



**SHIRLEY HELLEN VALERIO**

**FOTOCATALISADOR MAGNÉTICO OBTIDO A PARTIR DE  
RESÍDUOS INDUSTRIAIS PARA DEGRADAÇÃO DE  
CONTAMINANTES ORGÂNICOS**

**LAVRAS - MG**

**2022**

**SHIRLEY HELLEN VALERIO**

**FOTOCATALISADOR MAGNÉTICO OBTIDO A PARTIR DE RESÍDUOS  
INDUSTRIAIS PARA DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração Química/Bioquímica, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Fabiano Magalhães

Orientador

Profa. Dra. Maria Lucia Bianchi

Coorientadora

**LAVRAS – MG**

**2022**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca  
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Valerio, Shirley Hellen.

Fotocatalisador magnético obtido a partir de resíduos industriais para degradação de contaminantes orgânicos / Shirley Hellen Valerio. - 2022.

70 p. : il.

Orientador(a): Fabiano Magalhães.

Coorientador(a): Maria Lucia Bianchi.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2022.

Bibliografia.

1. Fotocatalisador Magnético. 2. Pó de Aciaria Elétrica. 3. Preto Remazol. I. Magalhães, Fabiano. II. Bianchi, Maria Lucia. III. Título.

**SHIRLEY HELLEN VALERIO**

**FOTOCATALISADOR MAGNÉTICO OBTIDO A PARTIR DE RESÍDUOS  
INDUSTRIAIS PARA DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS**

**MAGNETIC PHOTOCATALYST PREPARED FROM INDUSTRIAL WASTE FOR  
ORGANIC CONTAMINANT DEGRADATION**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração Química/Bioquímica, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 25 de fevereiro de 2022.

Dr. Iara do Rosário Guimarães Carvalho - UFLA

Dr. Viviane Vasques Guillarduci IF - SUDESTE

Prof. Dr. Fabiano Magalhães

(Orientador)

**LAVRAS - MG**

**2022**

*À Jesus Cristo e à Virgem Maria pelo cuidado.*

*Aos meus pais, Aparecida e Sirlei, e meu irmão, Shilton por todo  
apoio, carinho e amor.*

*Dedico.*

## **AGRADECIMENTOS**

À Santíssima Trindade e à Virgem Maria, por terem sido protagonistas e a razão de tudo!

À Universidade Federal de Lavras (UFLA), especialmente ao Departamento de Química (DQI), pela oportunidade, acolhimento e aprendizado.

À Central de Análises e Prospecção Química da Universidade Federal de Lavras, e a Finep, Fapemig, CNPq e Capes pelo fornecimento dos equipamentos e suporte técnico para experimentos envolvendo análises térmicas.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, pela concessão da bolsa de mestrado.

À minha família que sempre se mostrou a postos com incentivo, paciência e amor depositados em mim.

À Stefany e ao Pedro, pela paciência, carinho, boa vontade e generosidade, por terem se dedicado tanto em me ajudar nos momentos mais difíceis, compartilhando conhecimento e momentos agradáveis de convívio. Não há palavras suficientes que eu possa usar para agradecer-lhes!

Aos professores Fabiano Magalhães e Maria Lucia Bianchi pela orientação e que acompanharam de perto minha luta e não mediram esforços em me ajudar.

*"Provai e vede como o Senhor é bom, feliz o homem que se refugia junto dele."*

*Salmo 33*

## RESUMO

Neste trabalho, foi sintetizado um fotocatalisador magnético utilizando os resíduos industriais, pó de aciaria elétrica (PAE), resíduo da decapagem ácida (RDA) e alcatrão (AC), que são ricos em ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e matéria orgânica, respectivamente. A eficiência do fotocatalisador obtido (PAE/C/Fe) foi investigada para degradar o contaminante orgânico modelo Preto Remazol (PR). Foram investigados os seguintes parâmetros: massa de fotocatalisador (75, 150 e 300 mg), potência da lâmpada UV-C (15, 36 e 51W), tipo de radiação (UV e solar) e área de incidência da radiação (44 e 133 cm<sup>2</sup>). Resultados das análises de Difração por Raios – X mostraram que as principais fases presentes no PAE são ZnO e MgO, e no fotocatalisador PAE/C/Fe são ZnO, MgO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e carvão amorfo. Os resultados obtidos por análise termogravimétrica, mostraram que o fotocatalisador possui cerca de 23% de PAE e que o teste de lixiviação do PAE resultou na separação de uma fração magnética, rica em carvão e ferro e outra não magnética, rica em PAE. As imagens de MEV e mapeamento indicaram que o fotocatalisador magnético possui morfologia distinta do PAE, com a presença de partículas de maior dimensão, que indicam a presença de carvão contendo zinco e ferro em sua superfície. Os resultados das reações fotocatalíticas mostram que a eficiência do PAE/C/Fe para descolorir o corante PR (81%) é muito semelhante à obtida para o PAE puro (73%). Entre as diferentes condições experimentais utilizadas para realizar as reações, os melhores resultados foram obtidos quando se utilizou: lâmpada de potência de 51W, área de incidência de 133 cm<sup>2</sup> e 300 mg de fotocatalisador, mostrando que a definição dessas condições é de extrema importância. De acordo com a cinética de sedimentação, notou-se redução na turbidez de 81 e 62% para PAE/C/Fe e PAE, respectivamente, mostrando que as propriedades magnéticas do fotocatalisador favoreceu sua separação do meio aquoso na presença de campo magnético. As reações realizadas com as frações magnética e não magnética, evidenciou que houve baixa eficiência fotocatalítica da FM (10%) devido à lixiviação de PAE do fotocatalisador e boa atividade fotocatalítica da FNM, indicando a presença majoritária de PAE em sua composição. Diante do exposto, pode-se dizer que a obtenção do fotocatalisador magnético PAE/C/Fe foi bem sucedida, porém é necessário realizar adequações no processo para melhorar a fixação do PAE no suporte C/Fe.

**Palavras- Chave:** Fotocatalisador Magnético. Pó de Aciaria Elétrica. Preto Remazol.



## ABSTRACT

In this study, a magnetic photocatalyst was obtained using the following industrial wastes: electric arc furnace dust (PAE), waste pickling acid and tar, which are rich in ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and organic matter, respectively. Efficiency of the obtained photocatalyst (PAE/C/Fe) was investigated to degrade Remazol Black dye (PR). The following parameters were investigated: catalyst mass (75, 150 and 300 mg), lamp power (15, 36 and 51W), radiation type (UV and solar) and radiation incidence area (44 and 133 cm<sup>2</sup>). X-Ray Diffraction analysis showed that the main phases present in PAE are ZnO and MgO. As for PAE/C/Fe, ZnO, MgO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and amorphous carbon were found. The results obtained by thermogravimetric analysis showed that the photocatalyst has about 23% of PAE. Results of leaching experiments of PAE resulted in the separation of the magnetic fraction rich in coal and iron and a non-magnetic fraction rich in PAE. The SEM images and mapping indicated that the magnetic photocatalyst has a distinct morphology from PAE, with larger particles, which indicate the presence of coal containing zinc and iron on its surface. Results of photocatalytic reactions showed that the efficiencies of PAE/C/Fe (81%) and PAE (73%) regarding Remazol Black dye discoloration are similar. The best results obtained for the photocatalytic reactions were under the following conditions: 51W of UV lamp power, 133 cm<sup>2</sup> of radiation incidence area and 300 mg of photocatalyst, which showed the importance of choosing these conditions. Sedimentation kinetics showed a reduction in turbidity of 81 and 62% for PAE/C/Fe and PAE, respectively, showing that the photocatalyst magnetic properties favor the separation from the aqueous medium when a magnetic field is used. The reactions performed with the magnetic and non-magnetic fractions showed that there was low photocatalytic efficiency of FM (10%) due to leaching of PAE from the photocatalyst and good photocatalytic activity of FNM, indicating the majority presence of PAE in its composition. Therefore, it can be concluded that the obtention of the PAE/C/Fe photocatalyst was successful, with further need of adjustments in the process aiming at improving the fixation of the PAE on the C/Fe support.

**Keywords:** Magnetic Photocatalyst. Electric Arc Furnace Dust. Black Remazol dye.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Classificação dos resíduos de acordo com a NBR 10004 .....	18
<b>Figura 2</b> - Diagrama esquemático da classificação dos resíduos sólidos industriais.....	19
<b>Figura 3</b> - Pó de Aciaria Elétrica.....	21
<b>Figura 4</b> - Principais componentes de um forno elétrico a arco (FEA) .....	23
<b>Figura 5</b> - Processo de formação do alcatrão.....	25
<b>Figura 6</b> - Planta de recuperação do ácido clorídrico da decapagem ácida .....	27
<b>Figura 7</b> - Estrutura do corante Preto Remazol.....	29
<b>Figura 8</b> - Esquema representativo da excitação eletrônica em um semicondutor pelo processo fotocatalítico .....	34
<b>Figura 9</b> - Difractogramas obtidos para os materiais: a) RDA e b) C/Fe (C - Carbono amorfo; M - magnetita $Fe_3O_4$ e H - hematita $Fe_2O_3$ ) .....	39
<b>Figura 10</b> - Difractogramas obtidos para os materiais: a) PAE, b) PAE/C/Fe, c) FM e d) FNM (Mg: MgO JCPDF 1-1235 e 27-756; Zn: ZnO JCPDF 3-888; M: $Fe_3O_4$ JCPDF 1-1111 e $ZnFe_2O_4$ JCPDF 2-1043; C: carvão) .....	40
<b>Figura 11</b> - Curvas TG e DTG obtidas para os diferentes materiais em atmosfera oxidante ( $100\text{ mL min}^{-1}$ ) com rampa de aquecimento igual a $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .....	42
<b>Figura 12</b> - Imagens de MEV e mapeamento obtidas para as amostras RDA e C/Fe .....	44
<b>Figura 13</b> - Imagens de MEV e mapeamento obtidas para as amostras PAE, PAE/C/Fe, FM e FNM .....	46
<b>Figura 14</b> - Espectro Infravermelho para todas as amostras estudadas .....	48
<b>Figura 15</b> - Espectro na região do visível do corante PR ( $40\text{mgL}^{-1}$ ) .....	49
<b>Figura 16</b> - Curva Analítica do corante Preto Remazol.....	50
<b>Figura 17</b> - Cinética de adsorção do PR durante 90 minutos .....	51

<b>Figura 18</b> - Fotocatalisador magnético sintetizado: A) Material na presença de um ímã apresentando propriedade magnética e B) Processo de descoloração do corante PR. (150mg de PAE/C/Fe, 51W e 133 cm <sup>2</sup> ) .....	52
<b>Figura 19</b> - A) Reações fotocatalíticas para descoloração do corante PR utilizando PAE/C/Fe, PAE e C/Fe. B) Constantes de velocidade <i>k</i> e porcentagem de remoção .....	53
<b>Figura 20</b> - Reações de fotodegradação em diferentes intensidades de radiação e constantes de velocidade <i>k</i> e porcentagem de descoloração .....	54
<b>Figura 21</b> – Reações fotocatalíticas realizadas em reatores com diferentes áreas de incidência (A1 e A2) da radiação UV e valores de <i>k</i> e porcentagem de descoloração em função de A1 e A2 .....	56
<b>Figura 22</b> - Reações fotocatalíticas realizadas em reatores com diferentes massas de fotocatalisador (75mg, 150mg e 300mg) e valores de <i>k</i> e porcentagem de descoloração em função das diferentes massas .....	58
<b>Figura 23</b> - Turbidez em função do tempo de separação das amostras PAE, C/Fe e PAE/C/Fe na presença de campo magnético .....	59
<b>Figura 24</b> - A) Reações fotocatalíticas realizadas com as frações magnética (FM) e não magnética (FNM) do fotocatalisador PAE/C/Fe e B) Valores de <i>k</i> e porcentagens de descoloração do PR .....	60

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Características gerais do corante Preto Remazol.....	29
<b>Tabela 2</b> - Porcentagem de carbono e resíduo calculados a partir das curvas termogravimétricas das amostras RDA, PAE, FNM, FM C/Fe e PAE/C/Fe.....	44
<b>Tabela 3</b> - Análise química qualitativa obtida por EDS para as amostras RDA, C/Fe, PAE, PAE/Fe/C, FN e FNM .....	47

## LISTA DE SIGLAS

AC	Alcatrão
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
C/Fe	Compósito Magnético
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DRX	Difração de Raios-X
FEA	Forno elétrico a arco
IABr	Instituto Aço Brasil
IBAMA	Instituto Bras. do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
MEV/EDS	Microscopia Eletrônica de Varredura/Espectroscopia de Energia Dispersiva
NBR	Norma Brasileira
PAE	Pó de aciaria elétrica
PAE/C/Fe	Fotocatalisador Magnético
POA's	Processos oxidativos avançados
PR	Preto Remazol
RDA	Resíduo da Decapagem Ácida
TGA	Análise Termogravimétrica
UFLA	Universidade Federal de Lavras
WSA	World Steel Association

