\circ = 1,42 \text{ V}$) quando comparado ao radical hidroxila. Esta reação caracteriza o início de um processo conhecido como tipo Fenton (*Fenton Like*). Outras reações secundárias adicionais são a regeneração do íon ferroso (Fe^{+2}) a partir da reação do íon férrico (Fe^{+3}) com o radical hidroperoxila ($\bullet\text{O}_2\text{H}$) (Reação 6) bem como a regeneração do íon férrico através da reação do íon ferroso com o radical hidroperoxila (Reação 7). O peróxido de hidrogênio também pode atuar como agente sequestrante de radicais hidroxila (Reação 8) produzindo mais radicais hidroperoxila. A reação 8 ocorre quando o peróxido de hidrogênio encontra-se em excesso acarretando efeito inibitório na degradação dos poluentes (MIRZAEI et al., 2017; MORAVIA; LANGE; AMARAL, 2011; NOGUEIRA et al., 2007).



Alguns fatores precisam ser considerados para que haja sucesso na aplicação do processo Fenton, tais como, pH, tempo de reação, temperatura de reação, e as doses absolutas e relativas de H_2O_2 e Fe^{+2} . Destes fatores, os que mais influenciam o processo Fenton são o pH e a concentração de peróxido. Para o pH recomenda-se uma faixa de 2,5 a 3,0, pois os sais ferrosos se precipitam em pHs próximos a neutralidade. Enquanto as concentrações de peróxido devem ser determinadas estequiometricamente (NOGUEIRA et al., 2007).

As principais vantagens de se utilizar o processo Fenton são a operação simples, facilidade de manuseio, uso de produtos químicos de baixo custo e ausência de entrada de energia. Como desvantagens estão a necessidade de utilizar reagentes para manter o pH próximo a 3,0, ter que neutralizar as soluções tratadas antes do descarte e a alta geração de lodo, uma vez que se faz necessário o tratamento do resíduo sólido e sua disposição controlada. O problema da geração de lodo pode ser minimizado com a utilização de irradiação UV (MORAVIA; LANGE; AMARAL, 2011; SOON; HAMEED, 2011).

3.3 CAVACO DE FERRO

Segundo o Instituto Brasileiro de Mineração (IBRAM), o minério de ferro é o segundo produto mais importante nas exportações brasileiras ficando atrás apenas dos produtos da cadeia de soja. No ano de 2017, cerca de 465 milhões de toneladas de ferro foram extraídas, das quais 403 milhões foram exportadas, o que equivale a 86% do valor produzido. Dos 62 milhões de toneladas (14%) destinados ao consumo interno, 56 milhões de toneladas (91%) foram designadas à siderurgia e os 9% restantes à pelotização.

No mesmo ano, o Instituto Brasileiro de Siderurgia (IBS) informou que 607 kg de resíduo foram produzidos para cada tonelada de ferro beneficiado. Desse montante, 86% foram reutilizados no ramo da construção e 14% não tiveram nenhuma destinação, sendo classificada como sucata. Segundo TORKAR; LAMUT; MILLAKU, 2010, no ano de 2007, na República da Eslovênia, cerca de 94 toneladas de resíduos siderúrgicos foram produzidos.

Figura 2 - Cavaco de ferro

Fonte: TOR KAR; LAMUT; MILLAKU, 2010.

O cavaco de ferro (Figura 2) é um tipo sucata obtido na usinagem de peças produzidas a partir de ferro fundido. A usinagem consiste em um grupo de processos que abrangem operações de corte e possibilitam a remoção controlada de excessos no material bruto, o corte é feito com o auxílio de uma ferramenta até que seja obtido o material desejado. Dentre os processos convencionais de usinagem estão a furação, torneamento e retificação. Este último é comumente utilizado para retificação dos cilindros de blocos de motores. Segundo SHAIBANI, ESHRAGHI e GHAMBARI (2013), após a usinagem, cerca de 50% da peça bruta é transformada em cavaco de ferro.

Neste contexto, visto que há uma vasta disponibilidade deste resíduo, alguns pesquisadores dedicaram estudos ao material, com a finalidade de caracteriza-lo física e quimicamente. GANESAN; THANASEKARAN, 2015 realizaram análise morfológica do material (Tabela 1), composição química por EDS (Tabela 2) entre outros. SHAIBANI; GHAMBARI, 2011 verificou a identidade dos compostos por DRX (Figura 3), evidenciando a presença de Ferro elementar, representado pelo quadrado (□).

Tabela 1 - Características do cavaco de ferro

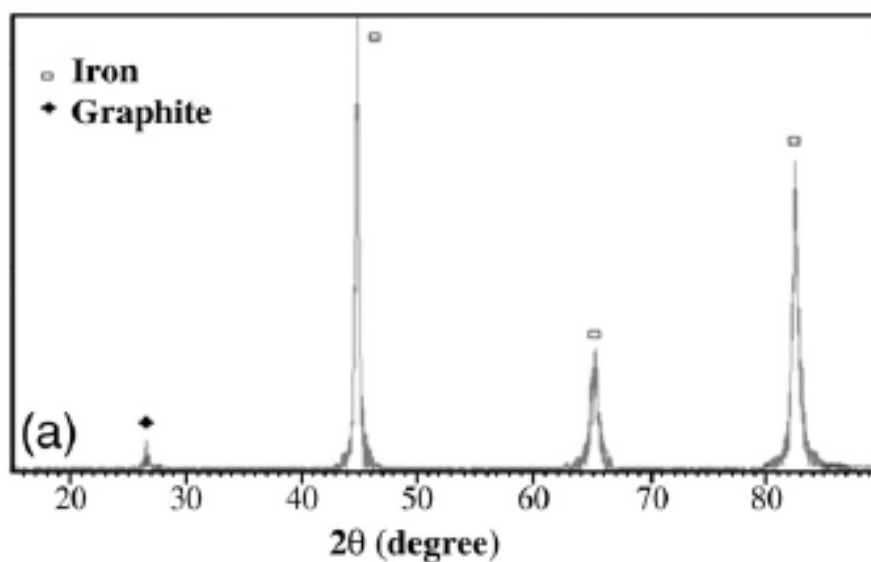
Parâmetro	Unidade	Valor
Área superficial (BET)	m ² /g	0,5192
Largura do microporo	cm ³ /g	1,8 x 10 ³
Volume do microporo	Nm	3.1
Distribuição de tamanho dos poros		
Micro	%	54,8
Meso	%	17,2
Macro	%	28
Ponto de carga zero		6,5 – 7,9

Fonte: GANESAN; THANASEKARAN, 2015.

Tabela 2 - Composição química do cavaco de ferro em porcentagem/peso

C	O	Fe	Si	Mn	Ca	Mo	Al
41,39	8,77	45,91	1,20	0,46	0,50	0,35	0,31

Fonte: GANESAN; THANASEKARAN, 2015.

Figura 3 - Difratoograma do Cavaco de ferro

Fonte: SHAIBANI; GHAMBARI, 2011.

3.3.1 Potencialidade de uso de Cavaco de ferro em Processos Oxidativos Avançados do tipo Fenton

A composição e estrutura do cavaco de ferro permitem a ocorrência de reações do tipo como fenton clássico e/ou like fenton tanto na superfície do material catalítico (fenton heterogêneo) quanto em solução (fenton homogêneo), sendo que variáveis como pH, concentração de poluente, tamanho de partícula, área superficial, porosidade, ponto de carga nula, entre outras, influenciarão em que tipo de fase a degradação do poluente ocorrerá majoritariamente. A tabela 3 ilustra aplicações do cavaco de ferro reportadas em literatura.

Tabela 3 - Aplicação de cavaco de ferro em processos tipo fenton no tratamento de espécies químicas de relevância ambiental

Poluente	alvo	Condições experimentais	Resultados obtidos	Referência
Corante azul 19	reativo	Tratamento em shaker 200/500 rpm, [corante] de 1000 mg/L, pH 5-6 e 70 g/L de cavaco.	26% de redução de DQO e 46% de redução de Cor	Al-Ani e Li, 2012
p-nitrofenol		Tratamento em reator agitado 300 rpm, [PNF] de 500 mg/L, pH 5,3 e 40 g/L de cavaco e 7,6 mg/L de O ₃ .	90% de redução de DQO, 99% de redução de p-nitrofenol	Xiong et al., 2016
Paracetamol		Tratamento em reator agitado 150 rpm [paracetamol] de 100 mg/L, pH 3, 30g/L de cavaco de ferro e 200 mg/L de H ₂ O ₂	70% de degradação de paracetamol	Van et al., 2020
Corante 12	amarelo	Cavaco de ferro, pH 3	Descoloração de 99% e 80% de redução de DQO	GILPAVAS et al., 2016

Na conclusão de seu estudo, GANESAN; THANASEKARAN, 2015 relatou que o cavaco pode ser utilizado como catalisador no processo Fenton heterogêneo, sendo mais vantajoso que o Fenton homogêneo uma vez que o pH utilizado pode ser maior que 3,0. Ele relatou também que a quantidade de peróxido de hidrogênio necessária é menor que no Fenton homogêneo e que não foi observado lixiviamento do ferro na fase aquosa. Na conclusão do estudo de GILPAVAS et al., 2016, para degradação do corante amarelo 12, relata que

a utilização de cavaco como fonte de ferro zero valente (ZVI) foi promissora, chegando a reduções de corante e DQO em 99,28% e 80%, respectivamente, após 80 minutos de reação trabalhando-se também em pHs ácidos.

Conforme pode ser observado nas condições experimentais dos trabalhos reportados na tabela 4, embora o pH ácido seja o mais estudado, não se limita a pH 3, exatamente pela aplicação de materiais catalíticos da natureza do cavaco de ferro permitirem a ocorrência de reações na solução e na superfície do material, sendo que estas últimas podem ocorrer em $\text{pH} > 3$.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Caracterização do Cavaco de Ferro

O cavaco de ferro utilizado foi doado por uma empresa da área de Retífica, localizada nas cidades de Pato Branco e Francisco Beltrão, no estado do Paraná. A empresa trabalha com retificação de blocos de motores automobilísticos. Após a coleta, o material foi submetido a amostragem pelo método do quarteamento.

O quarteamento das amostras foi realizado de acordo com a norma técnica (NBR NM 27, 2001). As amostras de cavaco de ferro foram dispostas sob superfície rígida e revolvidas até 3 vezes, sendo então aglomerada na forma de um cone. O vértice do cone de aglomerado foi cuidadosamente achatado, formando um tronco de cone, o qual em seguida, foi dividido em quatro partes iguais. Duas partes foram recolhidas, no sentido diagonal, e as duas partes restantes homogeneizadas e submetidas ao mesmo processo.

4.1.1 Ensaio Granulométrico

O material foi submetido ao jogo de peneiras mediante um sistema vibratório por um período de 10 minutos, de acordo com a norma técnica (NBR 7217, 1987). Em seguida, o conteúdo retido por cada peneira foi pesado e determinado a percentagem de material retida em cada malha. Na Tabela 4 consta as especificações das malhas que foram empregadas nesse ensaio.

Tabela 4 - Especificação das peneiras empregadas no ensaio granulométrico

<i>Escala Tyler (mesh)</i>	<i>Abertura (mm)</i>
-	2,000
14	1,200
20	0,850
25	0,710
28	0,600
35	0,420
48	0,300
65	0,250
100	0,150
150	0,075
200	0,062
-	0,044
-	0,015

Fonte: Elaboração do autor.

4.1.2 Difractometria de Raios X (DRX)

A identidade dos compostos e estimativa do tamanho do cristalito do material foi estudada a partir da difratometria de raio X. Para obtenção dos difratogramas foi utilizado um equipamento Rigaku modelo Miniflex 600, com fonte de radiação, $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) corrente de 15 mA e tensão de 40 kV. A faixa de varredura foi de 10 a 90° (2θ), velocidade de varredura de 2° min^{-1} (2θ) e passo de $0,02^\circ$ pela técnica de raios X do pó. Os tamanhos de cristalito das fases identificadas foram calculados pela equação de Scherrer (Equação 1).

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (1)$$

Onde:

D → Tamanho do cristalito, em \AA ;

k → Constante que depende da forma das partículas (esférica = 0,94);

λ → Comprimento de onda da radiação, em \AA ($\text{CuK}\alpha \lambda = 1,5418 \text{ \AA}$);

β (2θ) → Largura à meia altura do pico de maior intensidade da fase;

θ → Ângulo de difração (ângulo de Bragg).