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	15
2	OBJETIVOS .....	16
2.1	Objetivo Geral .....	16
2.2	Objetivos Específicos .....	16
3	REFERENCIAL TEÓRICO .....	17
3.1	RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS .....	17
3.2	PÓ DE ACIARIA ELÉTRICA .....	21
3.2.1	Produção do PAE e o parque siderúrgico .....	21
3.2.2	Características e Constituição do PAE .....	24
3.3	ALCATRÃO .....	25
3.4	RESÍDUO DA DECAPAGEM ÁCIDA .....	26
3.5	EFLUENTES INDUSTRIAIS .....	28
3.5.1	A Indústria Têxtil .....	28
3.5.2	Corantes Têxteis .....	28
3.5.3	Preto Remazol .....	29
3.6	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS .....	30
3.6.1	Fotocatálise .....	32
3.6.2	Fotocatalisadores Magnéticos .....	35
4	METODOLOGIA .....	36
4.1	Síntese do Compósito Magnético C/Fe .....	36
4.2	Síntese do Fotocatalisador Magnético PAE/C/Fe .....	37
4.3	Caracterização .....	37
4.4	Cinética de Adsorção do Preto Remazol .....	37
4.5	Testes Fotocatalíticos .....	38
4.6	Testes de Lixiviação - Separação das frações magnética (FM) e não magnética (FNM).....	38
4.7	Cinética de Sedimentação .....	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
5.1	Caracterização .....	39
5.1.1	Difração de Raios – X (DRX) .....	39
5.1.2	Análise Termogravimétrica (TG) .....	42

5.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) .....	44
5.1.4	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier .....	48
5.2	Espectro na região do visível do Preto Remazol .....	49
5.3	Curva Analítica do corante Preto Remazol .....	50
5.4	Cinética de Adsorção do Preto Remazol .....	50
5.5	Testes Fotocatalíticos .....	51
5.5.1	Reações realizadas com PAE, PAE/C/Fe, C/Fe e fotólise do PR .....	52
5.5.2	Reações Realizadas com Diferentes Intensidades de Radiação UV.....	53
5.5.3	Reações Realizadas em Reatores com Diferentes Áreas de Incidência.....	56
5.5.4	Reações Realizadas Utilizando Diferentes Massas de Fotocatalisador.....	57
5.6	Cinética de Sedimentação.....	58
5.7	Reações realizadas com as Frações Magnética e Não Magnética do Fotocatalisador PAE/C/Fe .....	60
6	CONCLUSÃO.....	61
	REFERÊNCIAS .....	62

## 1 INTRODUÇÃO

A Revolução Industrial trouxe consigo novos patamares de produção garantindo muitos benefícios ao homem. Entretanto, esse evento histórico proporcionou também consequências negativas, como a poluição ambiental. O lançamento de resíduos no meio ambiente provenientes de quaisquer fontes, sejam elas municipais, de instalações industriais ou agrícolas, contribui significativamente para a contaminação dos solos, águas e atmosfera trazendo consequências catastróficas para todo o ecossistema (SKENDEROVIC; KALAC; BECIROVIC, 2015; LEOPOLDINO, 2019).

O setor industrial se destaca devido ao fato de o mesmo gerar resíduos em grandes quantidades visto que, na maioria das vezes, estes resíduos são perigosos (ABNT, 2004; ZHAO et. al, 2021). A indústria siderúrgica recebe atenção especial quanto ao seu grau de contaminação ambiental. Anualmente, este setor gera milhões de toneladas de resíduos, o que merece investimento em relação ao tratamento dos mesmos, de maneira a diminuir os impactos ambientais causados por elas (SILVA, et al., 2015; INSTITUTO AÇO BRASIL - IABr, 2022b).

Três resíduos provenientes da indústria siderúrgica são o pó de aciaria elétrica (PAE), o resíduo da decapagem ácida (RDA) e o alcatrão (AC). Cada um deles é gerado em uma etapa do processo produtivo industrial e de maneira geral, oferecem riscos tanto à saúde humana quanto ao meio ambiente devido à sua acumulação e não correta destinação final (IABr, 2022b).

Uma maneira de destinar os resíduos industriais de modo que sejam menos prejudiciais é agregando valor aos mesmos através da síntese de fotocatalisadores magnéticos. A fotocatalise baseia-se nos processos oxidativos avançados (POA's), onde há a geração de radicais hidroxila a partir da ativação de um semicondutor por uma fonte de radiação UV ou solar, a fim de degradar a matéria orgânica contaminante. É interessante que os fotocatalisadores sejam magnéticos, pois, tais propriedades de magnetismo viabilizam a reutilização deste material visto que podem ser separados do meio reacional de maneira simples, com o auxílio de um ímã, contribuindo de forma concomitante nas questões ambiental e econômica (ORTIZ et al., 2019).

Desta forma, o presente trabalho consistiu em realizar a síntese de um fotocatalisador magnético utilizando pó de aciaria elétrica, resíduo da decapagem ácida e alcatrão para a degradação do corante Preto Remazol como molécula orgânica modelo.



## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Preparar um fotocatalisador magnético a partir de pó de aciaria elétrica (PAE), alcatrão (AC) e resíduo da decapagem ácida (RDA), caracterizar o material obtido e avaliar a sua eficiência na degradação do composto orgânico modelo Preto Remazol presente em meio aquoso.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Preparar um fotocatalisador (PAE/C/Fe) suportando o PAE em compósito magnético carvão/óxido de ferro (C/Fe), utilizando como matéria-prima alcatrão e resíduo da decapagem ácida, como precursores do carvão e ferro, respectivamente.
- Caracterizar o fotocatalisador magnético obtido por difração de raios – X (DRX), análise termogravimétrica (TG), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia na região do infravermelho.
- Avaliar a eficiência fotocatalítica de PAE/C/Fe em reações de fotodegradação do contaminante modelo, Preto Remazol (corante têxtil), variando as condições experimentais como a fonte de radiação, massa, área de incidência e diferentes frações.

### **3 REFERENCIAL TEÓRICO**

#### **3.1 RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS**

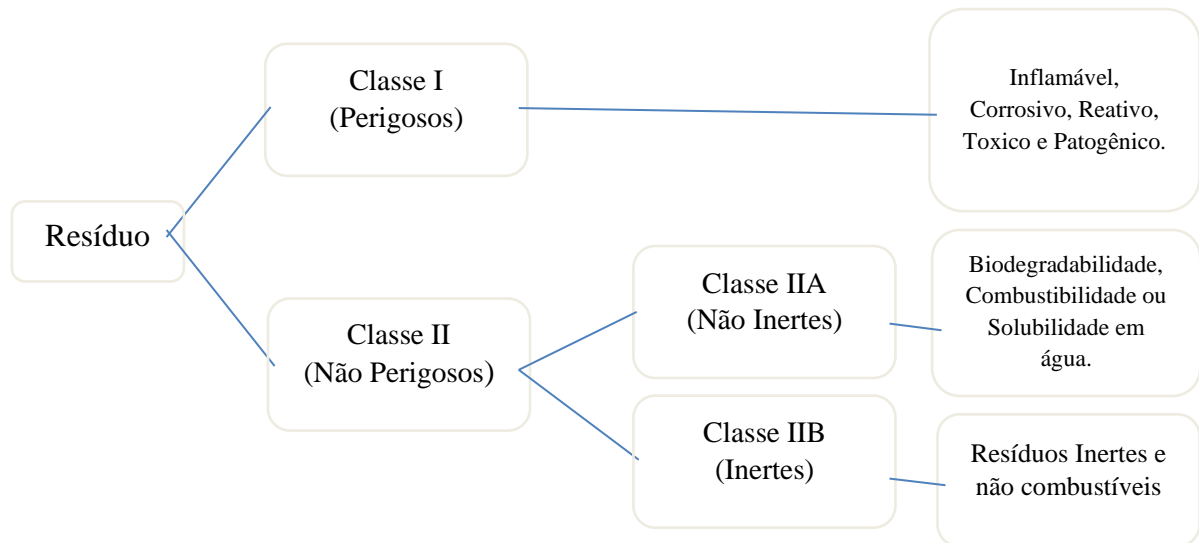
De acordo com as recomendações da NBR 10004 (ABNT, 2004), define-se resíduos:

“[...] nos estados sólido e semissólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.”

Os resíduos sólidos podem ser classificados levando-se em conta suas propriedades, na qual a mais recorrente é a sua periculosidade, ou seja, a característica que o resíduo apresenta em função de características físicas, químicas ou infectocontagiosas (ABNT, 2004). A Lei nº 12.305/2010, apresenta a classificação dos resíduos sólidos baseando-se em sua periculosidade e origem, no artigo 13 deste documento (BRASIL, 2010).

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 2004), dispõe de referências normativas denominadas normas técnicas (NBR) que atuam na identificação, amostragem, definição e classificação dos mais variados tipos de resíduos e apontam aos riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública. Desta maneira, de acordo com as recomendações da NBR 10004 (ABNT, 2004), os resíduos são classificados em duas classes conforme sua periculosidade:

Figura 1 - Classificação dos resíduos de acordo com a NBR 10004.



Fonte: Da autora (2020). Adaptado de ABNT 10004 (2004).

A Figura 1 mostra de forma esquemática as classes as quais pertencem os resíduos, bem como suas subdivisões e as características inerentes a eles. A classificação dos resíduos é um aspecto importante para que se possa estruturar uma gestão dos mesmos levando em conta os riscos nas etapas de separação e acondicionamento, coleta, transporte, gerenciamento, tratamento e disposição final.

A seguir são apresentados alguns exemplos de resíduos sólidos, correspondentes a cada classe (ABNT, 2004; CHRIST e SALAZAR, 2013; OLIVEIRA e MARTINS, 2003):

**Classe I:** Pó de aciaria elétrica, pó de balão, lama vermelha, lodo de estação de esgoto, lâmpada com vapor de mercúrio após o uso, óleo lubrificante usado ou contaminado, aparas de couro provenientes do curtimento com cromo.

**Classe II A:** Restos de madeira, limalha de ferro, restos de materiais têxteis, restos de alimentos, bagaço de cana, EPI's (uniformes, botas de borracha, etc).

**Classe II B:** Sucata de ferro, sucata de aço, entulhos, pedras, areia, vidro.

Dentre os diversos tipos de resíduos, os resíduos sólidos industriais são considerados como um dos maiores problemas do mundo atualmente, visto que possui alta toxicidade e é potencial fonte de degradação do meio ambiente. O conhecimento sobre o impacto gerado tanto ao meio ambiente quanto à saúde é de extrema importância, visto que este tipo de resíduo é portador de grande quantidade de material perigoso (em torno de 40%) e pode-se com as informações obtidas, proporcionar meios para o gerenciamento de tais resíduos (IPEA, 2012).

Resíduos com variadas características são gerados pelas atividades industriais de diferentes áreas como, por exemplo, metalurgia, siderurgia, química, petroquímica, papel e celulose, alimentícia, mineração etc., e são conhecidos de forma geral como resíduos industriais. Segundo a Resolução Conama nº 313/2002, que dispõe sobre o Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais, define-se resíduo sólido industrial:

“[...] tudo o que resulte de atividades industriais e que se encontre nos estados sólido, semissólido, gasoso – quando contido, e líquido – cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgoto ou em corpos d’água, ou exijam para isto soluções técnicas ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água e aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição (BRASIL, 2002).

Levando-se em conta que este tipo de resíduo oferece perigos à segurança e à saúde humana, em especial à dos trabalhadores das indústrias, a Norma Regulamentadora número 25 faz uma complementação na sua definição e estabelece regras às empresas a fim de resguardar seus funcionários, reduzindo a produção desses resíduos e/ou gerenciando os mesmo por meio da adoção de práticas tecnológicas e organizacionais (BRASIL, 1978).

Os resíduos sólidos industriais são divididos em resíduos sólidos gerais, representado por cinzas volantes, escória, rejeito, entre outros, e resíduos sólidos industriais perigosos. A classificação dos resíduos sólidos industriais obedece a quatro fatores conforme o diagrama abaixo: (ZHAO et. al, 2021).

Figura 2 - Diagrama esquemático da classificação dos resíduos sólidos industriais.



Fonte: Da autora (2021). (Adaptado de ZHAO et al., 2021).

De acordo com a sua natureza, os resíduos sólidos industriais orgânicos são aqueles cuja composição é matéria orgânica, como por exemplo, os resíduos de manufaturas de madeira, tingimento, curtimento, estações de tratamento de água e plástico. Por outro lado, os resíduos sólidos industriais inorgânicos, são aqueles resíduos que contém materiais inorgânicos em sua composição, gerado a partir de fábricas de cimento, cerâmica e granito. Com base em sua periculosidade, os resíduos sólidos industriais podem ser classificados como perigosos ou não perigosos, visto que os resíduos perigosos podem contribuir de forma significativa no que diz respeito a doenças graves irreversíveis ou reversíveis incapacitantes e danos ao meio ambiente devido suas características físicas, químicas, de concentração, de infecção e de quantidade. Ainda são definidos e classificados os resíduos sólidos industriais perigosos, aqueles que possuem propriedades que geram algum efeito negativo à saúde e ao meio ambiente e que possuem reatividade química, toxicidade, explosibilidade ou erosão (ZHAO et. al, 2021).

Cada setor industrial, gera um tipo diferente de resíduo. A indústria de mineração, por exemplo, inclui todos os resíduos produzidos no processo de mineração dos quais pode-se citar desde as pedras que são retiradas do minério principal até a escória residual após destilar as minas de refino, que são conhecidos como rejeitos. Na indústria metalúrgica, geram-se as escórias, que são os resíduos sólidos provenientes do processamento de metais e não metais (HABIB et. al., 2019). A categoria de resíduos químicos é representada por produtos indesejados da indústria química, bem como os de crescimento exagerado, impurezas, escórias alcalinas e ácidas, compostos que não reagiram, resíduos farmacêuticos, de pesticidas e lodo residual das estações de tratamento de água (ZHAO et al., 2021). Os resíduos da indústria alimentícia incluem sementes, solo, poeira, etc e por fim, a indústria de materiais de construção geram resíduos tais como pó de cimento, restos de cerâmica, granito, resíduos de aço e tijolos. A última categoria de classificação dos resíduos sólidos industriais inclui os resíduos que são gerados após a etapa de queima no processo industrial, como resíduos de aço queimado, resíduo de tijolo queimado, etc., e os resíduos produzidos nos processos sem queima, como resíduos de cerâmica não queimada, resíduos de granito e mármore, resíduos da indústria de papel, etc. (ZHAO et al., 2021).

Atualmente, uma vasta gama de resíduos sólidos industriais tem sido objeto de estudo a fim de que se obtenha uma melhor forma de gerenciá-los e/ou agregar valor aos mesmos para amenizar os efeitos nocivos que eles causam. A lama vermelha, por exemplo, é um resíduo industrial, não inerte e perigoso, de coloração vermelha gerada no refino da bauxita para a produção de alumínio, cujo armazenamento oferece riscos ambientais. Tem sido utilizada no desenvolvimento de compostos híbridos, na fabricação de telhas, materiais de construção,

portas e janelas, construção de estradas, produção de ferro-gusa, (AGRAWAL et al., 2004; VIGNESHWARAN, 2020), na produção de misturas asfálticas (LIMA, THIVES, 2020), como base para nanocatalisadores porosos para pirólise de biomassa, hidrogenação e liquefação (AHMED et al., 2020), entre outros. Outro resíduo sólido industrial que pode ser citado é o pó de balão, um resíduo sólido composto basicamente de ferro e carvão para a fabricação de tijolos e cerâmicas vermelhas, que possui coloração negra e é gerado na indústria siderúrgica podendo ser adicionado ao concreto na produção de blocos pré-moldados (ANDRADE, MAGALHÃES, 2013; FERNANDES et al., 2016).

Além deste já citados, um outro resíduo sólido que merece destaque é o pó de aciaria elétrica. Sua geração se dá nas siderúrgicas e está em constante aumento devido à alta demanda no processo produtivo do aço e, assim, tem participação efetiva em grande parte da contaminação ambiental. Só no Brasil, estima-se uma geração média anual de 126 milhões de toneladas deste resíduo, o que implica na importância desses estudos de proteção ambiental (THOMAS et al., 2019).

## **3.2 PÓ DE ACIARIA ELÉTRICA (PAE)**

### **3.2.1 Produção do PAE e o parque siderúrgico**

O pó de aciaria elétrica – PAE, é um resíduo sólido, gerado durante o processo de fusão da sucata dentro de fornos elétricos a arco para a fabricação de aço, nas indústrias siderúrgicas (OMRAN et al., 2021)

Figura 3 - Pó de Aciaria Elétrica.



Fonte: Da autora (2021).

O PAE é considerado um dos maiores problemas em uma aciaria elétrica, e de acordo com a NBR 10004 da ABNT está listado como um resíduo tóxico com código de identificação de fonte específica K061 (ABNT, 2004).

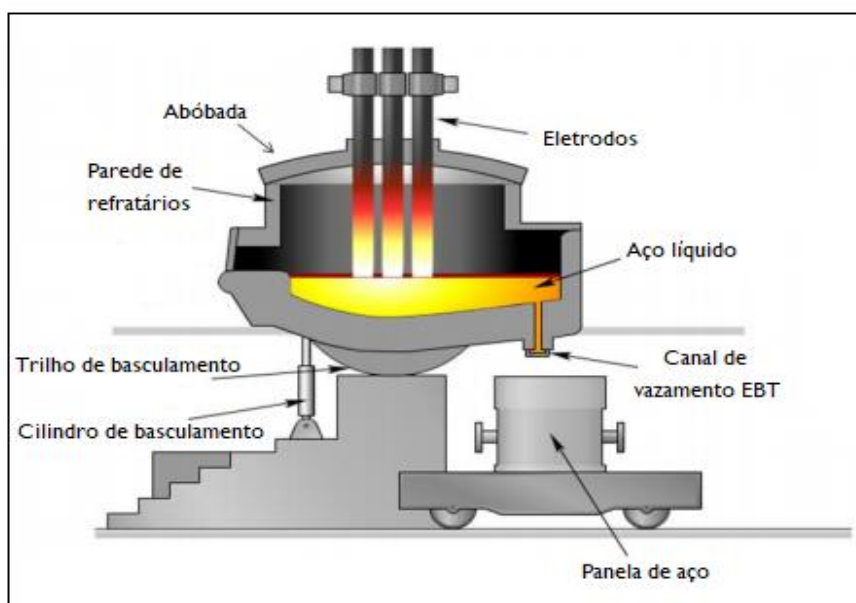
O aço é basicamente uma liga metálica de ferro constituída de uma pequena porcentagem de carbono (até 2%) e alguns elementos residuais e o processo de produção do mesmo segue duas rotas tecnológicas nas siderúrgicas: (METZ, 2016; SILVA, et al., 2015).

*i) usinas integradas:* são aquelas que operam em três fases: redução, refino e laminação. Na primeira etapa, ocorre a redução de minério de ferro diretamente em reatores, formando ferro-esponja, ou em altos-fornos alimentados com coque ou carvão vegetal resultando em ferro-gusa líquido. Em seguida, na etapa de refino, na aciaria, este ferro-gusa é transformado em aço líquido e utiliza-se para isto, fornos a oxigênio ou elétricos. Após a conversão, o aço líquido em processo de solidificação passa pelos processos de laminação para destinação final. (IABr, 2022b; METZ, 2016).

*ii) usinas semi-integradas:* são aquelas onde a etapa de redução é dispensada utilizando-se diretamente sucata de aço, ferro-gusa ou ferro-esponja. A utilização da sucata por si só já é um fator vantajoso no que diz respeito à preservação do meio ambiente, ou seja, retirando-se este tipo de material de circulação, os níveis de poluição diminuem. A sucata abastece um recipiente denominado cestão e é transportada até um forno elétrico a arco (FEA) que é o equipamento utilizado atualmente em 28% dos processos de fabricação de aço. Dentro do forno, um arco fotovoltaico é formado entre eletrodos de grafita, que são inseridos nos cestões, transformando a energia elétrica em calor e a carga metálica da sucata é fundida atingindo temperatura de 1700°C, (BUZIN, 2016; IABr, 2022b; METZ, 2016).

A Figura 4 mostra a estrutura externa de um FEA com seus principais componentes:

Figura 4 - Principais componentes de um forno elétrico a arco (FEA).



Fonte: (Adaptado de CHEVRANT, 2013).

Durante a fusão da sucata, dentro do FEA, os metais pesados ali presentes sofrem processos de volatilização, oxidação e solidificação formando óxidos que ficam retidos sob a forma de pó através de um duto de captação que funciona como filtro de limpeza. O PAE então gerado é enviado a aterros industriais e/ou processados para recuperação de Zn (METZ, 2016).

Alguns trabalhos mostram que a quantidade de PAE gerada corresponde a aproximadamente 1,7% do aço produzido. Assim, para cada tonelada de aço é gerada uma média de 17,5 kg de pó de aciaria elétrica e, à medida que a demanda por aço cresce, a geração do resíduo se eleva proporcionalmente (ALVES, 2019; LOBATO, 2014; METZ, 2016). A produção mundial de aço bruto, de acordo com a World Steel Association (WSA, 2022), desde o ano de 2010 atinge o valor aproximado de 1,5 bilhões de toneladas a cada ano. No Brasil, o parque siderúrgico está distribuído em 11 estados totalizando um número de 32 usinas representadas por 16 empresas privadas. Estas são controladas por 12 grupos empresariais e responsáveis pela produção do aço no país (IABr, 2022c). A produção para o ano de 2021 alcançou a marca de 36 milhões de toneladas do produto, desses, 8,5 (aumento de cerca de 3% em relação a 2020) milhões de toneladas produzidas em aciarias elétricas, exportando-o para mais de 100 países. Com esta produção pode-se estimar uma geração média de 148 milhões de toneladas de pó de aciaria gerados em 2021. O impacto ambiental causado por esta alta geração



de PAE é bastante significativo já que o setor siderúrgico é um dos ramos mais importantes da indústria mundial. Portanto uma alta quantidade deste resíduo perigoso pode acarretar em sérios danos ao meio ambiente e à saúde pública.

Cada empresa possui um relatório de sustentabilidade o qual avalia os riscos de interferências no meio ambiente devido às suas atividades produtivas e, estabelecem, formas de minimizar os danos provocados por estas. O reaproveitamento dos resíduos pode ser feito transformando-os em fertilizantes para serem utilizados na agricultura, na fabricação de cerâmicas, cimento e concreto para a utilização na construção civil, além de serem utilizados internamente, na pavimentação dos acessos internos da própria empresa (GERDAU, 2022). O pó de aciaria elétrica tem sido utilizado pelas indústrias de fabricação de barras de zinco (ARCELORMITTAL, 2022), na sinterização substituindo matérias-primas na própria produção (SINOBRAS, 2013; TERNIUM, 2022).

### **3.2.2 Características e constituição do PAE**

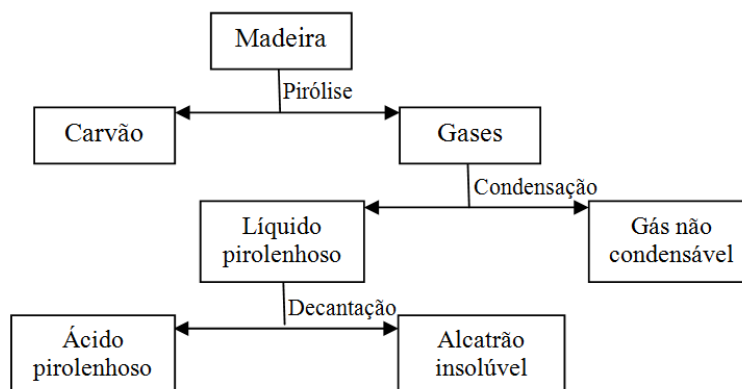
A composição química do PAE é dependente de condições como o tipo de sucata utilizada como matéria-prima, os aditivos de forno, as condições operacionais e o tipo de aço produzido (DINIZ et al., 2018). Os principais óxidos constituintes deste resíduo são o óxido de ferro e o óxido de zinco, geralmente correspondendo a 50% e 21% da sua composição, respectivamente e, o restante inclui óxidos de metais como magnésio, cálcio, silício, cromo, etc. Por conter metais como Cr, Pb e Cd a classificação do PAE é a classe I - resíduo perigoso (ABNT, 2004). Segundo Maslehuddin et al. (2011), o PAE possui elementos tóxicos lixiviáveis como Cr, Zn e Ni, e de acordo com o Catálogo Europeu de Resíduos e a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América também é considerado um resíduo perigoso que não pode ser descartado no meio ambiente.

### 3.3 ALCATRÃO (AC)

O alcatrão é um resíduo resultante da combustão lenta de substâncias orgânicas como a madeira. Ele é gerado quando, após a pirólise, a mistura de compostos químicos se condensa em superfícies metálicas gerando o resíduo pegajoso e de aparência semifluida, marrom a preta profunda e com cheiro pungente (RAKESH, N.; DASAPPA, S; HORVAT et al, 2021).

Este resíduo consiste em uma mistura complexa de compostos orgânicos com peso molecular superior ao do benzeno, possui alta resistência à biodegradação e, por isso, seu descarte incorreto pode ocasionar problemas ambientais (CHAN et. al; 2020; LI; SUZUKI, 2013; SONG et al.,2015). A Figura 5 mostra de forma esquemática o processo de geração do resíduo:

Figura 5 - Processo de formação do alcatrão

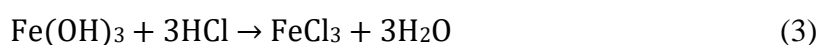
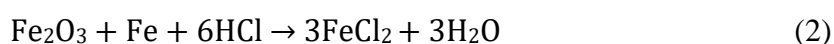


Fonte: CETEC (1980).

O grau de contaminação elevado que o alcatrão oferece, aumenta a necessidade de formas alternativas de utilização deste material de maneira a não o descartar no meio ambiente. Desta forma, este resíduo foi utilizado no desenvolvimento do presente trabalho, propondo uma forma de reaproveitamento do mesmo como fonte de carbono ao fotocatalisador magnético sintetizado.