4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplado a Espectroscopia de energia Dispersiva (MEV- EDS)

A morfologia do material foi analisada a partir de imagens de MEV obtidas utilizando-se um Microscópio Eletrônico de Varredura Tescan modelo VEGA3 LMU. Também foram realizadas análises químicas elementares (mapeamento) por EDS (“Energy Dispersive Spectroscopy” – Espectroscopia de energia dispersiva de raio x) no equipamento Oxford, tensão de 15 kV e detector elétrons retroespalhados.

4.1.4 Ponto de Carga Zero (PCZ)

Para determinação do valor de pH no qual a adsorção de íons determinantes de potencial (H^+ e OH^-) é igual, foram adicionados 50 mL de solução de cloreto de sódio ($NaCl$) $0,1 \text{ molL}^{-1}$ em doze erlenmeyers de 250 mL. Na sequência, os valores de pH das soluções foram ajustados de 1 a 12, utilizando-se soluções de ácido clorídrico (HCl) ou de hidróxido de sódio ($NaOH$) $0,1 \text{ molL}^{-1}$. Em cada erlenmeyer, foram adicionados 50 mg do cavaco de ferro. O sistema foi submetido à agitação em incubadora com plataforma de agitação orbital (*shaker*) a 150 rpm durante 24 horas a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Após este período, as soluções foram filtradas com filtro Millipore $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ e o pH das amostras foi determinado com auxílio de pHmetro. O valor de PCZ do cavaco de ferro foi determinado a partir do gráfico de pH_{final} em função do valor de pH_{inicial} . O PCZ consistiu na média dos valores de pH em que se forma um *plateau* no gráfico.

4.2 Caracterização do Efluente Bruto

O efluente foi fornecido pela indústria de Material Bélico do Brasil - IMBEL e armazenado a $-4 \text{ }^\circ\text{C}$ em congelador. O efluente bruto possuía pH de aproximadamente 2.

4.2.1 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Para comparação da matéria orgânica presente antes e após o processo Fenton foi realizada a DQO. Os testes foram executados de acordo com o

procedimento padrão cujo princípio é a oxidação com dicromato de potássico em meio ácido e refluxo fechado (APHA, 1995). Em procedimento típico, em tubos de vidro 16x100 mm com tampa de rosca, foram adicionados 3,0 mL do efluente, 1,5 mL de solução digestora e 3,5 mL de solução catalisadora. Os tubos foram inseridos em bloco digestor e mantidos a 150 °C por 2 horas. Após o resfriamento da solução digerida, foi realizada a leitura de absorvância no comprimento de onda de 600 nm em espectrofotômetro (modelo Evolution 60s). Os resultados foram expressos em mg L⁻¹ de O₂ consumido a partir da interpolação dos dados obtidos de uma curva de calibração que utiliza biftalato de potássio como padrão.

4.2.2 Fenóis Totais

O teor de fenólicos foi determinado pelo método padrão espectrofotométrico de Folin-Ciocalteu, com o intuito de se avaliar a concentração de fenóis presente antes e depois dos tratamentos. Ácido gálico foi empregado como padrão de referência. Alíquotas de 0,5 mL das amostras foram transferidas para tubos com tampa de rosca às quais foram adicionadas 2,5 mL do reagente Folin-Ciocalteu 10%, permanecendo em repouso por 5 minutos. Em seguida, adicionaram-se 2,0 mL de carbonato de sódio 4% e então manteve-se o sistema em repouso por 2 horas ao abrigo da luz. Na sequência, realizaram-se as leituras de absorvância no comprimento de onda de 740 nm em espectrofotômetro UV- vis (modelo Evolution 60s). Uma amostra em branco (água destilada) foi realizada nas mesmas condições. Os resultados foram obtidos através da interpolação dos dados obtidos de uma curva de calibração em que se utiliza o ácido gálico.

4.2.3 Ensaio de Ecotoxicidade

Os ensaios de ecotoxicidade foram realizados com o efluente antes e após o processo Fenton, utilizando-se algas e microcrustáceos pré-selecionados.

4.2.3.1 Microcrustáceo - *Artêmia Salina*

A eclosão dos ovos foi realizada de acordo com a metodologia descrita por Meyer et al. (1982) com adaptações. Cinco microcrustáceos (*Artêmia Salina*) foram transferidos para poços da microplaca contendo 5,0 mL de solução nutricional (23,0 g de NaCl, 11,0 g de MgCl₂.6H₂O, 4,0 g de Na₂SO₄, 1,3 g de CaCl₂.2H₂O e 0,7 g de KCl) e 5,0 mL da amostra (antes e depois do tratamento).

Para o ensaio controle, foram utilizados 5,0 mL de solução nutricional e 5,0 mL de água destilada. Os ensaios foram realizados em triplicata com iluminação artificial e temperatura constante de 25 °C num período de 72 horas. A contagem do número de microcrustáceos mortos ou imobilizados foi realizada a cada 24 horas, concluindo 3 contagens. Ao final, foi plotado um gráfico (artêmias vivas em função do tempo).

4.2.2.2 Plantas aquáticas - *Lemna Minor*

A inibição do crescimento e mortalidade das folhas de *Lemna minor* foi avaliada para determinar a toxicidade do efluente água vermelha. Os testes foram realizados em triplicata adicionando-se 10 algas nos poços da microplaca contendo 10 mL da amostra. A microplaca foi incubada a 25 °C por 72 horas. Ao término das 72 horas, foi realizada a contagem de folhas mortas (frondes).

4.2.4 Espectroscopia UV- Vis

As análises foram conduzidas em equipamento Perkin Elmer Lambda 45. A aquisição dos espectros se deu no intervalo de comprimento de onda de 190 a 300 nm, passo 1 nm e foi utilizada uma cubeta de quartzo com caminho ótico de 1 cm.

4.5 Estudos de Degradação de DNT em Red Water

O estudo de degradação foi realizado utilizando-se a metodologia de GANESAN; THANASEKARAN, 2015 com algumas modificações. O material catalítico foi colocado em contato com 100 mL do efluente, agitado em shaker por 15 minutos numa rotação de 200 rpm a temperatura ambiente de 25 °C. Após 15 minutos foi adicionado o peróxido de hidrogênio e mantido sob agitação por 60 minutos. Nos tempos de 30 e 60 minutos foram retiradas alíquotas para verificação da degradação do DNT.

4.5.1 Planejamento fatorial fracionário 3³⁻¹

Foi utilizado um planejamento experimental do tipo fatorial fracionário com o intuito de reduzir a quantidade de ensaios, o tempo de execução e a quantidade de resíduos químicos produzidos, bem como estudar os efeitos e interações das variáveis de interesse no processo Fenton. O planejamento fatorial fracionário utilizado foi do tipo 3^{k-p}, cujo k representa o número de variáveis estudadas e p representa o tamanho da fração. Para que todas as variáveis obtivessem a mesma importância os dados foram codificados. Foram utilizados três níveis, o nível superior (+1) o nível intermediário (0) e o nível inferior (-1) (tabela 5). Para minimização de erros e adição de tendência os ensaios foram realizados de maneira aleatória, através de sorteio.

Tabela 5 - Condições experimentais

Variáveis	Código	-1	0	1
Concentração de Ferro (g/L)	A	30	39	48
Concentração de H ₂ O ₂ (mM)	B	5,88	11,76	17,64
pH	C	2	3	4

Neste trabalho foram estudadas as variáveis independentes A, B e C que são, respectivamente, Concentração de ferro, concentração de peróxido e pH (Tabela 5). A variável dependente utilizada foi porcentagem de degradação dos compostos nitroaromáticos. Com o objetivo de se obter uma boa precisão do modelo, o planejamento foi realizado com uma replicata genuína e duas repetições do ponto central (tabela 6).

Tabela 6 - Matriz experimental

Ensaio	Replicata	Variáveis codificadas			Variáveis reais		
		A	B	C	Concentração de Ferro (g/L)	Concentração de H ₂ O ₂ (mM)	pH
1	1	-1	-1	-1	30	5,88	2
2	1	-1	0	1	30	11,76	4
3	1	-1	1	0	30	17,64	3
4	1	0	-1	1	39	5,88	4
5	1	0	0	0	39	11,76	3
6	1	0	1	-1	39	17,64	2
7	1	1	-1	0	48	5,88	3
8	1	1	0	-1	48	11,76	2
9	1	1	1	1	48	17,64	4
10	1	0	0	0	39	11,76	3
11	2	-1	-1	-1	30	5,88	2
12	2	-1	0	1	30	11,76	4
13	2	-1	1	0	30	17,64	3
14	2	0	-1	1	39	5,88	4
15	2	0	0	0	39	11,76	3
16	2	0	1	-1	39	17,64	2
17	2	1	-1	0	48	5,88	3
18	2	1	0	-1	48	11,76	2
19	2	1	1	1	48	17,64	4
20	2	0	0	0	39	11,76	3

A variável resposta foi calculada através da redução percentual da absorbância espectral (245nm) típica dos compostos nitroaromáticos constituintes do efluente. O cálculo de redução foi realizado através da equação 2:

Equação 2

$$\% \text{Redução de DNT} = \frac{Abs_o - Abs}{Abs_o} * 100\% \quad (2)$$

Onde: Abs = Absorção final e Abs_o = Absorção inicial

4.6 Estudo Cinético

Para realização do estudo cinético, foram utilizadas as variáveis otimizadas. O cavaco de ferro foi colocado em contato com 200 mL do efluente em um erlenmeyer e em seguida foi adicionado o peróxido de hidrogênio. A mistura foi submetida a agitação em shaker e a cada 9 minutos foi retirado 10 mL da mistura. O pH da alíquota foi ajustado para 9 para que o ferro em solução fosse decantado, em seguida centrifugou-se a 5000 rpm durante 10 minutos para que ocorresse a separação do ferro. A amostra foi filtrada em membrana de 0,45 um e em seguida foi realizada uma leitura em espectrofotômetro no comprimento de onda característico do DNT.

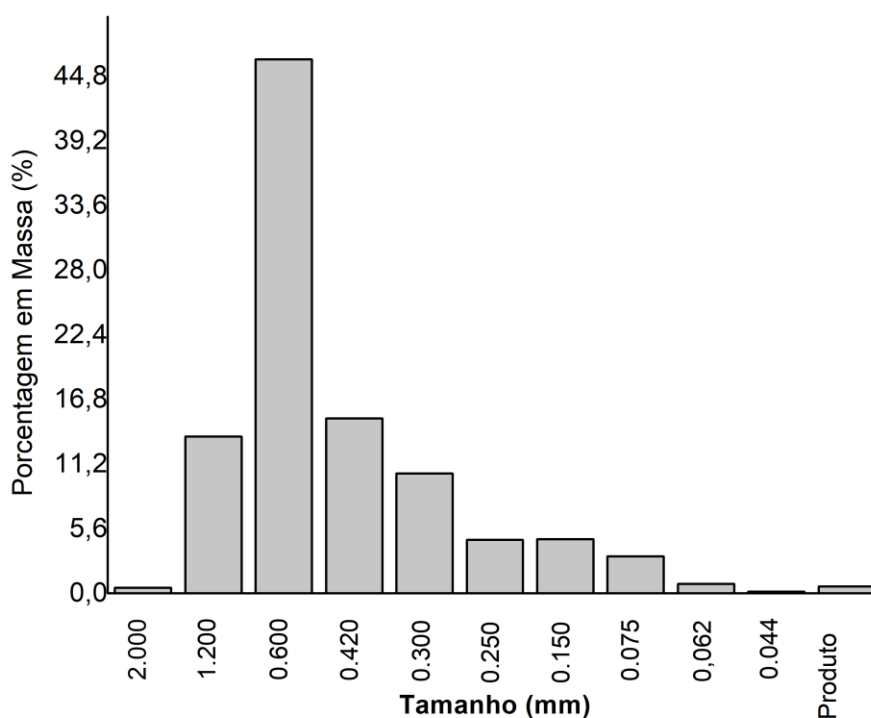
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do cavaco de ferro

5.1.1 Ensaio Granulométrico

A partir do gráfico de distribuição granulométrica (Figura 4) é possível observar a porcentagem de material retido em cada malha. A peneira de tamanho 0,60 mm foi a que apresentou a maior porcentagem de retidos, que foi de aproximadamente 47% em massa. Também pode-se identificar que houve material passante pela última peneira, 0,044 mm, retido no suporte e identificado no gráfico como “produto”.