### 3.4 RESÍDUO DA DECAPAGEM ÁCIDA (RDA)

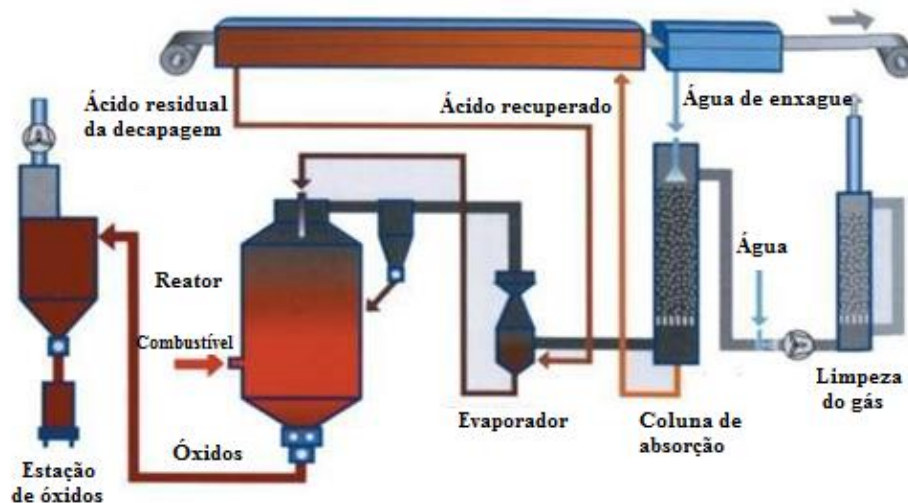
Nas indústrias siderúrgicas, após o processo de laminação, é formado na superfície metálica do aço acabado uma camada composta por diversos óxidos e outras impurezas inorgânicas. Para que este problema de contaminação seja sanado, o aço laminado é levado para uma área onde é feita a sua decapagem química, a qual utiliza ácidos fortes, em geral o ácido clorídrico (HCl). Neste processo, o aço é imerso em tanques contendo solução de HCl a uma temperatura de 80 a 90°C durante alguns minutos. Fatores como, a característica do aço laminado, a concentração do ácido e a espessura da camada de impurezas, influenciam diretamente no tempo de imersão. Neste processo, o HCl reage com o ferro contido nas impurezas e nos óxidos gerando FeCl<sub>2</sub> e FeCl<sub>3</sub> conforme equações a seguir:



Após a lavagem ácida, o aço laminado é imediatamente colocado em tanques contendo água, com o objetivo de limpar sua superfície e impedir que haja a possibilidade de futuras oxidações (ARAÚJO, 1997, GLÓRIA, 2016).

Um tratamento da solução residual de ácido clorídrico torna-se importante devido às questões econômicas e ambientais que o processo de decapagem química implica, visto que a demanda de ácido para tratar e preparar a superfície do aço é consideravelmente alta. São conhecidas duas maneiras de se realizar o tratamento do ácido clorídrico: i) neutralização e ii) recuperação. A primeira é considerada uma técnica obsoleta e não é muito utilizada e a recuperação é feita em plantas como exemplifica a figura 6 a seguir:

Figura 6 - Planta de recuperação do ácido clorídrico da decapagem ácida.



Fonte: GLÓRIA (2016).

Existem atualmente vários tipos de plantas para a recuperação do ácido clorídrico, onde pode se obter reaproveitamento de cerca de 90% de ácido livre de óxidos e outras impurezas para ser reutilizado em novo processo de decapagem. O reator mais utilizado em escala industrial e que possui ótima eficiência de recuperação é conhecido como “Spray Roaster”, porém há um gasto econômico e energético muito elevado. (FOX et al. ,1993; REGEL-ROSOCKA, 2010; CULLIVAN E CULLIVAN, 2013). Este reator consiste basicamente em um recipiente com um fundo cônico, onde a solução ácida é atomizada e após aquecido o reator, esta sofre combustão. A solução é então evaporada e quando atinge uma temperatura de 800°C aproximadamente, dá-se início à reação de piroidrólise, onde o cloreto de ferro é convertido em óxido de ferro tendo também como produto desta conversão, cloreto de hidrogênio gasoso, conforme equação 4:



Assim, tem-se a formação de um pó, denominado resíduo da decapagem ácida, composto basicamente por óxido de ferro que deve ser separado e tratado, pois é gerado em grande quantidade e é considerado fonte de contaminação ambiental.

### **3.5 EFLUENTES INDUSTRIAIS**

Os efluentes são provenientes especialmente de indústrias que utilizam água em uma ou mais etapas do processo de produção e os descartam em corpos d'água sem tratamento adequado. Conforme a Resolução nº 430 de 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, define-se:

“Efluente: é o termo usado para caracterizar os despejos líquidos provenientes de diversas atividades ou processos.”

#### **3.5.1 A Indústria Têxtil**

A indústria, em especial o setor têxtil, pode ser considerado um poluidor em potencial, pois a utilização de diversos tipos de corantes sintéticos no processo de tingimento das fibras acarreta em uma grande quantidade de água residual com estes compostos orgânicos, que necessita de algum tipo de tratamento antes de ser descartado. Ao serem despejados em corpos d'água de forma inadequada e sem tratamento prévio, os efluentes podem trazer graves danos à vida aquática além de aumentar a escassez já existente de fontes de água doce potável. (HOLKAR et al., 2016; KHAN R.; PATEL; KHAN Z., 2020).

#### **3.5.2 Corantes têxteis**

Os corantes são compostos orgânicos insaturados, com diversas estruturas químicas com propriedades físico-químicas diferentes podendo se fixar nos mais variados tipos de fibras. Essas moléculas possuem centros cromóforos responsáveis por conferir coloração ao corante baseados em grupos funcionais como, por exemplo, azo, nitro, ftalocianina, antraquinona, cumarino, xanteno, etc. Os grupos cromóforos absorvem na faixa da luz visível do espectro eletromagnético (380nm a 700nm) refletindo suas cores complementares e a intensidade da sua coloração está diretamente relacionada à sua composição química (MARTINS; SUCUPIRA; SUAREZ, 2015; ZANONI e YAMANAKA, 2016). No mercado são comercializados milhares de corantes sintéticos diferentes e sua classificação pode ser feita de duas maneiras:

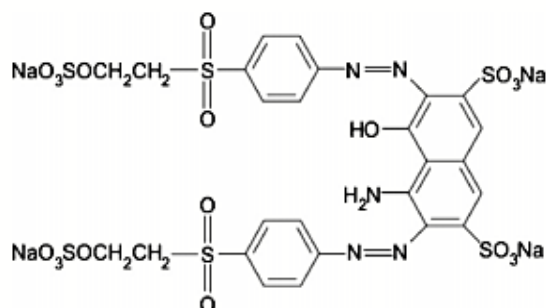
- i) Estrutura química: de acordo com características químicas semelhantes.
- ii) Modo de fixação à fibra: de acordo com o tipo de fibra a ser aplicada.

Na indústria têxtil, a classe de corantes azo é a mais utilizada e se caracteriza pela presença do grupo cromóforo azo, que corresponde ao arranjo da dupla ligação entre átomos de nitrogênio (-N=N-), ligados a anéis aromáticos na presença de grupos funcionais como amino, sulfônico ou outros. A quebra das ligações azo tem como consequência a remoção da cor destes corantes, já que são receptores de elétrons. A ressonância das ligações é responsável por conferir estabilidade, cor intensa e maior solubilidade em água. (KHAN et al., 2014).

### 3.5.3 Preto Remazol (PR)

Um exemplo de corante têxtil é o Preto Remazol que possui alto índice de fixação e, por isso, é bastante utilizado. Sua estrutura química é composta por dois grupos sulfonatos e dois grupos sulfatoetilsulfona carregados negativamente (PINTO, 2012). A estrutura química e algumas das propriedades do corante Preto Remazol estão representadas na Figura 7 e Tabela 1, respectivamente:

Figura 7 - Estrutura do corante Preto Remazol.



Fonte: PINTO (2012).

Tabela 1 - Características gerais do corante Preto Remazol.

<b>Nome</b>	Preto Remazol
<b>Nome Genérico</b>	Preto Reativo 5
<b>Fórmula química</b>	$C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$
<b>Massa molecular</b>	991,82 $g\text{mol}^{-1}$
<b>Absorção Máxima (<math>\lambda</math>)</b>	598 nm
<b>Classe</b>	Azo
<b>Grupo Reativo</b>	sulfatoetilsulfonila

Fonte: Da autora (2020). Adaptado de FILHO (2016), FREIRE (2017).

### 3.6 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA's)

Os processos oxidativos avançados (POAs), consistem em tecnologias que geram principalmente radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ) a partir de diferentes reações com a finalidade de degradar a matéria orgânica poluidora. Essa espécie possui alto poder oxidante sendo altamente reativa e reage com um grande número de moléculas orgânicas, incluindo corantes e outros tipos de contaminantes, tais como pesticidas, herbicidas, fungicidas, etc. Como resultado dos processos de oxidação dos compostos orgânicos, tem-se a formação de  $\text{CO}_2$ , água e sais inorgânicos eliminando-se assim o contaminante (HOLKAR et al, 2016; ORTIZ et al, 2019).

Para a geração dos radicais hidroxila, podem ser empregados diferentes processos, dos quais pode-se citar:

*i) Ozonólise ( $\text{O}_3$ ):* neste processo é utilizado o ozônio que possui um alto poder oxidante. A geração de radicais  $\bullet\text{OH}$  se dá somente em meio alcalino, já que em meio ácido pode ocorrer a reação do  $\text{O}_3$  com prótons para a formação oxigênio.

Em meio básico, as espécies radicalares  $\bullet\text{OH}$  são geradas pela reação do  $\text{O}_3$  com  $\text{OH}^-$ . As equações a seguir mostram as reações que ocorrem no processo de ozonólise em meio alcalino para a geração dos radicais hidroxila:



Após a formação do radical, reações adicionais ocorrem para a geração de outros radicais:

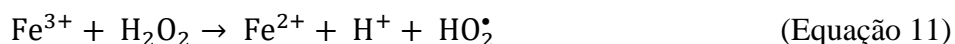


Este processo, embora simples, possui algumas limitações pois o ozônio possui baixa solubilidade em meio aquoso e curta vida útil, o que implica na necessidade de otimização da concentração de ozônio (ORTIZ et al., 2019).

ii) *Fenton* ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ): os radicais  $\bullet OH$  no processo Fenton são formados em meio ácido através da decomposição do peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) na presença de íons ferro (II) através de reações redox ( $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ) que catalisam a reação.

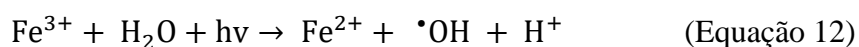


Os íons  $Fe^{2+}$  podem ser regenerados conforme equação 11, porém esta reação ocorre à uma pequena taxa em comparação à reação Fenton.



O processo Fenton é utilizado há muitos anos, possui alta eficiência e é um processo simples de ser executado, porém o meio reacional é um problema, já que com valores de pH (>3) os íons férricos podem sofrer precipitação formando  $Fe(OH)_3$  (NOGUEIRA, 2011; ORTIZ et al., 2019). Desta forma, muitas vezes é necessário adicionar ácido para ajustar o pH do efluente a ser tratado, o que aumenta o custo do processo.

iii) *Foto-Fenton* ( $Fe^{2+}/H_2O_2/\text{radiação}$ ): a tecnologia foto-Fenton ocorre quando é associado ao sistema Fenton a radiação ultravioleta. Torna-se então, um processo mais eficiente pois a redução de Fe(III) a Fe(II) pode ser ocasionada pela presença da luz UV (ORTIZ et al., 2019).



Embora seja ainda possível neste processo a utilização de luz solar para contribuir com a sustentabilidade, este sistema possui eficiência em pH 3. Assim, é necessário fazer ajustes no meio reacional para se obter catalisadores eficientes em pH próximos à neutralidade, o que implica em gastos com reagentes adicionais como por exemplo, a utilização de agentes quelantes.

Há ainda, dentre os POAs, a fotocatalise que se destaca por sua alta eficiência e condições operacionais atrativas. Ela é promissora e interessante pois pode ser aplicada sob temperatura e pressão ambiente, utilizando luz solar e não há a necessidade de catalisadores caros para este processo.



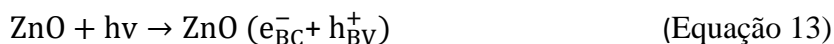
iv) *Fotocatálise: semicondutor/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/UV*: na fotocatalise, as espécies radicalares são geradas quando se incide radiação ultravioleta ou solar em um fotocatalisador. Esta é uma tecnologia que vem sendo aplicada em vários trabalhos devido sua simplicidade e bons resultados obtidos (SALGADO et al, 2019).

### 3.6.1 Fotocatálise

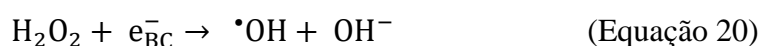
Os sistemas fotocatalíticos se dividem em homogêneos e heterogêneos onde nestes últimos, a diferença se dá pela presença do semicondutor na fase sólida. A fotocatalise heterogênea é uma tecnologia promissora e muito estudada para o tratamento de efluentes contaminados com compostos orgânicos (VAIANO, 2017).

A fotocatalise é um processo que se inicia com a utilização de fótons emitidos pela luz solar ou radiação ultravioleta com energia ( $h\nu$ ) igual ou superior a do “band gap” do semicondutor. O semicondutor ao sofrer excitação eletrônica pela irradiação de fótons, promove a migração de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Assim, há a formação de um elétron excitado ( $e^-$ ) e de uma vacância positiva na BV ( $h^+$ ), gerando um par  $e^-/vacância$  (ORTIZ et al, 2019).