Figura 4 - Distribuição granulométrica simples



Fonte: Elaboração do autor.

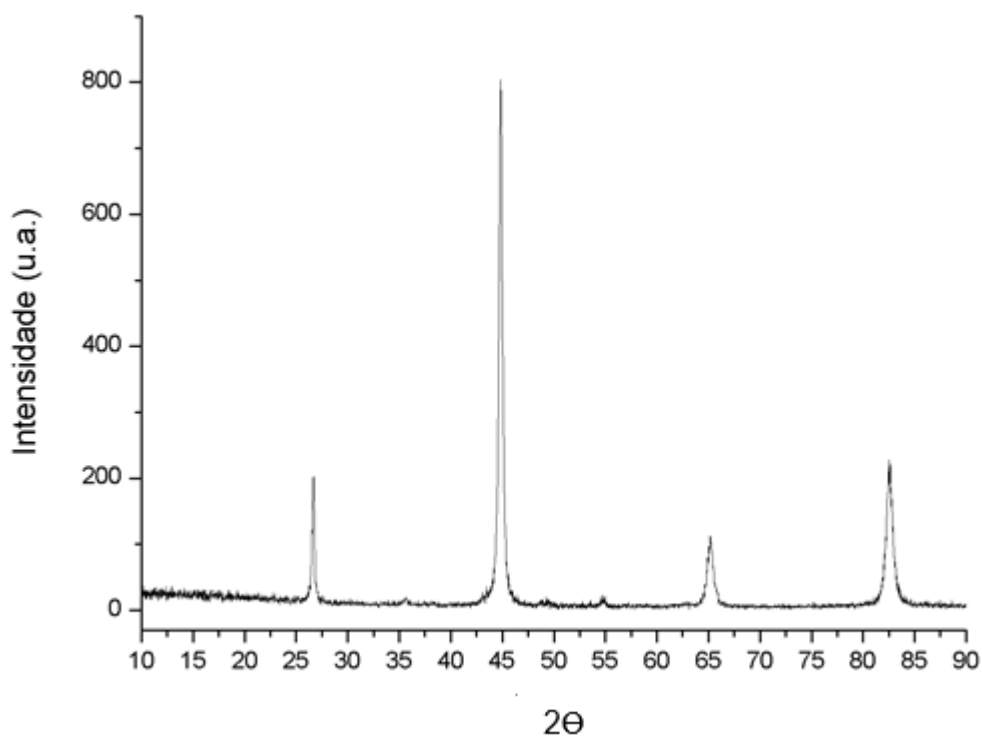
Como é possível observar no gráfico, a maior parte do material possui 0,6 mm, mas neste trabalho foi utilizada a granulometria de 0,15 mm. Esta granulometria foi escolhida após realização de testes de reatividade e os melhores resultados foram obtidos com o material catalítico de granulometria

0,15 mm. Quanto menor o tamanho da partícula maior a área de superfície de contato, isso quer dizer que existirão mais partículas entrando em colisão, elevando a probabilidade dos choques serem efetivos e aumentando a velocidade da reação.

5.1.2 Difratoimetria de Raios X (DRX)

O difratograma do cavaco de ferro (Figura 5) possui picos em 27, 45, 55, 65, e 83° de 2θ . Os picos situados em 27 e 45° são estreitos e intensos evidenciando o caráter cristalino do material. Através da comparação do difratograma com cartas cristalográficas presentes na biblioteca do equipamento foi possível identificar 2 fases. De acordo com a carta cristalográfica de identificação 31829 do banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) os picos em 27 e 55° (Figura 6) são característicos do carbono grafite enquanto os picos situados em 45, 65 e 83° (Figura 7) são referentes ao Ferro metálico (ferro zero), tomando como base a carta de identificação 64999 do ICSD.

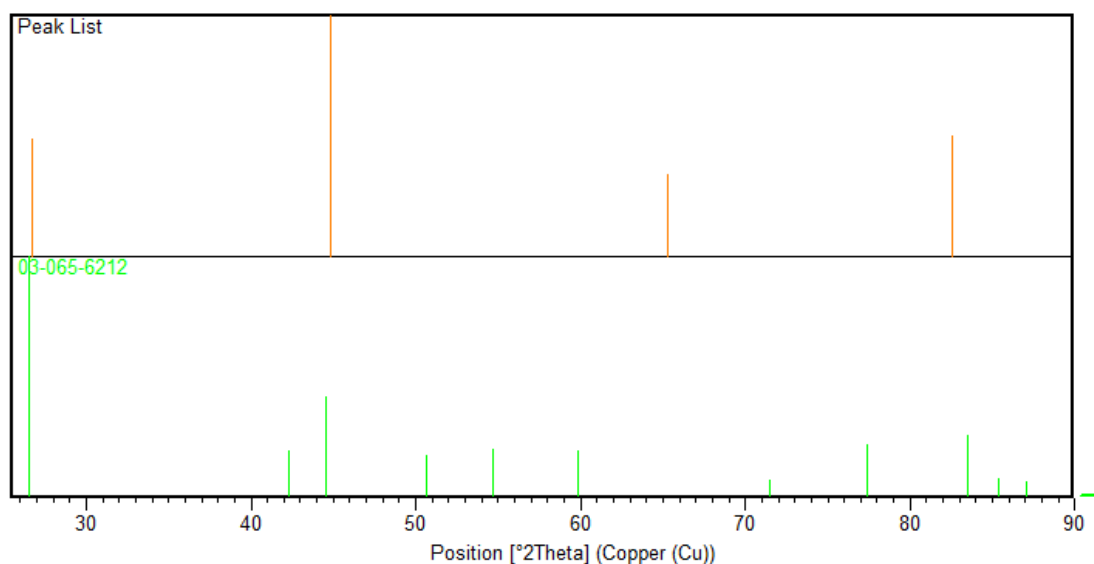
Figura 5 - Difratoograma do cavaco de ferro



Fonte: Elaboração do autor.

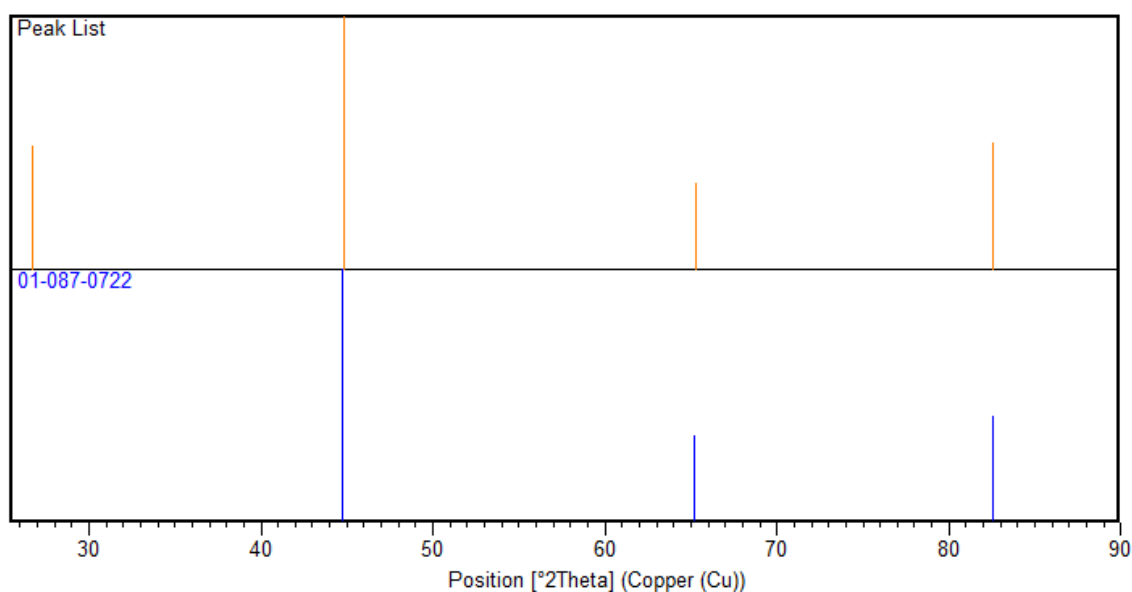
Resultados semelhantes foram obtidos por SHAIBANI e GHAMBARI (2011). O tamanho de cristalito médio foi calculado de acordo com a equação de Scherrer (Equação 1), sendo encontrado um valor de 56,2 nm para o carbono grafite e 25,1 nm para o ferro metálico.

Figura 6 - Difratoograma do cavaco de ferro e do grafite



Fonte: Elaboração do autor.

Figura 7 - Difratoograma do cavaco de ferro e do ferro elementar



Fonte: Elaboração do autor.

5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplado a Espectroscopia de energia Dispersiva (MEV- EDS)

De acordo com o mapeamento químico, elementos como Ferro (Fe), Carbono (C), Oxigênio (O), Silício (Si), Cromo (Cr), Manganês (Mn) e Cálcio (Ca) constituem o cavaco de ferro (Figura 8), o Carbono e o Ferro apresentam as maiores porcentagens que são 48,5 e 43,6%, respectivamente. A partir da imagem em camadas do EDS (Figura 9) é possível observar que há pouca oxidação superficial do material, também é possível observar que as partículas são disformes. Na ampliação (Figura 10) pode-se observar pequenos poros ao longo da superfície, indicando que o material pode adsorver substâncias.