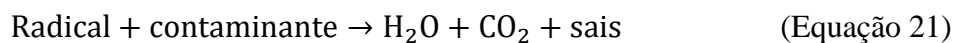
Radicais superóxidos ( $O_2^{\bullet-}$ ) podem ser formados na BC após o  $e^-$  reduzir o oxigênio molecular dissolvido no meio aquoso (Equação 14). O radical hidroxila  $\bullet OH$  é gerado no sítio oxidante do semicondutor ( $h_{BV}^+$ ) quando moléculas de água ou  $OH^-$  transferem um elétron para a vacância (Equações 15 e 16). Com os radicais hidroxila formados, estes podem atuar na degradação dos contaminantes orgânicos (BRITO e SILVA, 2012, BILINSKA; GMUREK; LEDAKOWICZ, 2016; ORTIZ et al, 2019).



Outras reações podem ocorrer para a formação das espécies radicalares que também são importantes para a degradação da matéria orgânica (Equações 17- 20).

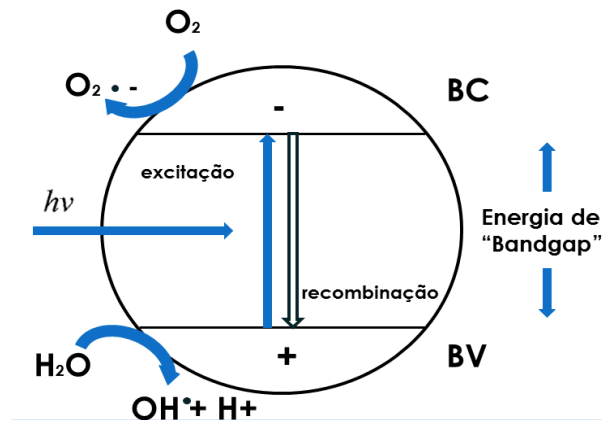


Desta maneira, os radicais gerados são capazes de reagir com as moléculas orgânicas, agindo como poderosos agentes oxidantes, degradando-as de forma eficaz como mostrado na Equação 21.



A ativação fotocatalítica de um semicondutor pode ser representada através de um esquema. A Figura 8 mostra a absorção da radiação pelo semicondutor onde ocorre a promoção do elétron da BV para a BC, formando o par *e<sup>-</sup>/vacância*, que conseqüentemente reagem para a formação dos radicais.

Figura 8 - Esquema representativo da excitação eletrônica em um semiconductor pelo processo fotocatalítico.



Fonte: NOGUEIRA; JARDIM (1998).

É importante comentar que o par  $e^-/h^+$  formado pode sofrer recombinação conforme apresentado na Figura 8 e Equação 22.



Quando isso ocorre há liberação de energia e o catalisador é regenerado, o que impede a formação das espécies radiculares responsáveis pela degradação da matéria orgânica. A velocidade da recombinação do par  $e^-/h^+$  aumenta com a diminuição do valor do band gap do semiconductor (GARCÍA- FERNÁNDEZ et al., 2015, LUGO-VEGA, SERRANO-ROSALES e LASA, 2016). Desta forma, um bom fotocatalisador não pode ter um valor de band gap muito baixo e nem muito alto, pois pode aumentar a velocidade de recombinação do par  $e^-/h^+$  ou exigir alta energia para promover um elétron da BV para a BC.

Fotocatalisadores que apresentam alta eficiência fotocatalítica são o dióxido de titânio e óxido de zinco, ambos com band gap próximos a 3,2 V. Muitos outros semicondutores estudados para reações fotocatalíticas podem ser citados, tais como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZnWO}_4$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{BiTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{BiOBr}$ ,  $\text{BiOCl}$ ,  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , etc. O dióxido de titânio e óxido de zinco são ótimos fotocatalisadores, pois o valor de band gap permite a geração do par  $e^-/h^+$  a partir de radiação ultravioleta e o tempo de vida deste par é alto suficiente para formação dos radicais  $\cdot\text{OH}$  e  $\text{O}_2^-$ . Estes são muito estudados em processos

fotocatalíticos, pois também apresentam como vantagem a não toxicidade, estabilidade química e física, são inertes e apresentam baixo custo (ORTIZ et al, 2019).

Apesar de serem fotocatalisadores muito estudados eles apresentam limitações, tais como: necessidade de alta energia para excitar o e- para a BC, o que reduz sua eficiência com luz solar, dificuldade de recuperação após sua aplicação em meio aquoso, pois devido ao tamanho reduzido de partícula, os mesmos demoram a decantar.

A maioria dos trabalhos disponíveis na literatura emprega-se o semicondutor  $\text{TiO}_2$  pois além de eficiente, este oferece baixo custo, grande disponibilidade e não é tóxico. É desejável, no entanto, que se amplie as possibilidades de síntese com outros materiais que possam também apresentar características favoráveis à atividade fotocatalítica visando cada vez mais a otimização do processo (LIMA et al., 2014).

O  $\text{ZnO}$  possui as mesmas vantagens do  $\text{TiO}_2$  com o diferencial de sua disponibilidade na composição de resíduos sólidos industriais, o que desperta interesse na sua utilização por questões ambientais. Trabalhos recentes foram encontrados na literatura utilizando o  $\text{ZnO}$  em processos fotocatalíticos (DEY et al., 2021; WEERATHUNGA et al., 2022; CHINNATHAMBI, A, 2021; SADIQ, H et al., 2021), sendo o óxido incorporado ou sintetizado, porém esta busca foi limitada quando se tratou de avaliar a aplicação deste óxido presente em resíduos para seu aproveitamento, como por exemplo, Tanniratt et al., (2016) apresentaram em seu trabalho. Assim, ele pode ser considerado um semicondutor substituto promissor na fotocatalise, especialmente como um material ideal para utilização da luz solar (SANTOS, 2007; LICURGO, 2018; OLIVEIRA, 2017).

Sendo assim faz-se necessário desenvolver fotocatalisadores mais eficientes na presença de radiação visível e que sejam facilmente recuperados após sua aplicação. Isso reduz custos operacionais e possibilita a reutilização do material. Uma alternativa é utilizar um fotocatalisador magnético, o qual pode ser separado do meio reacional pela simples aplicação de campo magnético.

### **3.6.2 Fotocatalisadores magnéticos**

Os fotocatalisadores magnéticos apresentam uma fase magnética que confere aos mesmos a propriedade necessária para que se tornem passíveis de recuperação após sua utilização, possibilitando sua reutilização e a diminuição dos gastos operacionais. Alguns óxidos como  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  têm sido utilizados como matrizes

magnéticas em diversos estudos aumentando os níveis de recuperação fotocatalítica (ZIELIŃSKA et al, 2017; SANTOS, 2015).

De forma a contribuir com a remediação ambiental de áreas poluídas, os fotocatalisadores magnéticos podem ser obtidos a partir de resíduos gerados em grande parte pelas indústrias, que muitas vezes são descartados de forma inadequada.

Estudos recentes utilizando resíduos na síntese de fotocatalisadores magnéticos tem sido difundido no meio científico, visando remediação ambiental mostrando eficácia a baixo custo. Um trabalho inovador mostrou a eficácia no reaproveitamento do lixo eletrônico, onde Babar et al. obtiveram um fotocatalisador magnético  $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$  utilizando o resíduo de pó de toner. Pereira, 2016 utilizou lama vermelha, alcatrão e  $\text{TiO}_2$  para a degradação de corantes presentes em efluentes. Liu et al., utilizaram resíduos de escória da indústria metalúrgica para a fotodegradação de 2, 4 – diclorofenol apresentando alta eficiência e economia. Um fotocatalisador baseado em nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  foi obtido a partir de resíduos de ferro e aço mostrando ótimo desempenho na degradação de um poluente modelo (ALBERTI et al.; 2019).

Desta forma, o PAE por conter em sua composição  $\text{ZnO}$ , pode ser utilizado no preparo de fotocatalisadores que, associado a uma fase magnética deve oferecer uma boa atividade fotocatalítica, facilidade de operação, baixo custo, não toxicidade e boa recuperação.

## **4 METODOLOGIA**

### **4.1 Síntese do compósito magnético C/Fe**

A síntese do compósito C/Fe foi baseada na metodologia de Tristão et al. (2015) com algumas modificações. Inicialmente, em um béquer de 50 mL, 10,202 g de alcatrão foram solubilizados em 30 mL de acetona em banho-maria, adicionando-se 2,0005g do resíduo da decapagem ácida lentamente até a formação de uma pasta escura. Esta pasta foi transferida para um tudo de vidro e submetida a aquecimento em um forno tubular a  $600^\circ\text{C}$ , por 60 minutos em atmosfera inerte sob fluxo de  $\text{N}_2$  de  $130\text{ mLmin}^{-1}$  e rampa de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ .

## 4.2 Síntese do fotocatalisador magnético PAE/C/Fe

O compósito magnético foi recoberto com PAE de acordo com a metodologia utilizada por Pereira et al. (2019) com algumas modificações. Em um béquer de 50 mL, foram adicionados 2 mL de água destilada e 0,2 mL de acetilacetona. Para se obter 3 g do fotocatalisador com 40% de PAE, foram adicionados 1,2 g de PAE a esta mistura, observando-se a formação de uma pasta viscosa. Esta pasta foi diluída lentamente com 3,4 mL de H<sub>2</sub>O destilada e, após agitação para homogeneizar a mistura, foram adicionadas 2 gotas de Triton X-100 (Synth) para que as partículas de ZnO ficassem dispersas na solução e, por fim, 1,8 g do compósito magnético C/Fe foram adicionadas. A mistura foi levada à estufa a 100°C por 60 minutos para secagem e na sequência submetida a tratamento térmico em forno tubular a 350°C por 30 minutos na presença de atmosfera oxidante.

## 4.3 Caracterização

A análise de Difração por Raios – X foi realizada na faixa angular de 8° a 90° (2 $\theta$ ), com passo de 0,01° e tempo de contagem de 2s por passo, usando radiação K $\alpha$  do Cu em um difratômetro de raios X Desktop MiniFlex, Rigaku.

A análise térmica (TG) foi realizada em termobalança – T.A. Instruments – SDTQ600 utilizando cadinho de alumina. A razão de aquecimento empregada foi de 20 °C min<sup>-1</sup> sob atmosfera de ar sintético (100 mL min<sup>-1</sup>).

As morfologias das amostras do presente estudo foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a composição semiquantitativa foi obtida por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio X (EDS), utilizando um equipamento Leo Evo 4XVP (Carl Zeiss SMT), a uma tensão de 25 kV.

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizada por um espectrofotômetro Nicolet iS50 FT-IR da Thermo Fisher, dentro do intervalo de banda de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> sendo as amostras pressionadas em uma matriz de KBr.

## 4.4 Cinética de Adsorção do Preto Remazol

Um teste de adsorção foi realizado no escuro utilizando 150mg de fotocatalisador em 200 mL de solução do corante Preto Remazol na concentração de 40 mg.L<sup>-1</sup>. A solução foi submetida à agitação constante durante 255 minutos, onde as alíquotas inicial e final foram

retiradas, colocadas na centrífuga e a remoção da cor foi acompanhada utilizando um espectrofotômetro UV-visível (Micronal AJX-3000PC) em 598 nm.

Para a determinação da curva de calibração, foram preparadas cinco diluições a partir da solução inicial de  $1000 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ . Assim, a curva de calibração foi determinada, utilizando soluções com concentrações de 10, 20, 30, 40 e  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

#### **4.5 Testes Fotocatalíticos**

Os testes fotocatalíticos foram realizados variando condições como tipo de material, massa de fotocatalisador, área de incidência e intensidade de radiação. Estes foram realizados dentro de um reator com lâmpada de Hg de baixa pressão e utilizando luz solar, em um recipiente apropriado com volume de solução 200 mL, utilizando agitadores mecânicos para homogeneização constante. Em diferentes intervalos de tempo, alíquotas foram coletadas e separadas do fotocatalisador por centrifugação e posterior leitura de absorvância para acompanhamento da reação da descoloração do corante.

#### **4.6 Testes de Lixiviação - Separação das frações magnética (FM) e não magnética (FNM)**

As frações magnéticas e não magnéticas foram separadas utilizando ímã a fim de se obter informações sobre a atividade fotocatalítica das duas espécies e avaliar se houve processo de lixiviação do material. Com este fim, 600 mg do fotocatalisador foram adicionados em um volume de 100 mL de água destilada, agitado por 3 horas e, em seguida, um ímã foi colocado no fundo da vidraria para atrair a fração magnética. Em seguida, o sobrenadante turvo foi transferido para um béquer, repetindo-se este processo cinco vezes até o momento em que o sobrenadante ficou transparente e restasse somente a fração magnética. A fração magnética foi seca em estufa a  $100^\circ\text{C}$  por 6 horas e o sólido do sobrenadante foi seco em estufa a  $100^\circ\text{C}$  por 12 horas.

#### **4.7 Cinética de Sedimentação**

A cinética de sedimentação dos fotocatalisadores foi investigada por meio de medidas da turbidez da suspensão dos mesmos em água destilada. Foram adicionados 10 mg de fotocatalisador em 50 mL de água em um recipiente próprio do aparelho e a turbidez foi medida no intervalo de tempo de 5 minutos, até uma hora, primeiro sem a presença do ímã e depois com a presença do ímã.