Figura 8 - Espectro EDS para cavaco de ferro

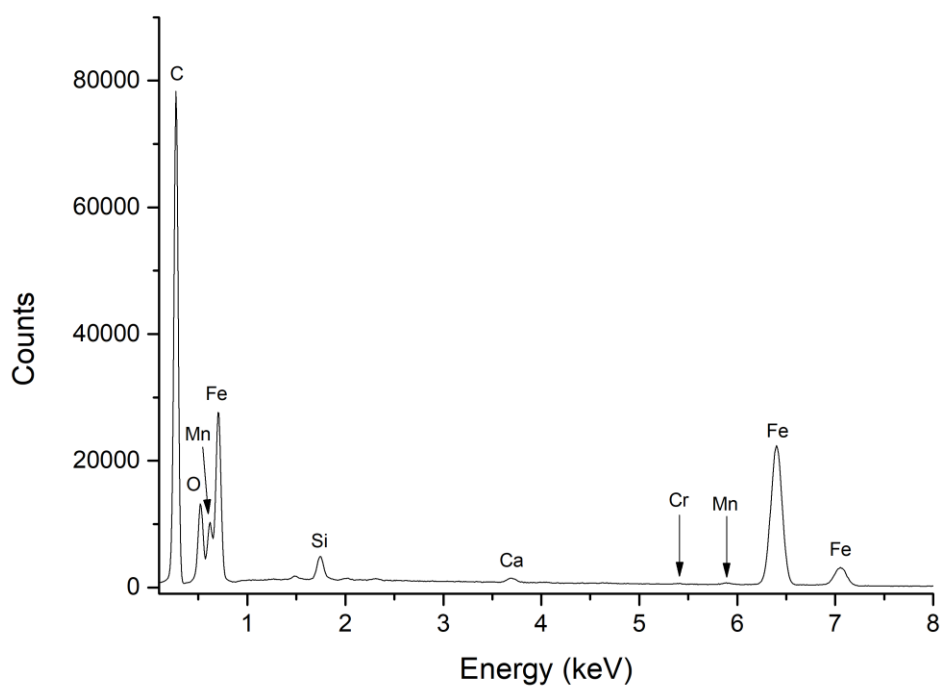


Figura 9 - Imagem em camadas do cavaco de ferro por EDS

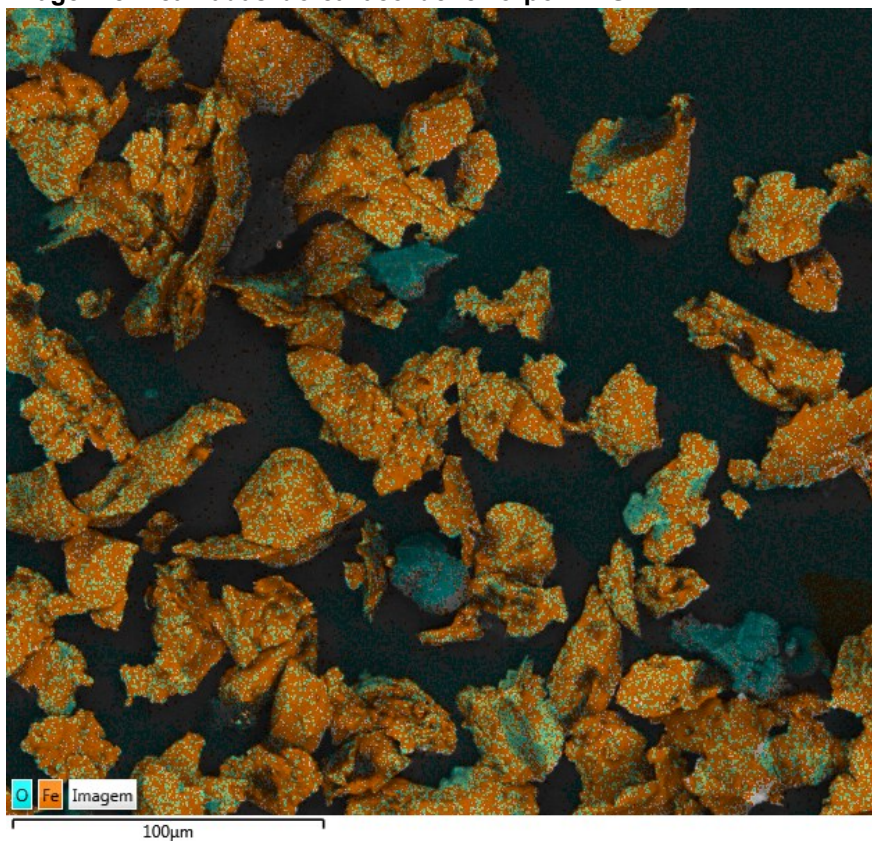
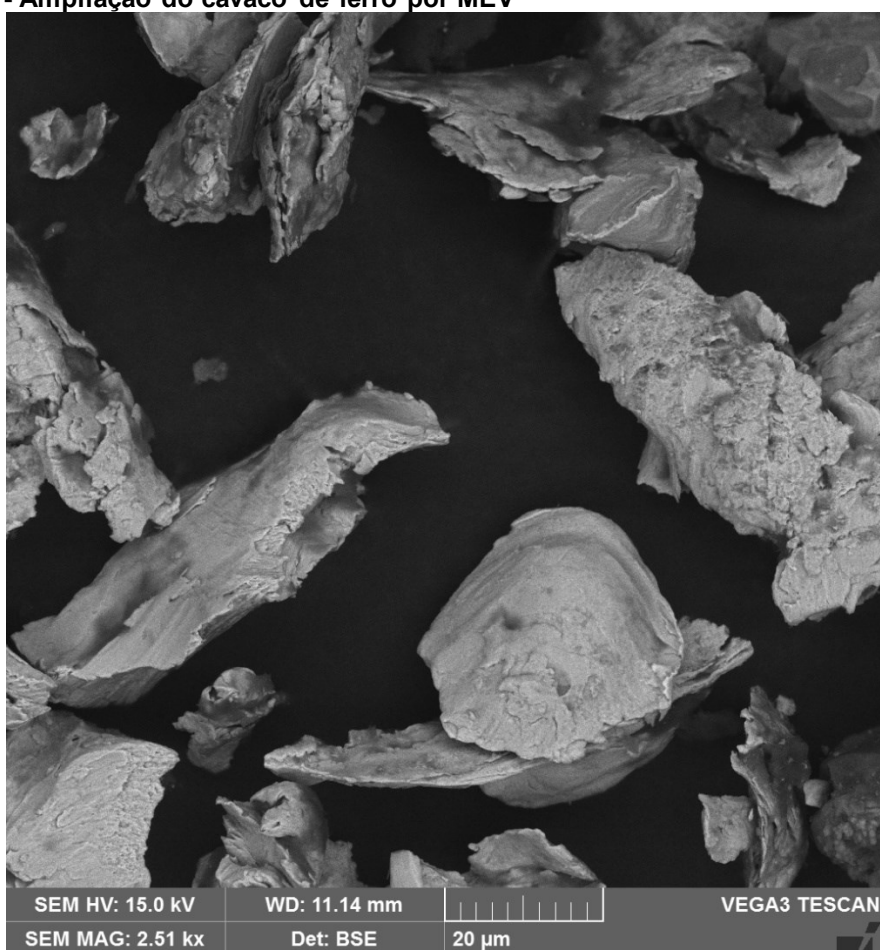


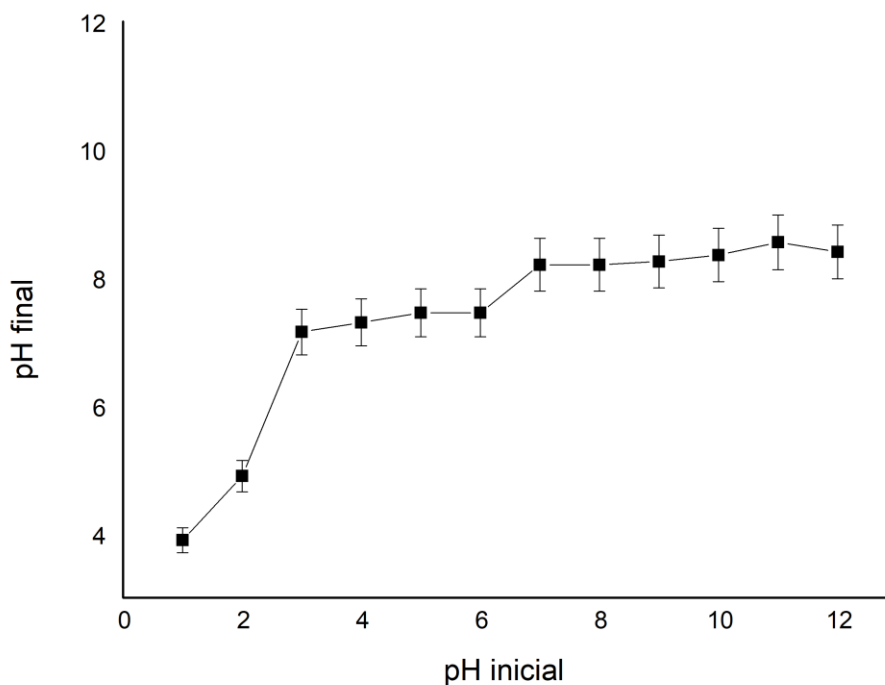
Figura 10 - Ampliação do cavaco de ferro por MEV



5.1.4 Ponto de Carga Zero (PCZ)

O pHPCZ do material catalítico consiste no ponto em que há uma neutralidade das cargas de superfície do material. Quando o pH do efluente for inferior ao PCZ haverá predominância de cargas positivas na superfície do material catalítico e quando o valor for superior predominará cargas negativas. Os valores obtidos neste estudo (Figura 11), consiste em aproximadamente 8 unidades de pH, sendo similar ao encontrado na literatura para ferro valência zero (GANESAN; THANASEKARAN, 2015.).

Figura 11 - Ponto de carga zero para o cavaco de ferro



Os valores de pH da solução menores do que o PCZ (presença de cargas positivas na superfície) favorecem a adsorção de espécies carregadas negativamente sobre a superfície do material catalítico.

5.4 ESTUDOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA DE DNT UTILIZANDO CAVACO DE FERRO

Um experimento fatorial fracionário 3^{3-1} foi realizado para avaliação dos efeitos das variáveis: Concentração de Ferro, Concentração de H_2O_2 e pH. Nesse estudo o nível de agitação foi mantido em 200 rpm, a granulometria do material utilizado foi de 0,150 mm e foi convencionado utilizar a temperatura ambiente de 25 ± 3 °C. A matriz do planejamento e os respectivos resultados na forma de % de remoção de DNT estão expressos na Tabela 7.

Tabela 7 - Matriz de planejamento com os resultados em % de Remoção do DNT

Ensaio	Repetição	Concentração de Ferro (g/L)	Concentração de H_2O_2 (mM)	pH	% Remoção
1	1	-1	-1	-1	95,04
2	1	-1	0	1	86,96
3	1	-1	1	0	99,84
4	1	0	-1	1	81,2
5	1	0	0	0	99,52
6	1	0	1	-1	75,76
7	1	1	-1	0	99,84
8	1	1	0	-1	80,72
9	1	1	1	1	77,28
10	1	0	0	0	99,44
11	2	-1	-1	-1	88,32
12	2	-1	0	1	79,44
13	2	-1	1	0	99,68
14	2	0	-1	1	77,92
15	2	0	0	0	98,96
16	2	0	1	-1	77,92
17	2	1	-1	0	99,84
18	2	1	0	-1	75,68
19	2	1	1	1	85,92
20	2	0	0	0	98,88

Os valores da % de remoção foram obtidos através da equação 2. O maior valor de % remoção foi obtido no ensaio 3, seguido dos ensaios 5, 7 e 10 que

tiveram valores próximos ao máximo. O mesmo pode ser observado nos ensaios 13, 15, 17 e 20 que são duplicatas dos ensaios acima citados.

5.4.1 Cálculo dos efeitos

Baseando-se nos resultados de % de remoção de DNT, Tabela 7, foi possível avaliar o efeito das variáveis independentes (Concentração de Ferro, Concentração de H₂O₂ e pH), por meio da análise estatística do teste *t-student*, utilizando um intervalo de confiança de 95%. Os valores dos efeitos principais, interações e erro padrão foram calculados em função da % de remoção de DNT, Tabela 8.

Tabela 8 - Cálculo dos efeitos para a % de remoção de DNT

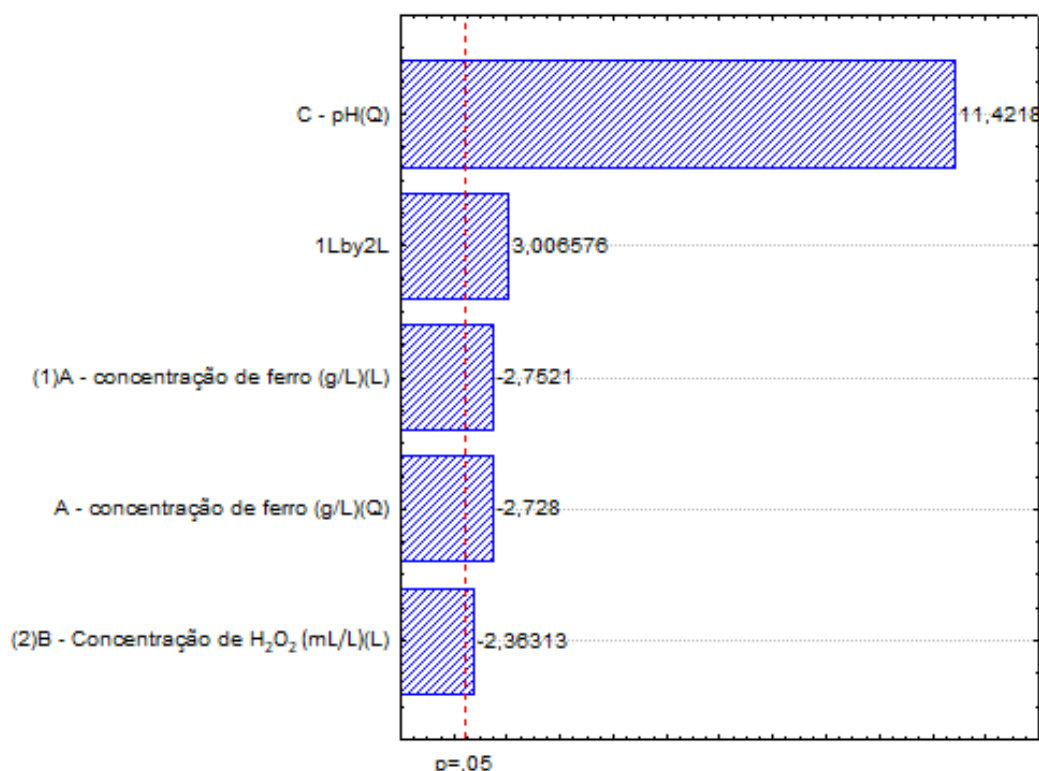
Fatores	Efeitos	Erro Padrão	t _{cal} (11)	Valor p	- 95 % de Conf.	+ 95% de Conf.
Média	87,7644	0,7208	121,7586	0,0000	86,1779	89,3509
(A) Concentração de Ferro (g/L) (L)	-5,0000	1,8167	-2,7521	0,0188	-8,9987	-1,0012
Concentração de Ferro (g/L) (Q)	-3,8466	1,4834	-2,5931	0,0249	-7,1116	-0,5817
(B) Concentração de H ₂ O ₂ (mM) (L)	-4,2933	1,8167	-2,3631	0,0376	-8,2920	-0,2945
Concentração de H ₂ O ₂ (mM) (Q)	-1,3466	1,4834	-0,9078	0,3834	-4,6116	1,9182
(C) pH (L)	-1,5733	2,5693	-0,6123	0,5527	-7,2284	4,0817
pH (Q)	22,3466	1,9623	11,3876	0,0000	18,0275	26,6658
1L by 2L	9,1866	2,9668	3,0965	0,0101	2,6567	15,7165
1L by 2Q	-1,1800	2,7251	-0,4330	0,6733	-7,1781	4,8181

Com o propósito de estudar o efeito das variáveis independentes, e suas interações, a tabela 8 foi realizada. Para que o efeito calculado possa ser considerado estatisticamente significativo, o valor de p, correspondente, deve ser menor do que o valor tabelado, ao nível de 95% de confiança. Observa-se nos resultados que as variáveis independentes, concentração de ferro e concentração de peróxido, foram significativas para o modelo linear, bem como a interação entre elas. Já para o modelo quadrático apenas as variáveis independentes, concentração de ferro e pH, foram consideradas significativas.

Os resultados do diagrama de pareto, figura 12, corroboram com os resultados obtidos na tabela 8. As barras horizontais indicam a magnitude de

cada efeito e a linha vertical corresponde a $p = 0,05$ e indica qual a intensidade do efeito para ser considerado estatisticamente significativo. Quando uma variável apresenta efeito positivo indica que o aumento de seu nível acarretará no aumento da % de remoção do DNT, enquanto valores negativos de efeito ocasionam no decréscimo da % de remoção.

Figura 12 - Diagrama de Pareto para a % de remoção de DNT na reação Fenton



A partir do diagrama é possível observar que concentração de ferro (L e Q), Concentração de peróxido (L), pH (Q) e a interação concentração de ferro (L) vs. concentração de H₂O₂ (L) foram significativos no intervalo de confiança de 95 %. Também é possível observar que a variável que apresentou a maior influência no sistema reacional foi o pH para o modelo quadrático. Verifica-se que a sua influência foi positiva, indicando que com o aumento do pH haverá uma elevação na % de remoção de DNT. As demais variáveis significativas obtiveram efeitos negativos, indicando que a sua diminuição levaria a uma elevação da remoção de DNT.

5.4.2 Coeficientes de regressão

Os resultados obtidos na matriz experimental do fatorial fracionário 3^{3-1} para a % de remoção do DNT, Tabela 7, foram submetidos à análise de regressão. A Tabela 9 representa os coeficientes de regressão dos fatores e suas interações.

Tabela 9 - Coeficientes de regressão para a % de remoção de DNT

Fatores	Coef. Regre.	Erro Padrão	t _{cal} (11)	Valor p	- 95 % de Conf.	+ 95% de Conf.
Média	99,7050	1,4717	67,7448	0,0000	96,4656	102,9444
(A) Concentração de ferro (g/L) (L)	-2,5000	0,9083	-2,7521	0,0188	-4,4994	-0,5006
Concentração de ferro (g/L) (Q)	4,0150	1,4717	2,7280	0,0196	0,7756	7,2544
(B) Concentração de H ₂ O ₂ (mM) (L)	-2,1467	0,9083	-2,3631	0,0376	-4,1460	-0,1473
(C) pH (Q)	-22,010	1,9270	-11,4219	0,0000	-26,251	-17,7687
1L by 2L	4,4250	1,4717	3,0066	0,0119	1,1856	7,6644

A equação do modelo estatístico (equação 3) é feita a partir da tabela dos coeficientes de regressão (Tabela 9), e apenas os coeficientes de regressão estatisticamente significativos compõem a equação do modelo.

Equação 3

$$\% \text{ Rem DNT} = 99,7050 - 2,5000 A + 4,0150 A^2 - 2,1467 B - 22,0100 C^2 + 4,4250 AB$$

Onde

A = concentração de ferro

B = Concentração de H₂O₂

C = pH

5.4.3 Análise de variância (ANOVA)

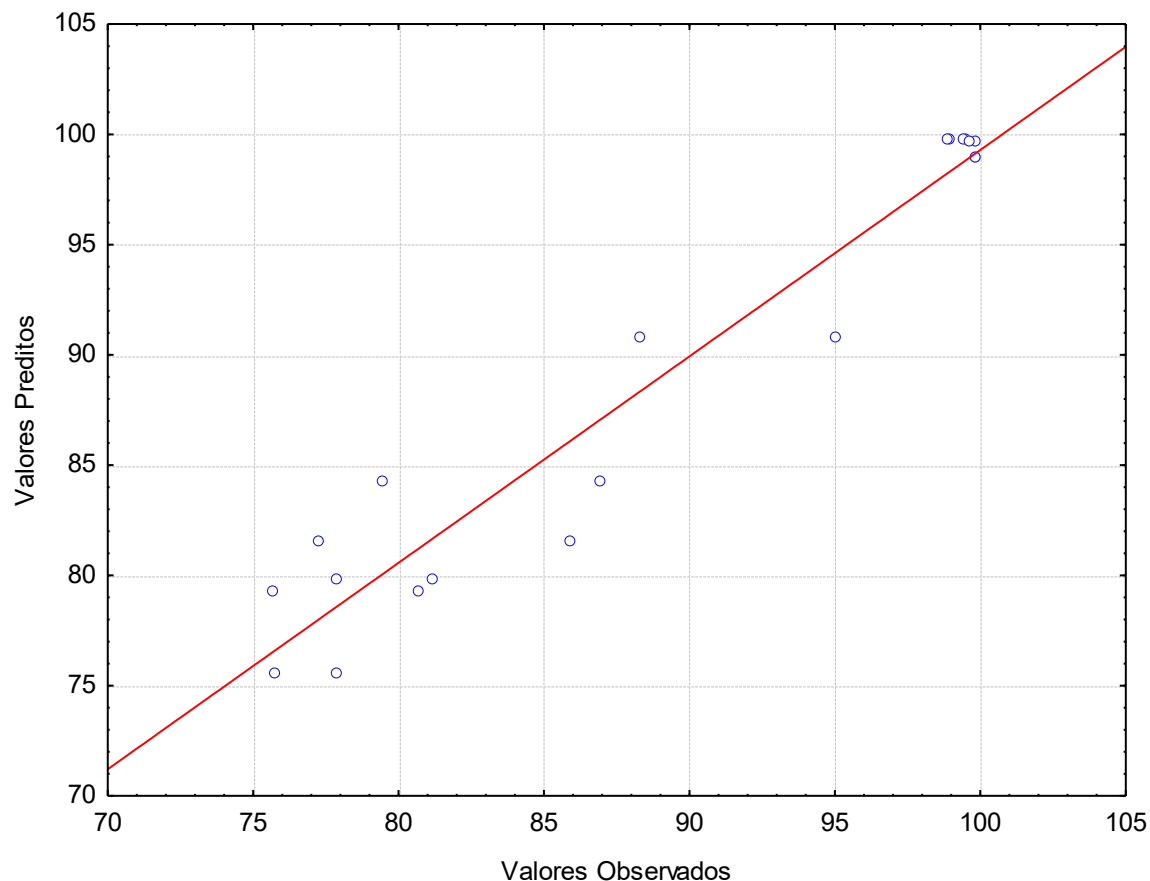
Após a construção do modelo quadrático, foi utilizada a análise de variância (ANOVA), Tabela 10, para a validação do mesmo. Para a construção do modelo foi levado em conta apenas as variáveis significativa a 95% de confiança, conforme a Equação 3.

Tabela 10 - Análise de Variância

Fatores	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	Fcal	P
Concentração de ferro (g/L) (L)	75,000	1	75,000	7,5740	0,0188
Concentração de ferro (g/L) (Q)	73,692	1	73,692	7,4420	0,0196
Concentração de H ₂ O ₂ (mM) (L)	55,298	1	55,298	5,5844	0,0376
pH (Q)	1291,840	1	1291,840	130,4592	0,0000
1L by 2L	89,511	1	89,511	9,0395	0,0119
Falta de ajuste	11,874	3	3,958	0,3997	0,7559
Erro puro	108,925	11	9,902		
Soma total	1889,885	19			

Todas as variáveis foram analisadas no intervalo de confiança de 95% conforme o teste-F. Observa-se na tabela que o F calculado (0,3997) para a falta de ajuste é menor que o p valor (0,7559) indicando que a falta de ajuste não é significativa, portanto o modelo quadrático construído está ajustado. O coeficiente de determinação ajustado obtido para o modelo foi 0,9132, e indica que 91,32% da variação da % de remoção de DNT pode ser explicado pelo modelo ajustado. O gráfico de valores observados versus valores preditos (Figura 13) foi utilizado para observar o ajuste do modelo. A partir dele é possível confirmar que o modelo possui um bom ajuste, uma vez que os valores encontram-se normalmente distribuídos em torno da reta. Observa-se ainda que o modelo não possui comportamento tendencioso pois há uma aleatorização da distribuição, indicando que os desvios positivos e negativos estão na mesma proporção.

Figura 13 - Valores observados vs. Preditos



5.4.4 Superfície de resposta

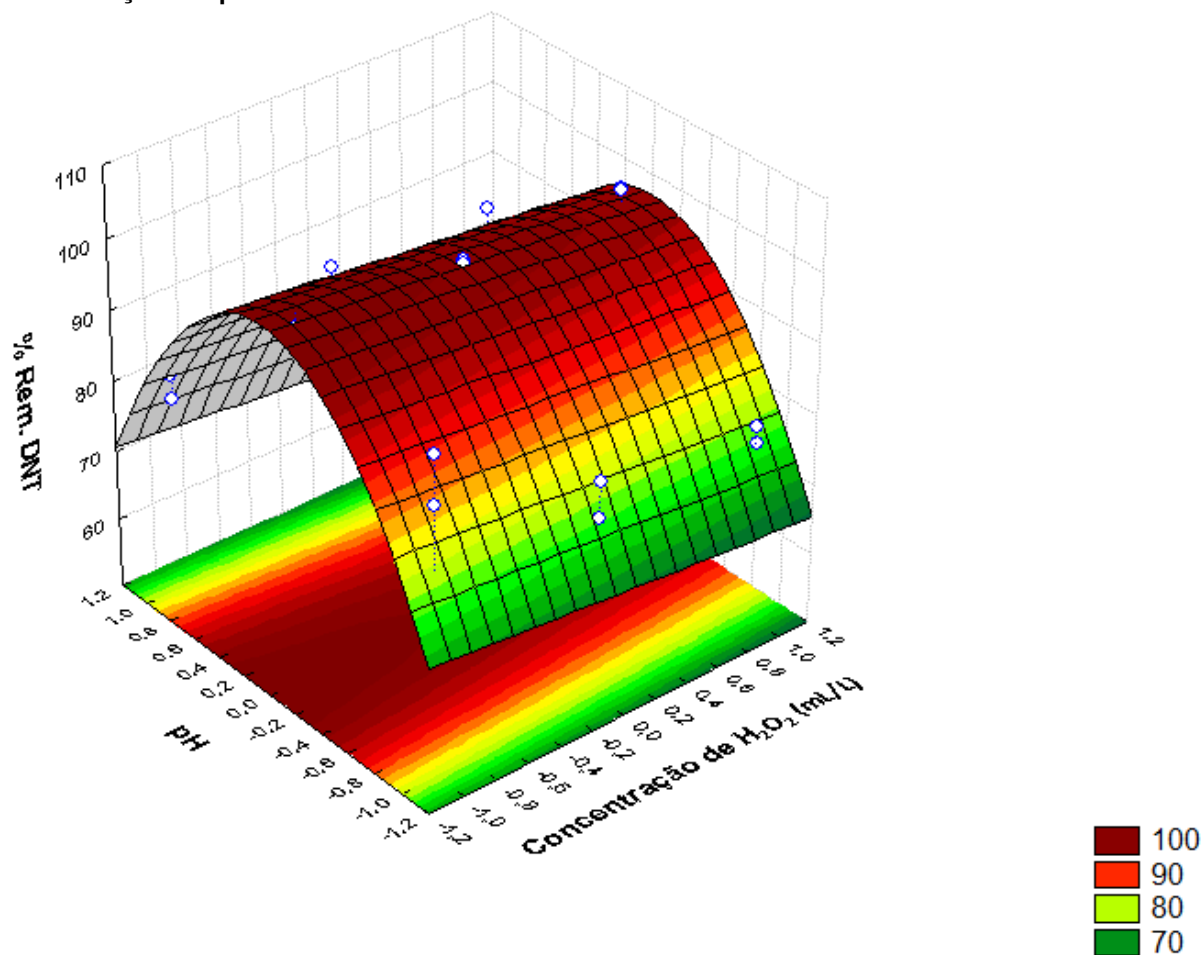
Os gráficos de superfície de resposta foram utilizados com a finalidade de otimizar o processo, definindo as condições adequadas de maximização, permitindo a visualização tridimensional das variáveis, duas a duas, sobre a % de remoção de DNT. Para a construção do gráfico de superfície de resposta foi utilizado os coeficientes de regressão, conforme a Tabela 9.