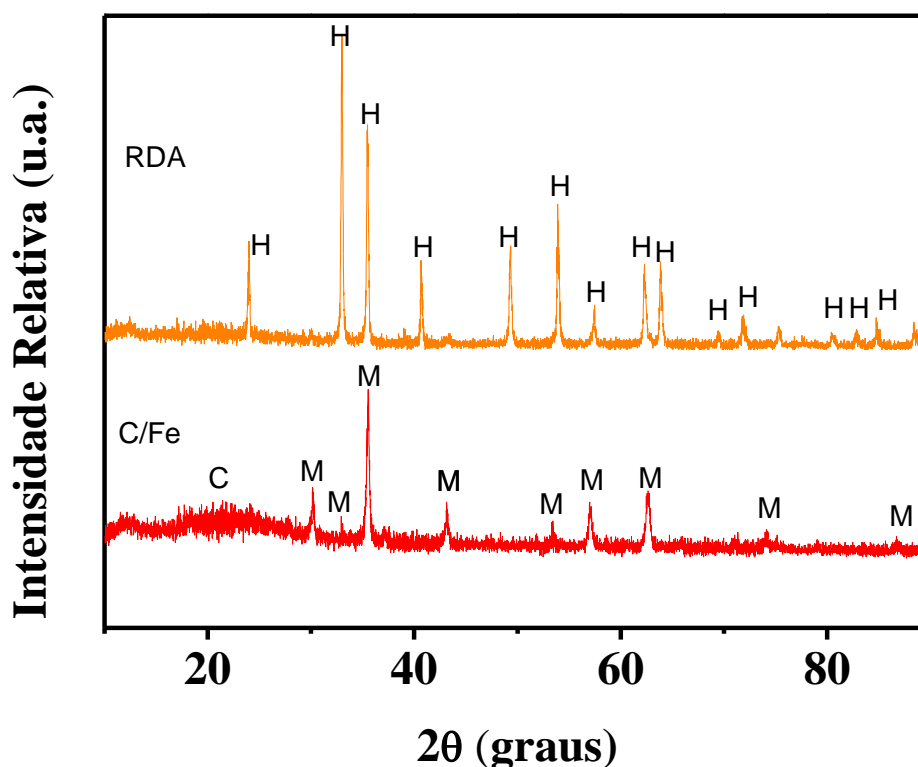
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização

#### 5.1.3 Difração de Raios-X

Inicialmente foi investigada a composição de todas as amostras do presente estudo por meio da difração de Raios-X. Os difratogramas obtidos são apresentados nas Figuras 9 e 10.

Figura 9 - Difratogramas obtidos para os materiais: a) RDA e b) C/Fe (C - Carbono amorfo; M-magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e H - hematita  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).



Fonte: Da autora (2021)

O difratograma do RDA apresenta linhas de difração bem definidas e que comprovam que este resíduo é constituído por hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – JCPDS 1-1053), de acordo com seu perfil característico (XU et al., 2015). O composto magnético sintetizado (C/Fe), por sua vez, apresenta linhas de difração que comprovam a presença de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  - JCPDF 1-1111) e dois sinais largos: o primeiro entre 10 e 15 graus e um segundo entre 15 e 27 graus, indicando



a presença de carbono amorfo, formado durante a decomposição térmica do alcatrão (Equação 23). Nota-se também a ausência de sinais da hematita, o que comprova que durante o tratamento térmico este óxido foi reduzido a magnetita, conforme a equação 24:

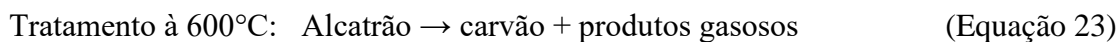
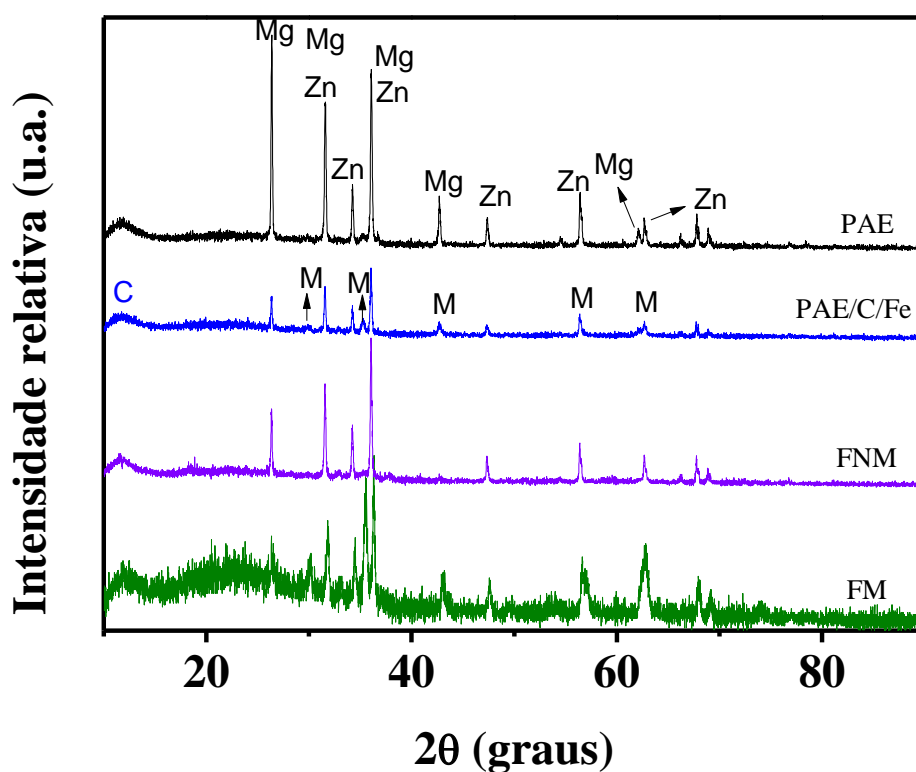


Figura 10 - Difratogramas obtidos para os materiais: a) PAE, b) PAE/C/Fe, c) FM e d) FNM (Mg: MgO JCPDF 1-1235 e 27-756; Zn: ZnO JCPDF 3-888; M: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> JCPDF 1-1111 e ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> JCPDF 2-1043; C: carvão).



Fonte: Da autora (2021)

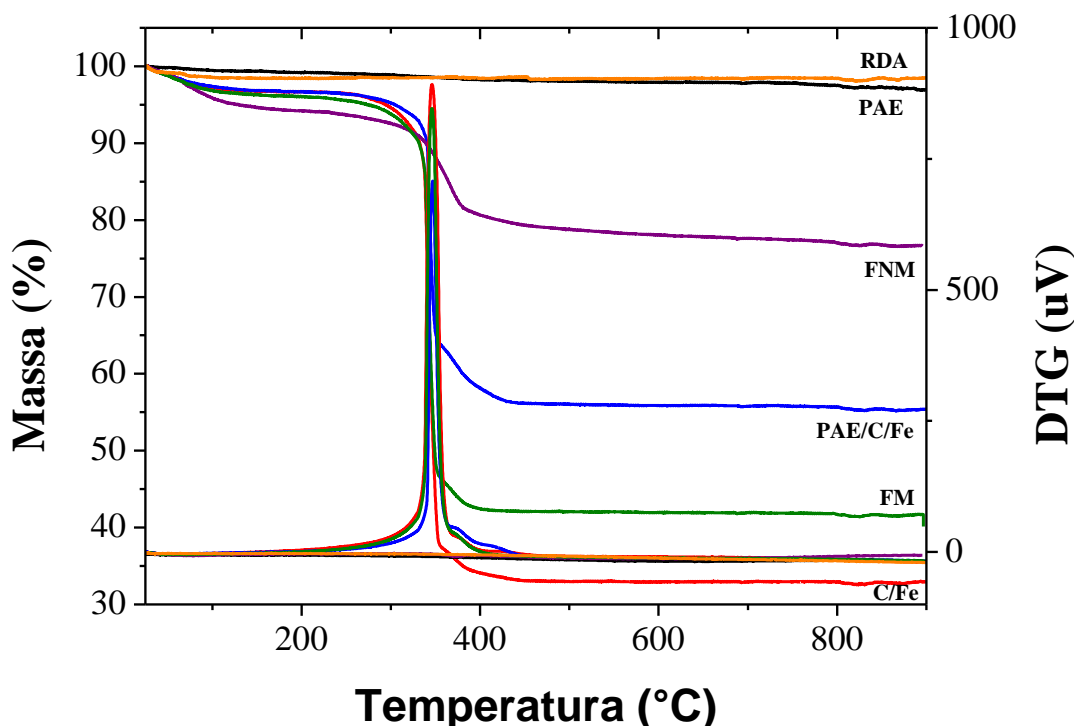
A figura 10, apresenta os difratogramas do PAE, PAE/C/Fe e das frações magnéticas (FM) e não magnética (FNM) do fotocatalisador. Pode-se evidenciar a composição de óxidos presentes no PAE através de suas linhas de difração bem definidas e intensas. De acordo com a literatura, vários pesquisadores confirmaram em seus estudos a presença de franklinita (ferrita

de zinco -  $ZnFe_2O_4$ ), e magnetita ( $Fe_3O_4$ ) no PAE, além da zircita (óxido de zinco -  $ZnO$ ) e periclásio (óxido de magnésio -  $MgO$ ) (ARAÚJO, 2014; ZHANG et al., 2019; LOZANO-LUNAR et al., 2019; SAPIÑA et al., 2014; BUITRAGO et al., 2018). De fato, estas afirmativas se evidenciam nos perfis obtidos no presente trabalho, de acordo com a figura 10. Em comparação, ao impregnar o PAE no compósito magnético (C/Fe) que é rico em magnetita, o fotocatalisador magnético obtido, manteve o mesmo perfil de difratograma para o PAE, com a diferença que as linhas de difração se tornaram menos intensas. A presença de um sinal discreto em 35,4 graus confirma a presença de magnetita no fotocatalisador PAE/C/Fe, o que justifica suas propriedades magnéticas. Isto pode ser comprovado experimentalmente, pois quando se aproxima um ímã do fotocatalisador ele é atraído rapidamente. Após serem separadas as frações magnética e não magnética do PAE/C/Fe, concluiu-se que esta separação foi efetiva, visto que podem ser observadas as linhas de difração semelhantes às do PAE na fração não magnética, porém não é possível observar linhas de difração da fase magnetita. Por fim, o perfil do difratograma para a fração magnética apresenta as linhas de difração das fases  $ZnO$ ,  $MgO$ ,  $Fe_3O_4$  e carbono, indicando que mesmo após separação da fração não magnética do fotocatalisador, o mesmo ainda possui PAE impregnado. Esses resultados mostram que uma fração do PAE impregnado no compósito magnético C/Fe, se desprende da sua superfície quando o fotocatalisador é colocado em água. Outra opção é que parte do PAE não foi impregnado no C/Fe durante os procedimentos realizados para preparação do fotocatalisador PAE/C/Fe.

### 5.1.2 Análise Termogravimétrica (TG)

A estabilidade térmica dos seis diferentes materiais foi estudada através da análise termogravimétrica. As curvas TG e suas respectivas derivadas são mostradas na figura 11 a seguir:

Figura 11 - Curvas TG e DTG obtidas para os diferentes materiais em atmosfera oxidante ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ) com rampa de aquecimento igual a  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .



Fonte: Da autora (2021)

É possível observar boa estabilidade térmica para o RDA e o PAE visto que houve pequena perda de massa. Este resultado está relacionado com a composição desses materiais, que é constituída principalmente por óxidos ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - RDA e  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  - PAE), conforme observado nos resultados de DRX. Isto pode ser verificado pelas curvas onde na temperatura próxima de  $100^\circ\text{C}$ , correspondente à desidratação, as perdas de massa foram de apenas 0,6% para o PAE e 1,4% para o RDA. Em seguida, com perdas de massa discretamente maiores, tem-se o PAE/C/Fe (2,5%), o C/Fe (2,7%), a FM (3,1%) e, por último, a FNM (4,1%). Na curva TG do PAE nota-se que a amostra perdeu massa constantemente até o final da análise (cerca de 3,8%), o que está relacionado com perda de água (até  $150^\circ\text{C}$ ) e posteriormente pode ser devido à oxidação de carbono, que embora não esperada, pode ser justificada por este

resíduo ser proveniente de aciarias em que se fabrica o aço-carbono que possui uma porcentagem pequena de carbono na sua estrutura. Entre aproximadamente 300 °C e 440 °C, houve uma queda de massa mais acentuada das curvas das amostras FNM, PAE/C/Fe, FM e C/Fe, evidenciando a oxidação do carbono presente, conforme equação 25 abaixo:



A Tabela 2, apresenta os teores de carbono e de resíduo para cada amostra deste trabalho, obtidos pela análise termogravimétrica. Observa-se que RDA, não apresentou nenhum teor de carbono em sua constituição, o que confirma sua composição rica em hematita. O compósito C/Fe apresentou 63,5% de carbono e 32,9% de resíduo, o que mostra que sua composição possui aproximadamente 33% de magnetita (não desconsiderando as cinzas presentes no carvão). Após impregnar o PAE no compósito C/Fe o teor de resíduo aumentou para 55,4%. Considerando que o resíduo é constituído por Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, PAE e cinzas (proveniente do carvão e não quantificada), pode-se inferir que o fotocatalisador possui cerca de 23% de PAE em sua composição, um valor menor do que aquele calculado teoricamente (40%). Após realizar a separação das frações magnética e não magnética, nota-se que a porcentagem de resíduo na FNM aumentou (76,6%) em relação ao PAE/C/Fe, indicando que esta fração possui maior teor de PAE, devido ao seu desprendimento da superfície do compósito C/Fe. O teor de 16% de carbono, indica que a durante a separação magnética parte do compósito C/Fe ou de carvão permaneceu junto com esta fração. Por outro lado, o teor de resíduo é menor na FM, quando se compara com as amostras PAE/C/Fe e FNM, o que comprova que parte do PAE lixiviou do fotocatalisador magnético e foi separado. Esses resultados indicam que houve perda de aproximadamente 28% de PAE durante a separação magnética.