As Figuras 14, 15 e 16 representam o gráfico de superfície de resposta, respectivamente, utilizadas na determinação do ponto do ótimo operacional. As equações 4, 5 e 6, respectivamente, foram utilizadas na construção dos gráficos 14, 15 e 16. As variáveis independentes foram o pH, concentração de peróxido e concentração de ferro e como variável dependente a % de remoção de DNT.

É possível observar nas figuras 14 e 16 que o pH ótimo operacional está bem próximo ao nível intermediário, nível zero, que equivale ao pH 3, levando a uma resposta, % de remoção de DNT próxima de 100%. Com relação a concentração de ferro observada na figura 14, qualquer concentração de

peróxido poderia ser utilizada evidenciando que a concentração de peróxido não é significativa no modelo quadrático representado na figura 14.

Figura 14 - Superfície de resposta da % de remoção de DNT em função do pH e concentração de peróxido

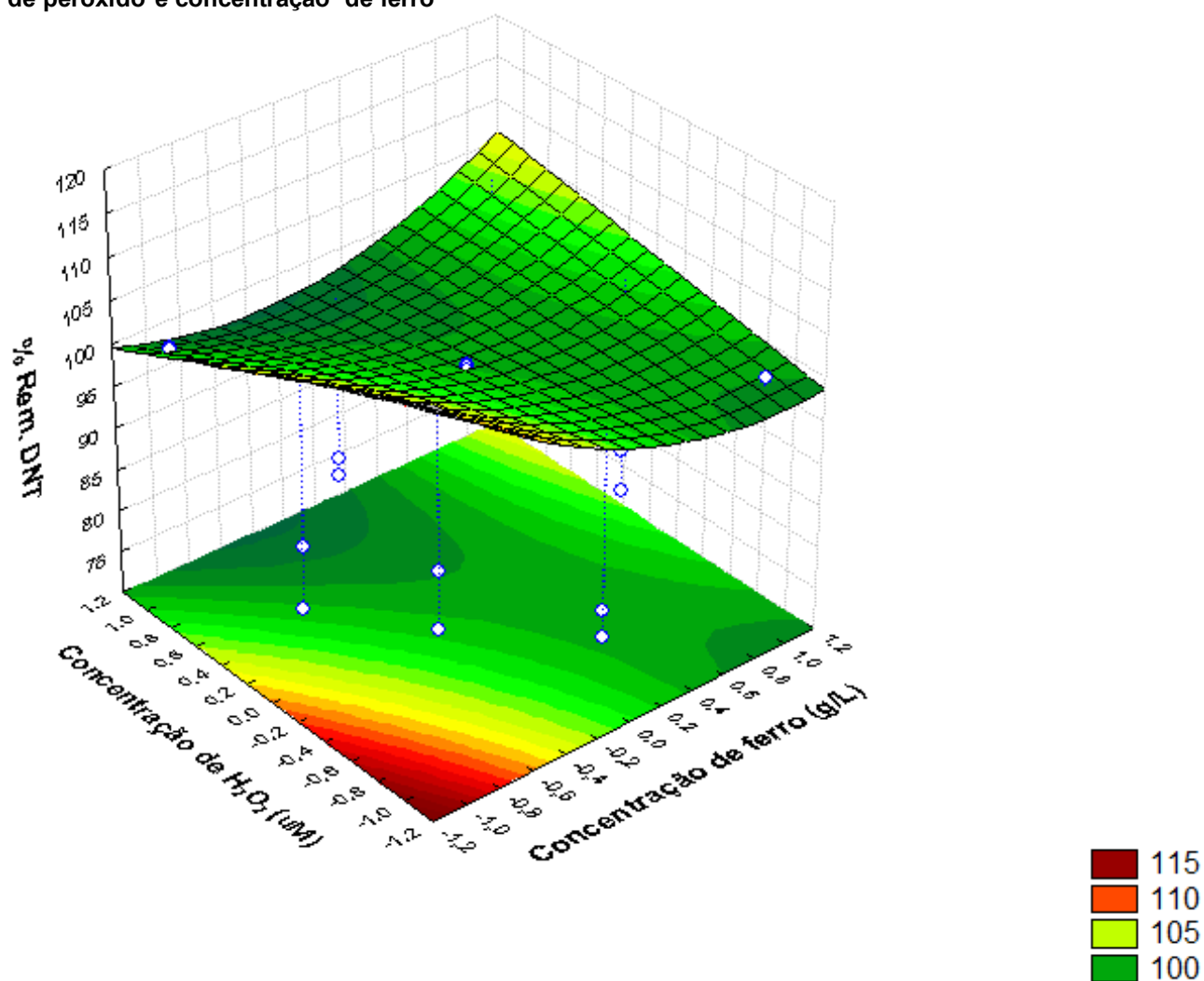


Equação 4

$$\% \text{ Rem. DNT} = 1,6198 [\text{H}_2\text{O}_2] + 0,3791 [\text{H}_2\text{O}_2]^2 - 0,7867 \text{ pH} - 22,3467 \text{ pH}^2 + 104,4816$$

Na figura 15 podemos observar um ponto de sela, ponto sobre uma superfície no qual a declividade é nula, neste caso, pode haver duas condições ótimas que são ambas as variáveis independentes no nível menor e a outra opção no nível maior.

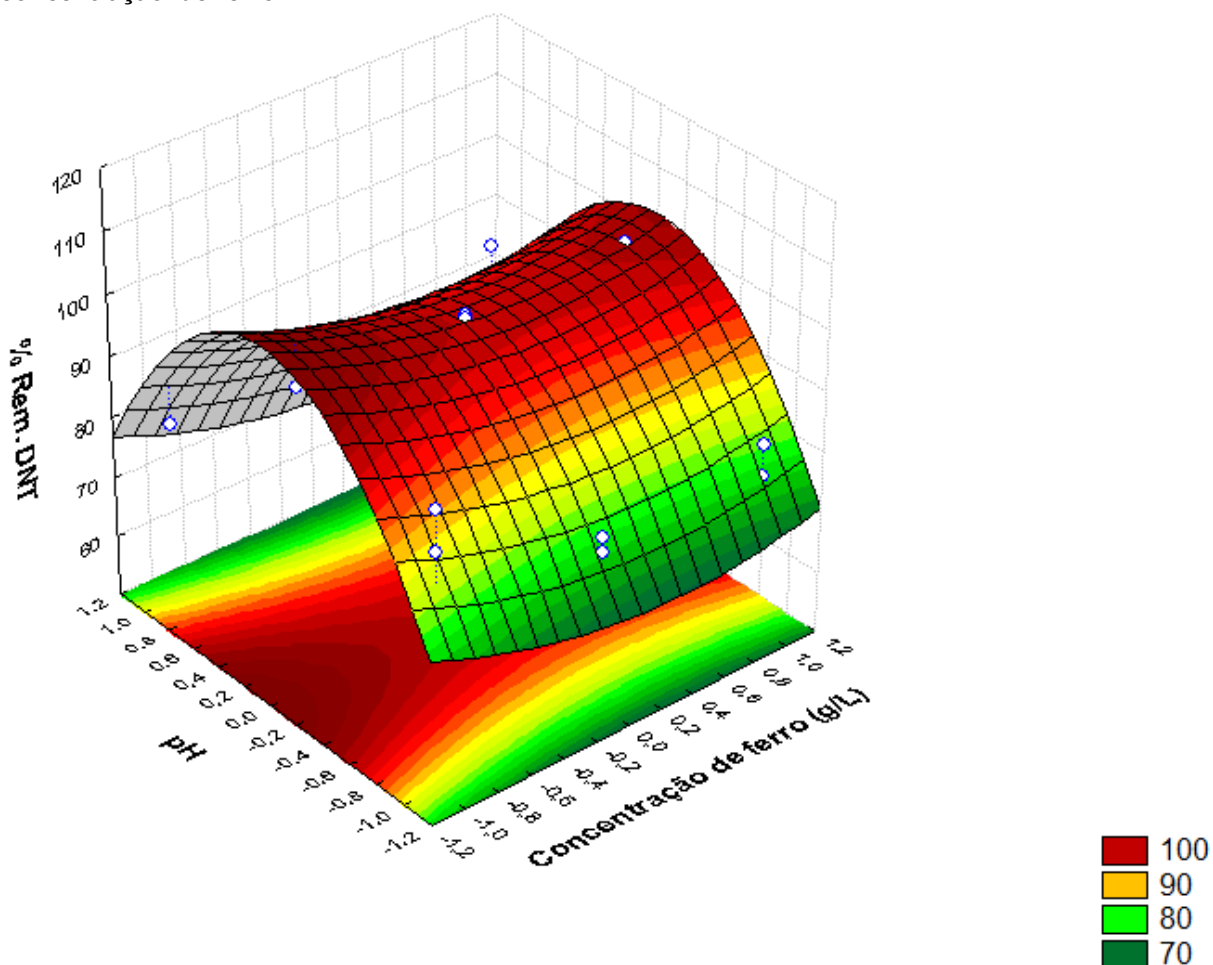
Figura 15 - Superfície de resposta da % de remoção de DNT em função da concentração de peróxido e concentração de ferro



Equação 5

$$\% \text{ Rem. DNT} = - 3,2867 [\text{Fe}] + 3,8467 [\text{Fe}]^2 - 2,1467 [\text{H}_2\text{O}_2] + 1,3467 [\text{H}_2\text{O}_2]^2 + 4,5933 [\text{Fe}][\text{H}_2\text{O}_2] + 1,18 [\text{Fe}][\text{H}_2\text{O}_2]^2 + 99,2$$

Figura 16 - Superfície de resposta da % de remoção de DNT em função do pH e concentração de ferro



Equação 6

$$\% \text{ Rem. DNT} = - 7,6792 [\text{Fe}] + 3,8467 [\text{Fe}]^2 - 0,7867 \text{ pH} - 22,3467 \text{ pH}^2 + 106,6741$$

5.4.5 Cálculo da condição ótima experimental

O ponto ótimo foi obtido a partir da Equação 3. A equação foi derivada parcialmente e em seguida igualada a zero, de acordo com cada uma das variáveis independentes, concentração de ferro, concentração de peróxido e pH.

O planejamento estabeleceu como ótimo experimental as seguintes condições: concentração de ferro 37,35 g/L, concentração de peróxido 4,06 mM e pH 3. Nas condições experimentais do planejamento a % de remoção de DNT máxima foi de 99,84 %. Na aplicação das condições ótimas definidas pôde-se observar uma % de remoção de DNT de 97,70%, existindo uma pequena diferença.