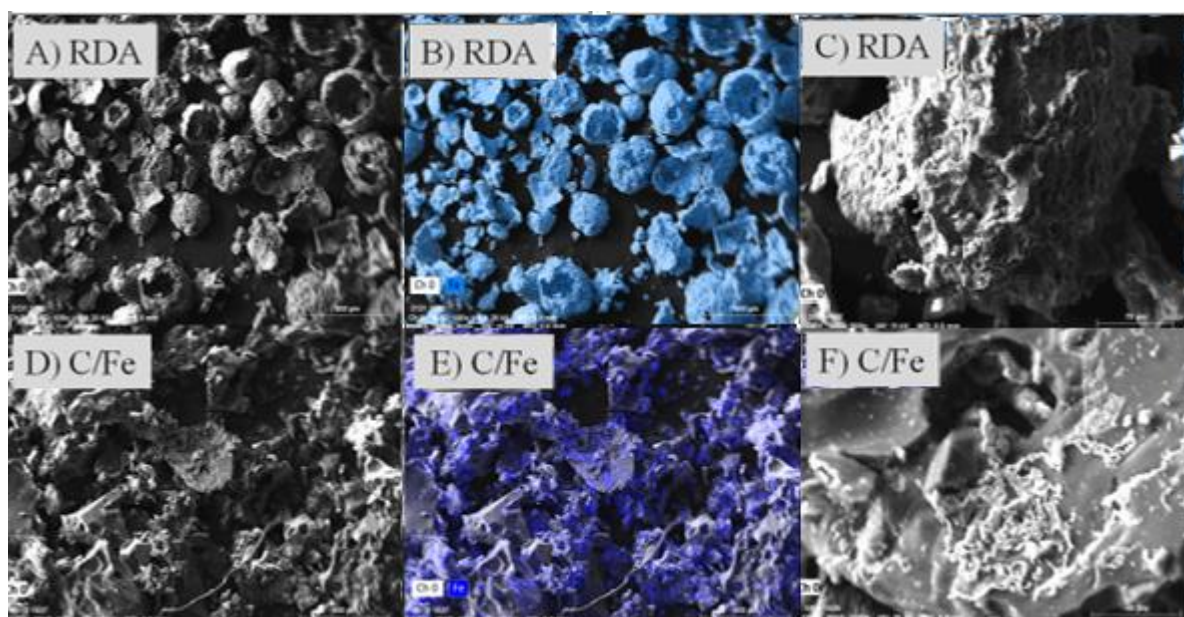
Tabela 2 - Porcentagem de carbono e resíduo calculados a partir das curvas termogravimétricas das amostras RDA, PAE, FNM, FM C/Fe e PAE/C/Fe.

Amostra	Teor de carbono (%)	Teor de resíduo (%)
RDA	0,0	98,6
PAE	3,3	95,5
FNM	16,0	76,6
PAE/C/Fe	40,0	55,4
FM	52,3	41,7
C/Fe	63,5	32,9

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

A Figura 12 apresenta imagens de MEV e mapeamento obtidas para as amostras RDA e C/Fe.

Figura 12 - Imagens de MEV e mapeamento obtidas para as amostras RDA e C/Fe.



Fonte: Da autora (2021)

Observa-se nas imagens de MEV da amostra de RDA, partículas de formato esférico que aparentam ser ocas. Nota-se também muitas partículas quebradas, com aparência de casca. Na imagem B, percebe-se que as superfícies dessas partículas são rugosas e irregulares. O resultado de mapeamento (imagem C), indica que este material é rico em ferro, conforme resultado obtido por DRX.

As imagens D e E da amostra C/Fe, mostra partículas de tamanhos e formatos distintos, onde pode-se notar regiões de maior regularidade e lisa (imagem E), indicando ser o carvão formado pela carbonização do alcatrão durante o tratamento térmico. Nas imagens E, que possui maior ampliação da amostra, nota-se claramente a presença de material mais rugoso na superfície lisa do carvão, indicando ser óxido de ferro que constitui o RDA. Esses resultados são confirmados na imagem de mapeamento (Figura 12F), onde pode-se observar claramente blocos de carvão (região mais lisa e regular) contendo em sua superfície, aglomerados de partículas de RDA (rico em ferro - cor azul), que possuem aparência menos regular.

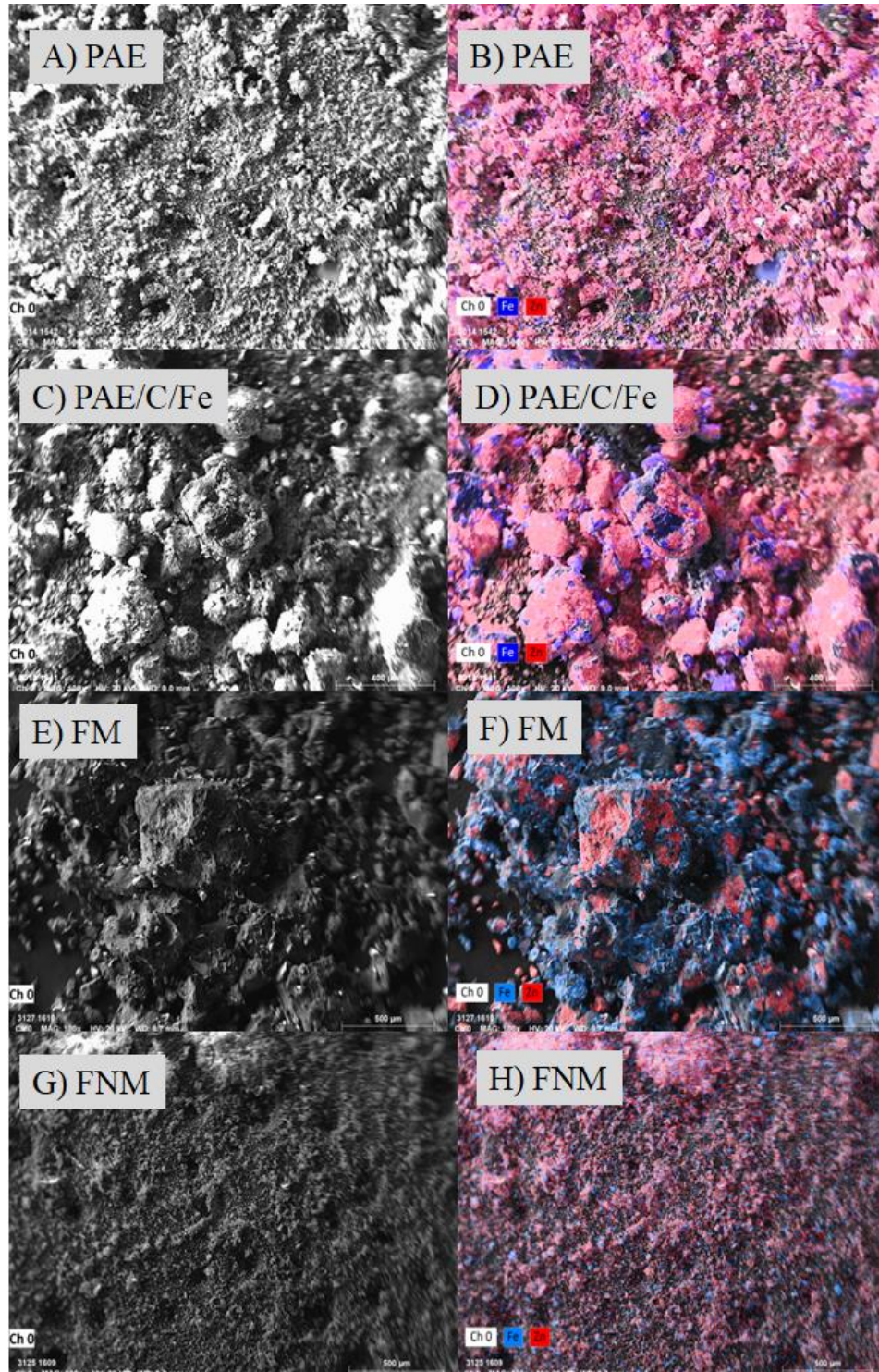
A Figura 13 apresenta as imagens de MEV e mapeamento obtidas para as amostras PAE, PAE/C/Fe, FM e FNM. Nas imagens de MEV e mapeamento do PAE nota-se aglomerados de partículas com diferentes tamanhos e que possuem grande teor de zinco (em rosa na imagem B). Na Figura 13B, observa-se também algumas regiões na cor azul, indicando a presença de ferro no PAE, porém em proporção muito menor do que o zinco (rosa). A imagem apresentada na Figura 13C, mostra que o fotocatalisador magnético possui morfologia distinta do PAE, pois pode-se notar a presença de partículas de maior dimensão, que indicam ser blocos de carvão contendo o PAE em sua superfície. Este resultado é confirmado na imagem D, obtida por mapeamento, onde nota-se claramente aglomerados de PAE, rico em zinco (cor rosa), sobre os blocos de carvão. Nesta imagem também é possível observar a presença de ferro (em azul - presente no RDA) sobre o carvão. Esses resultados corroboram com aquele obtido por DRX e confirmam que a obtenção do fotocatalisador, PAE/C/Fe, foi bem sucedida.

As imagens de MEV e mapeamento obtidas para as frações magnética (FM) e não magnética (FNM), apresentam diferenças significativas, onde a FM é constituída por partículas maiores com superfície mais regular contendo aglomerados de PAE, enquanto a FNM é formada por partículas menores. Observa-se que as imagens da FM (E e F) são semelhantes àquelas obtidas para o fotocatalisador magnético (C e D), apresentando regiões mais regulares, que sugerem ser blocos de carvão, contendo aglomerados de partículas de PAE e RDA em sua superfície. Porém é possível notar que na imagem F a cor rosa é menos predominante em relação



à imagem D, o que indica que parte do PAE foi removido durante a separação magnética realizada.

Figura 13 - Imagens de MEV e mapeamento obtida para as amostras PAE, PAE/C/Fe, FM e FNM.



Fonte: Da autora (2021)

Por outro lado, nota-se que na imagem F, há a predominância de ferro em comparação à imagem D, confirmando que a FM é mais rica em ferro do que o fotocatalisador PAE/C/Fe. Quando as imagens G e H, (amostra FNM), são comparadas com as imagens A e B (amostra PAE/C/Fe), também é possível notar semelhanças entre elas. Esses resultados mostram que durante a separação magnética, o PAE foi removido da superfície do compósito C/Fe, o que não era desejado, pois a redução da quantidade deste resíduo no fotocatalisador, ocasiona sua perda de atividade fotocatalítica.

A Tabela 3 apresenta os teores dos principais elementos que constituem os materiais estudados, obtidos por EDS. Os valores apresentados, apesar de serem semiquantitativos, confirmam o que foi observado nas imagens de mapeamento da Figura 13. Nota-se que após a separação magnética, o teor de zinco diminuiu na FM e aumentou na FNM, quando comparado com os valores presentes no PAE/C/Fe. Em relação ao teor de ferro, o resultado foi o inverso, a porcentagem aumentou na FM e diminuiu na FNM, conforme esperado.

Tabela 3 - Análise química qualitativa obtida por EDS para as amostras RDA, C/Fe, PAE, PAE/Fe/C, FN e FNM.

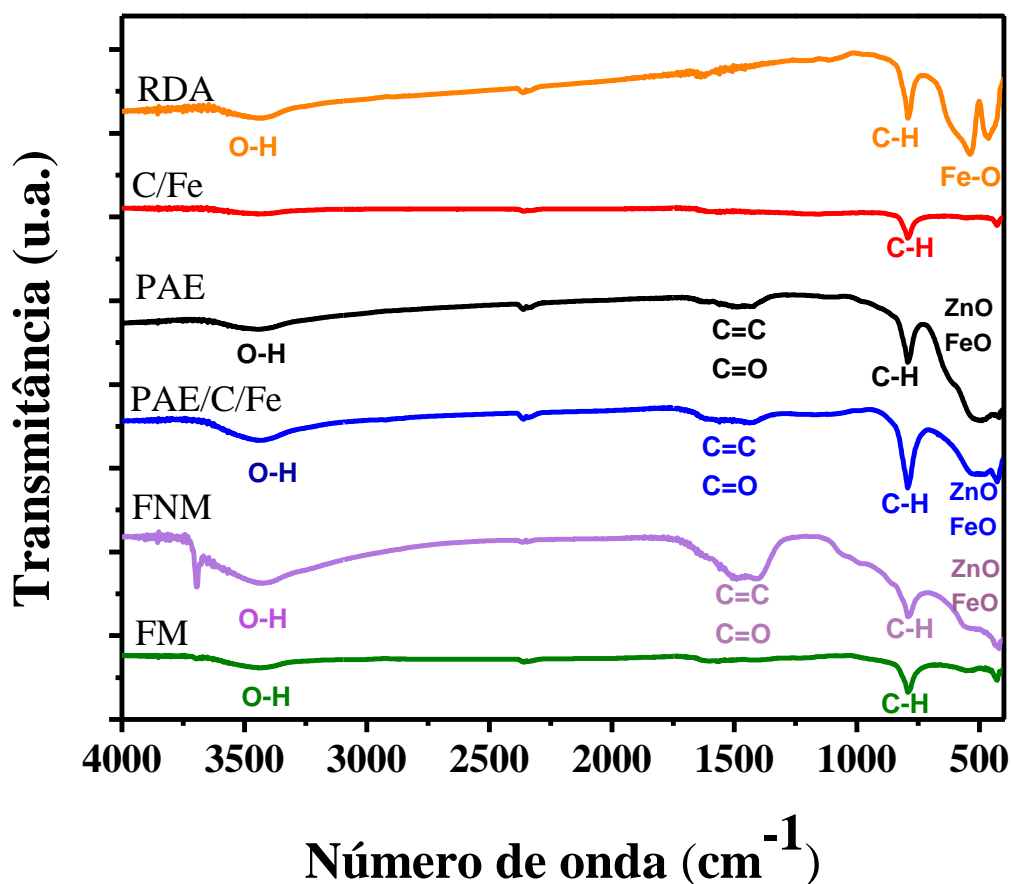
Amostra	Elementos (% atômica)			
	Zn	Mg	Fe	Outros
RDA	----	----	86	14
C/Fe	----	----	74	26
PAE	85	5	8	2
PAE/C/Fe	48	11	12	29
FM	32	5	39	24
FNM	60	34	6	0



### 5.1.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras deste estudo são apresentados na Figura 14 a seguir.

Figura 14 - Espectro Infravermelho para todas as amostras estudadas.