5.5 Cinética de reação

A velocidade com a qual as reações ocorrem podem ser descritas a partir da cinética da reação. Alguns fatores influenciam diretamente na taxa de velocidade dentre eles, a concentração do efluente e a presença de catalisador. Para este estudo, a concentração de catalisador foi mantida constante, por isso, considerou-se que a cinética de reação foi dependente apenas da taxa de degradação do efluente, como se o sistema reacional estivesse em estado estacionário em relação ao efluente. O método integral de análise foi aplicado para verificar a ordem de reação e a constante de velocidade, foram testados os modelos de ordem zero, pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem. É possível observar, na tabela 11, que o melhor ajuste dos dados foi obtido para o modelo de pseudo primeira ordem, com coeficiente de correlação de 0,9606 e constante de velocidade de $0,0569 \text{ min}^{-1}$.

Tabela 11 - Resultados para os dados cinéticos referente a Modelo de cinéticas

Modelo cinético	Ordem Zero	Pseudo Primeira Ordem	Pseudo Segunda Ordem
R ²	0,8892	0,9606	0,6101
K	0,6458 mg. L ⁻¹ .min ⁻¹	0,0569 min ⁻¹	0,0121 L. mg ⁻¹ .min ⁻¹

Os resultados obtidos corroboram com trabalhos encontrados na literatura. ALI; GAD-ALLAH; BADAWY, 2013; VAN et al., 2020 estudaram reações Fenton e encontraram para seus modelos cinéticos reações de pseudo primeira ordem.

5.6 Tratamento em condições otimizadas

Os parâmetros DQO e fenóis totais foram avaliados para o efluente antes e depois do tratamento com o intuito de se avaliar a eficiência do mesmo. Os resultados (Tabela 12) permitem avaliar e comparar os resultados obtidos com os limites determinados pela legislação brasileira e internacional.

De acordo com os resultados obtidos (Tabela 12), verificou-se que houve uma redução de 78,02% dos DNT's presentes no efluente com 30 minutos de Reação Fenton e após estender a reação para 60 min foi possível obter uma

redução de 97,70% dos DNT's. É relevante observar que nível de tratamento empregado foi capaz de enquadrar os principais parâmetros investigados (DNT e DQO) dentro dos limites das legislações nacionais e internacionais.

Tabela 12 - Parâmetros químicos da água vermelha antes e após o tratamento

Parâmetro	0 min	30 min	60 min	Legislação
DNT (mg.L ⁻¹)	420,01	92,32	9,659	1,1x10 ⁻⁴ ^a
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	382,22	82,52	11,16	225 ^b
Fenóis totais (mgL ⁻¹)	0,0* ± 0,05	0,1* ± 0,7	0,0* ± 0,5	0,5 ^b

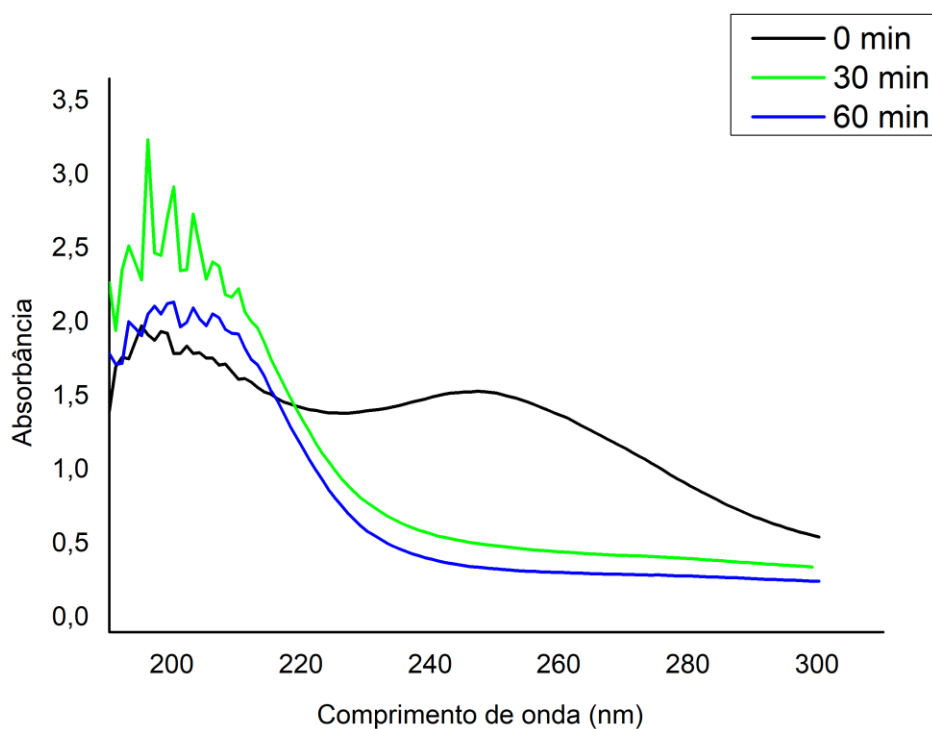
* Compostos fenólicos totais expressos como equivalentes de ácido gálico.

^a Recomendação da EPA para critério de qualidade de água ambiental (água para consumo).

^b De acordo com Resolução (CONAMA 430, 2011 e SEMA nº 001, 2007).

Através da Figura 17 é possível observar a redução da absorvância no comprimento de onda de 245 nm, característico do DNT. Em condições semelhantes, ZAREI et al., 2019, obteve remoção de 91% de DNT com 40 minutos de tratamento.

Figura 17 - Espectro do efluente bruto e tratado após 30 e 60 minutos



No efluente sem tratamento foi encontrado um valor de DQO equivalente a 382,22 mg. O₂. L⁻¹ e após o processo Fenton por 30 minutos foi obtido 78 % de redução. Ao prolongar o tempo reacional para 60 minutos houve uma redução de 97 %, esse resultado sugere uma alta taxa de mineralização da matéria orgânica presente no efluente, resultando em uma concentração final de 11,16 mg. O₂. L⁻¹, sendo portanto, o melhor tempo para redução da DQO.

Com relação a quantidade de Fenóis totais, o efluente bruto não possuía compostos fenólicos, no entanto após 30 minutos de reação foram obtidos valores de 0,1 mg. L⁻¹, mas ao final dos 60 minutos de reação a concentração de fenólicos totais tenderam a zero, portanto o processo Fenton se mostrou eficiente no tratamento de compostos com natureza fenólica.

5.7 ECOTOXICIDADE

A ecotoxicidade foi estudada para avaliar a eficiência do processo Fenton em relação à toxicidade do efluente em organismos vivos.

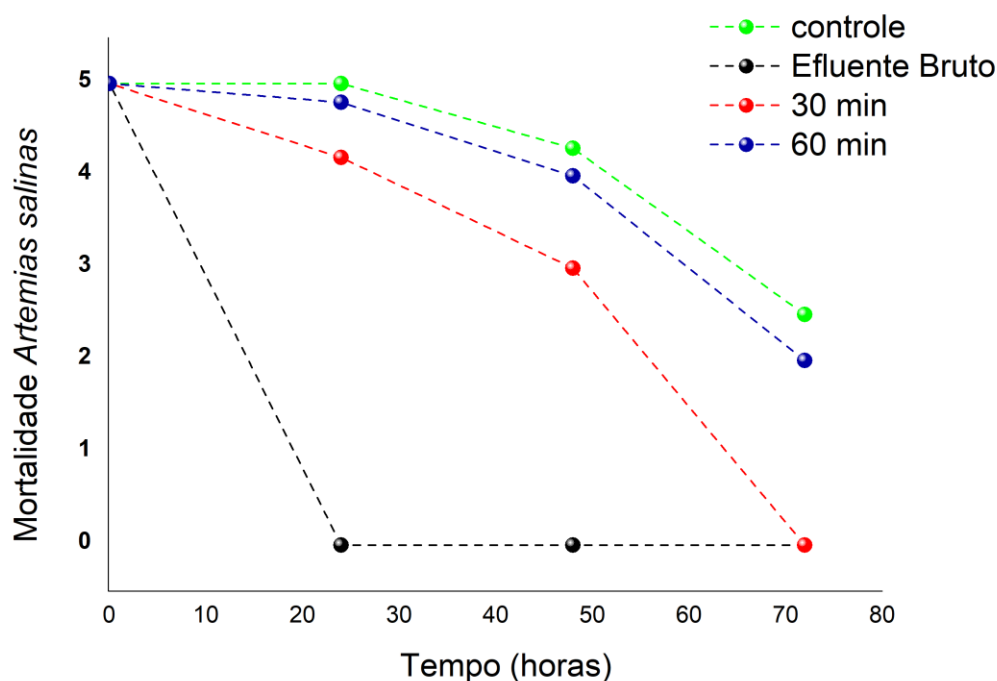
5.7.1 Microcrustaceo – *Artêmia salina*

O efluente bruto e tratado foi colocado em contato com as *artêmias salinas* por um período de 72 horas, os resultados obtidos no ensaio de ecotoxicidade estão apresentados no gráfico (Figura 18). Os microcrustáceos apresentaram alta sensibilidade ao efluente bruto, com mortalidade de 100% em apenas 24 horas de contato (0 min na Figura 18), evidenciando que o efluente é altamente tóxico.

Após 30 minutos do processo Fenton, a taxa de mortalidade foi de 16 % com 24 horas de contato, evidenciando que o tratamento reduziu a toxicidade do efluente inicial em 84%. No entanto, analisando-se os resultados no tempo preestabelecido como padrão do ensaio (72 horas), constatou-se mortalidade de 100%, sugerindo que o efluente ainda possui características tóxicas frente aos microcrustáceos. Para 60 minutos do processo, a mortalidade de apenas 4% foi

registrada com 24 horas de contato. No entanto, em 72 horas (tempo preestabelecido como padrão do ensaio), ocorreu a mortalidade de 60% dos organismos, esse comportamento também é observado para o grupo de controle e pode indicar que algum fator externo, como a temperatura, pode ter influenciado negativamente, uma vez que esse organismo apresenta alta sensibilidade.

Figura 18 - Representação gráfica da taxa de mortalidade de *artêmia salina* durante 72 horas de exposição ao efluente antes e depois do processo Fenton por 30 e 60 minutos

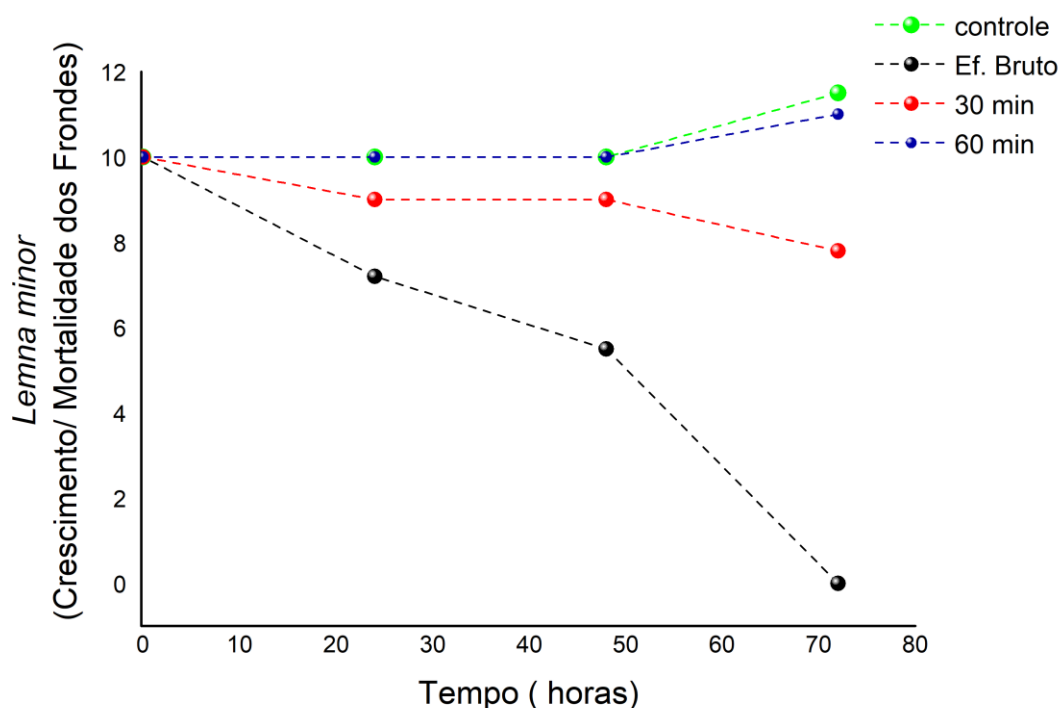


5.7.2 Plantas Aquáticas – *Lemna minor*

Para avaliar os efeitos tóxicos do efluente, água vermelha, sobre plantas aquáticas foi realizado um ensaio ecotoxicológico com *Lemna minor*. Portanto, o crescimento e a mortalidade das frondes foram acompanhados durante 72 horas. O mesmo procedimento foi realizado com um controle para avaliar se ocorreu ou não a inibição de crescimento devido ao contato com o efluente. Observou-se nos ensaios o aparecimento de sintomas cloróticos com 24 horas para o efluente sem tratamento, promovendo uma mortalidade de 28% das Lemnas (Figura 19). Para o efluente pelo processo Fenton por 30 minutos, foi

registrado o aparecimento dos sintomas cloróticos também com 24 horas de contato com as Lemnas, no entanto com uma mortalidade 18% menor quando comparada com o efluente bruto. Para a água vermelha tratada pelo através do processo Fenton por um período de 60 minutos, foi possível observar comportamento similar ao controle no intervalo de 0 a 72 horas, sugerindo ausência de toxicidade

Figura 19 - Representação gráfica da taxa de crescimento/mortalidade de *Lemna minor* durante 72 horas de exposição ao efluente antes e depois do processo Fenton por 30 e 60 minutos



6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O cavaco de ferro é um resíduo rico em ferro metálico e carbono grafite que possui uma vasta granulometria, sendo que de maneira geral, os resultados indicaram que pode ser utilizado como catalisador em processos oxidativos avançados do tipo fenton, sem necessidade do emprego de métodos mecânicos de moagem ou qualquer outro tipo de tratamento.

O planejamento experimental desenvolvido indica que a menor concentração de ferro (37,35 g/L) combinada com a menor concentração de peróxido (4,06 mM) e o maior nível de pH (3,0) favoreceram o processo Fenton na degradação dos compostos nitroaromáticos presentes no efluente, água vermelha, resultando numa degradação de 97,70% após 60 minutos de reação utilizando-se os parâmetros otimizados.

O processo Fenton mostrou-se eficiente na mineralização de 97% dos compostos orgânicos presentes no efluente. Durante o processo Fenton houve formação de espécies de caráter fenólicas que em seguida foram mineralizadas com o prolongamento do tratamento para 60 minutos.

Os ensaios de ecotoxicidade ressaltaram que tanto *artêmias* quanto *Lemnas* são extremamente sensíveis ao efluente bruto. Investigando-se o processo Fenton durante 60 min, foi possível comprovar a atenuação da toxicidade do efluente para *Lemnas*, mas não tão eficiente para *Artêmias*, sendo possível concluir que o tratamento é eficiente e reduz significativamente a toxicidade do efluente.

Portanto, conclui-se que o cavaco de ferro possui potencial para ser utilizado como material catalítico no processo Fenton com capacidade de degradar compostos nitroaromáticos presentes em efluentes da indústria de explosivos.

7 PROPOSTAS FUTURAS

Para dar continuidade a este trabalho sugere-se:

- Realizar estudos de adsorção;
- Estudar a eficiência de reutilização do cavaco de ferro no processo Fenton;
- Estudar e propor um mecanismo de degradação dos nitroaromaticos que compõem o efluente água vermelha.

8 REFERENCIAS

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, n. 1, p. 263–270, 2013.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA in: Standard Methods For Examination Of Water And Wastewater, 19th Ed., American Public Health Association: Washington D.C, 1995.

ARAÚJO, K. S. DE et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente & Água**, v. 11, p. 15, 2016.

ARAÚJO, F. V. F. Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (Fe₂O₃) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo. **Tese De Doutorado - Universidade Federal Do Rio De Janeiro**, p. 183, 2008.

BHANOT, P.; CELIN, S. M.; SREEKRISHNAN, T.R.; KALSI, A.; SAHAI, S.K.; SHARMA, P. Application of integrated treatment strategies for explosive industry wastewater—A critical review, **Journal of Water Process Engineering**, Volume 35, 2020, 101232, ISSN 2214-7144, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101232>.

BARRETO-RODRIGUES, M.; SILVA, F. T.; PAIVA, T. C. B. Characterization of wastewater from the Brazilian TNT industry, **Journal of Hazardous Materials**, Volume 164, Issue 1, 2009, Pages 385-388, ISSN 0304-3894, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.152>.

BOLTON, J. R. et al. Figures-of-Merit for the Technical Development and Application of Advanced Oxidation Processes. **Journal Of Advanced Oxidation Technologies**, v. 73, n. November, p. 627–637, 1995.

CHENG, R. et al. Removing pentachlorophenol from water using a nanoscale zero-valent iron/H₂O₂ system. **Chemosphere**, v. 141, p. 138–143, 2015.

DAN FU, YIHE ZHANG, JIWU SHANG. Removal of organic materials from TNT red water by Bamboo Charcoal adsorption, **Chemical Engineering Journal**, 193-194 (2012) 39–49.

FENTON, H. J. H. LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, v. 65, n. 0, p. 899–910, 1894.

GANESAN, R.; THANASEKARAN, K. Adsorption Characteristics of Steel Scrap used as Heterogeneous Catalyst in Fenton Process in Textile Dyeing Wastewater Treat Adsorption Characteristics of Steel Scrap used as Heterogeneous Catalyst in Fenton Process in Textile Dyeing Wastewater Trea. n. November, 2015.

GILPAVAS, E. et al. Degradación de Colorante Amarillo 12 de Aguas Residuales Industriales utilizando Hierro Cero Valente, Peróxido de Hidrógeno y Radiación Ultravioleta. **Información Tecnológica**, v. 27, n. 3, p. 23–34, 2016.

GRČIĆ, I. et al. Zero-valent iron (ZVI) Fenton oxidation of reactive dye wastewater under UV-C and solar irradiation. **Chemical Engineering Journal**, v. 195–196, p. 77–90, jul. 2012.

GH ESHAQ, SHAOBIN WANG, HONGQI SUN, MIKA SILLANPÄÄ. Core/shell FeVO₄@BiOCl heterojunction as a durable heterogeneous Fenton catalyst for the efficient sonophotocatalytic degradation of p-nitrophenol, **Separation and Purification Technology**, Volume 231, 2020, 115915, ISSN 1383-5866, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115915>.

GUZ, R.; MOURA, C.; CUNHA, M. A. A.; Rodrigues, M. B. Factorial design application in photocatalytic wastewater degradation from TNT industry—red water. **Environmental Science and Pollution Research**, [S. l.], v. 24, n. 7, p. 6055–6060, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6460-4>

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 13, n. 5–7, p. 361–377, jan. 1993.

HAMID REZA POURETEDAL, SAJJAD DAMIRI, MOHAMMAD ALIKHASTI & HOSSIEN MAHMOODI. Treatment of TNT red water by chemical-modified carbon adsorbent prepared from cheap raw materials of pine tree wood. **Journal Desalination and Water Treatment**, Volume 57, 2016 - Issue 45, 2016. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1119752>.

LI, X. et al. Bio-electro-Fenton processes for wastewater treatment: Advances

and prospects. **Chemical Engineering Journal**, v. 354, p. 492–506, 2018.

LUDWICHK, R., HELFERICH, O.K., KIST, C.P., LOPES, A.C., CAVASOTTO, T., SILVA, D.C., BARRETO-RODRIGUES, M., 2015. Characterization and photocatalytic treatability of red water from Brazilian TNT industry. **J. Hazard. Mater.** 293, 81–86. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.03.017>.

LUIZ F. R. CAVALOTTI, PATRICIO PERALTA-ZAMORA, MARCIO B. RODRIGUES E TERESA C. B. DE PAIVA. Degradação de espécies nitroaromáticas e remediação de efluentes da indústria de Explosivos, utilizando-se processos redutivos-oxidativos fundamentados no uso de Ferro metálico. **Quim. Nova**, Vol. 32, No. 6, 1504-1508, 2009.

MIKLOS, D. B. et al. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118–131, 2018.

MIRZAEI, A. et al. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogenous Fenton-type processes – A review. **Chemosphere**, v. 174, p. 665–688, 2017.

MORAVIA, W. G.; LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S. Avaliação de processo oxidativo avançado pelo reagente de Fenton em condições otimizadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário com ênfase em parâmetros coletivos e caracterização do lodo gerado. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1370–1377, 2011.

NBR 7217, A. **Agregados - Determinação da composição granulométrica ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro, 1987.**

NBR NM 27, A. **Agregados - Redução da amostra de campo para ensaios de laboratório ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro, 2001.**

NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007.

RIBEIRO, A. R. et al. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive

2013/39/EU. **Environment International**, v. 75, p. 33–51, 2015.

SHAIBANI, M. E.; GHAMBARI, M. Characterization and comparison of gray cast iron powder produced by target jet milling and high energy ball milling of machining scraps. **Powder Technology**, v. 212, n. 1, p. 278–283, set. 2011.

SOON, A. N.; HAMEED, B. H. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. **Desalination**, v. 269, n. 1–3, p. 1–16, 2011.

SPAIN, J. C. **Biodegradation of nitroaromatic compounds and explosives**. Boca Raton: Lewis Publishers, 1994. 451 p.

TORKAR, M.; LAMUT, M.; MILLAKU, A. RECYCLING OF STEEL CHIPS. **Materials and technology**, v. 44, n. 5, p. 289–292, 2010.

VAN, H. T. et al. Heterogeneous Fenton oxidation of paracetamol in aqueous solution using iron slag as a catalyst: Degradation mechanisms and kinetics: Iron slag-based heterogeneous Fenton degradation of paracetamol. **Environmental Technology and Innovation**, v. 18, 2020.

ZAREI, A. R. et al. Application of response surface methodology to optimize degradation of TNT using nano Fe₀-assisted fenton process. **Environmental Progress and Sustainable Energy**, v. 38, n. 2, p. 477–482, 2019.

Wan, D., Li, W., Wang, G., Lu, L., Wei, X. Degradation of p-Nitrophenol using magnetic Fe₀/Fe₃O₄/Coke composite as a heterogeneous Fenton-like catalyst, **Science of The Total Environment**, V. 574, 1326-1334, 2017.

XIONG LI, CHANG LI, GUANYU GAO, BOSHENG LV, LUSHENG XU, YIN LU, GUOLIANG ZHANG, In-situ self-assembly of robust Fe (III)-carboxyl functionalized polyacrylonitrile polymeric bead catalyst for efficient photo-Fenton oxidation of p-nitrophenol, **Science of The Total Environment**, Volume 702, 2020, 134910, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134910>.

V. INNOCENZI, M. PRISCIANDARO, M. CENTOFANTI, F. VEGLIÒ, Comparison of performances of hydrodynamic cavitation in combined treatments based on hybrid induced advanced Fenton process for degradation of azo-dyes,

Journal of **Environmental Chemical Engineering**, Volume 7, Issue 3, 2019, 103171, ISSN 2213-3437, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103171>.

YASIR AL-ANI, VILIAN LI, Degradation of c.i. reactive blue 19 using combined iron scrap process and coagulation/flocculation by a novel Al(OH)₃-polyacrylamide hybrid polymer, **Journal of the Taiwan institute of chemical engineers**, volume 43, 2012,942-947, issn 1876-1070, <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2012.07.005>.

ZHAOKUN XIONG, BO LAI, YUE YUAN, JINYAN CAO, PING YANG, YUEXI ZHOU, 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, 2016, p 137-145, issn 1385-8947, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.052>.

HUU TAP VAN, LAN HUONG NGUYEN, CHU-CHING LIN, X.C. NGUYEN, Heterogeneous Fenton oxidation of paracetamol in aqueous solution using iron slag as a catalyst: Degradation mechanisms and kinetics, **Environmental Technology & Innovation**, Volume 18, 2020, ISSN 2352-1864, <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100670>.

Instituto Brasileiro de Siderurgia-<http://fgv.br/cpdoc/acervo/dicionarios/verbete-tematico/instituto-brasileiro-de-siderurgia-ibs>. (acessado em 17/06/2020)

Instituto Brasileiro de Mineração – IBRAM
http://portaldaminerao.com.br/ibram/wpcontent/uploads/2018/07/Diagrama%20C3%A7%C3%A3o%20Relat%C3%B3rioAnual_vers%C3%A3oweb.pdf (acessado em 18/06/2020)