Fonte: Da autora (2021).

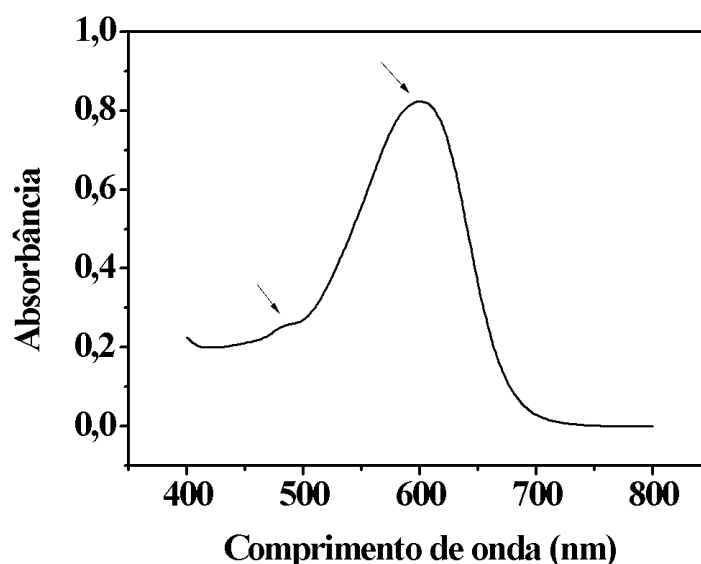
Em concordância com as informações obtidas na termogravimetria, todas as amostras apresentaram bandas em torno de  $3438 \text{ cm}^{-1}$  atribuídas à água adsorvida (LI et al, 2012). As bandas coincidentes em todas as amostras na região de  $780 \text{ cm}^{-1}$  é característica de vibração de flexão de  $=\text{C-H}$  e indicam a presença de matéria orgânica no (Mahalakshmi, Hema, Vijaya, 2020). As bandas preponderantes em aproximadamente  $600$  e  $400 \text{ cm}^{-1}$  confirmam a presença de óxido de ferro no resíduo da decaapagem ácida, equivalentes ao estiramento da ligação Fe-O. Para o PAE, PAE/C/Fe e a FNM, atribui-se a essas bandas também a presença de Zn-O,

confirmando a evidência já observada por DRX (NASUHA et al., 2017; ATLA et al., 2018). Além disso, observou-se também que as bandas entre  $1355\text{ cm}^{-1}$  e  $1640\text{ cm}^{-1}$  mostram a presença de matéria orgânica na composição do PAE, PAE/C/Fe e FNM, através de grupos aromáticos C=O e C=C.

## 5.2 Espectro na região do visível do Preto Remazol

A Figura 15 a seguir mostra o espectro obtido na região do visível para o corante Preto Remazol.

Figura 15 - Espectro na região do visível do corante PR ( $40\text{ mg.L}^{-1}$ ).



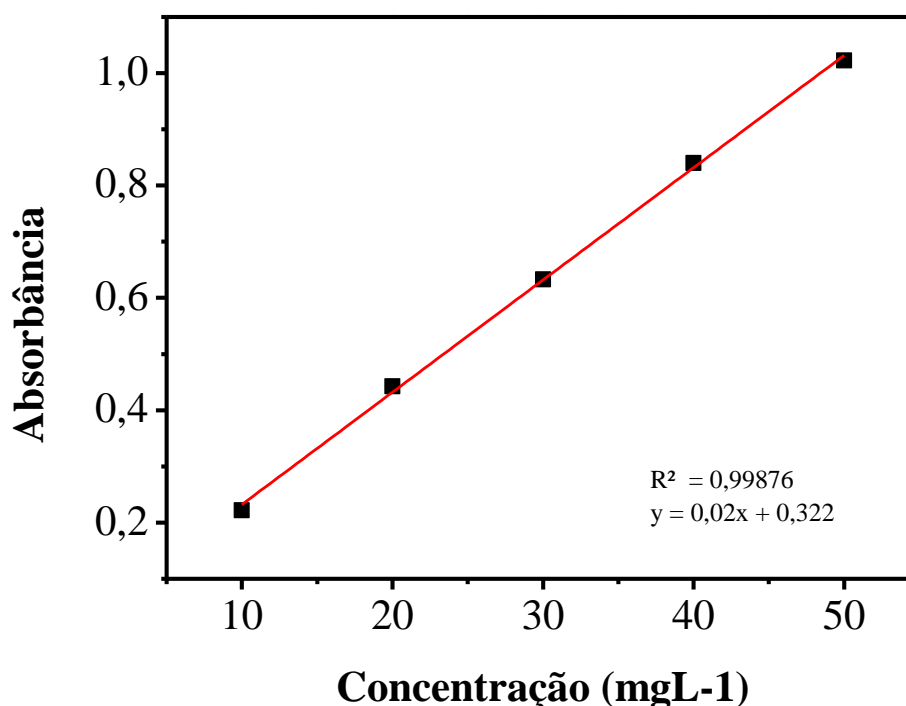
Fonte: PEREIRA (2016).

Observa-se que o corante apresenta duas bandas de absorção, respectivamente localizadas em 490 e 598 nm. A banda em 598 nm representa o grupo cromóforo da molécula do corante (ligação N=N do grupo azo). Desta maneira, este comprimento de onda foi escolhido para acompanhar os processos de adsorção e descoloração do Preto Remazol, uma vez que a descoloração se deve a quebra das ligações N=N e C-N pelos radicais formados durante a reação de fotocatalise que reagiram com a matéria orgânica presente na solução (PEREIRA et al., 2019; PUENTES-CARDENAS et al., 2012).

### 5.3 Curva Analítica do corante Preto Remazol

Soluções de diferentes concentrações do corante PR foram preparadas (10, 20, 30, 40 e 50mgL<sup>-1</sup>) e as absorbâncias foram obtidas no comprimento de onda igual a 598 nm. Com os resultados obtidos foi plotada a curva analítica, conforme apresentada na Figura 16.

Figura 16 - Curva Analítica do corante Preto Remazol.

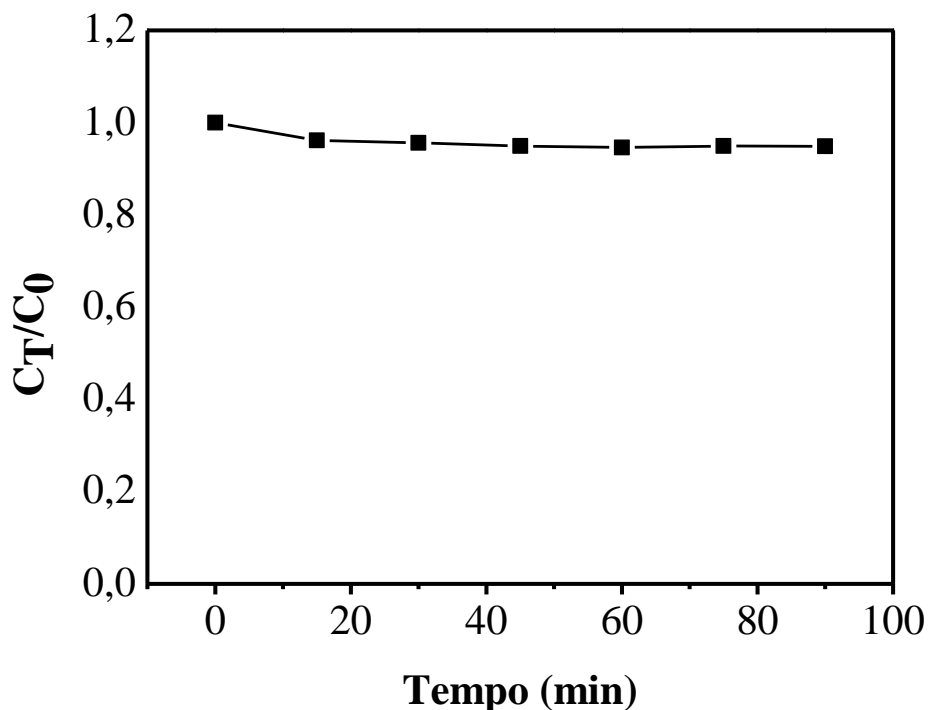


Fonte: Da autora (2021)

### 5.4 Cinética de Adsorção do Preto Remazol

Sabe-se que a adsorção pode ocorrer juntamente com a fotocatalise. Portanto, um estudo acerca da quantidade adsorvida se faz útil a fim de que se possa avaliar os dois processos separadamente. Assim, inicialmente, foi feito um estudo da cinética de adsorção do corante Preto Remazol deixando 200 mL da solução em contato com o fotocatalisador sem a presença de qualquer fonte luminosa. Observou-se, conforme a Figura 17 que o corante foi pouco adsorvido pelo fotocatalisador PAE/C/Fe ao longo do tempo até atingir um equilíbrio.

Figura 17 - Cinética de adsorção do PR durante 90 minutos.



Fonte: Da autora (2021).

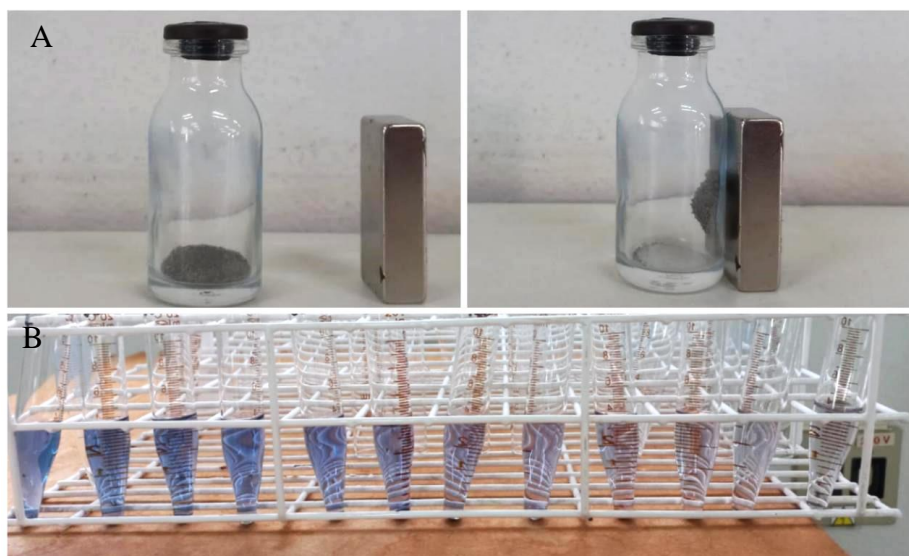
Nota-se que, nos 15 primeiros minutos, a adsorção foi mais evidente diminuindo o processo com o decorrer do tempo. O contato corante-fotocatalisador foi mantido até 90 minutos, onde o contaminante orgânico sofreu uma queda em sua concentração de 5,1%. Esta quantidade é considerada baixa, e pode indicar uma baixa área superficial do material preparado. Desta maneira, antes do início de todas as reações fotocatalíticas, o fotocatalisador foi deixado em contato com o corante durante 90 minutos em ambiente escuro para eliminar o efeito da adsorção.

## 5.5 Testes Fotocatalíticos

As reações fotocatalíticas foram realizadas em diferentes condições experimentais, como: variando a massa de fotocatalisador, intensidade da radiação UV e área de incidência da radiação. A Figura 18A mostra o fotocatalisador obtido no presente trabalho, onde pode ser observada claramente sua propriedade magnética e o processo de descoloração com aplicação

do mesmo (Figura 18B), evidenciando que a mesma foi efetiva. Os resultados obtidos são apresentados a seguir.

Figura 18 - Fotocatalisador magnético sintetizado: A) Material na presença de um ímã apresentando propriedade magnética e B) Processo de descoloração do corante PR. (150mg de PAE/C/Fe, 51W e 133 cm<sup>2</sup>).

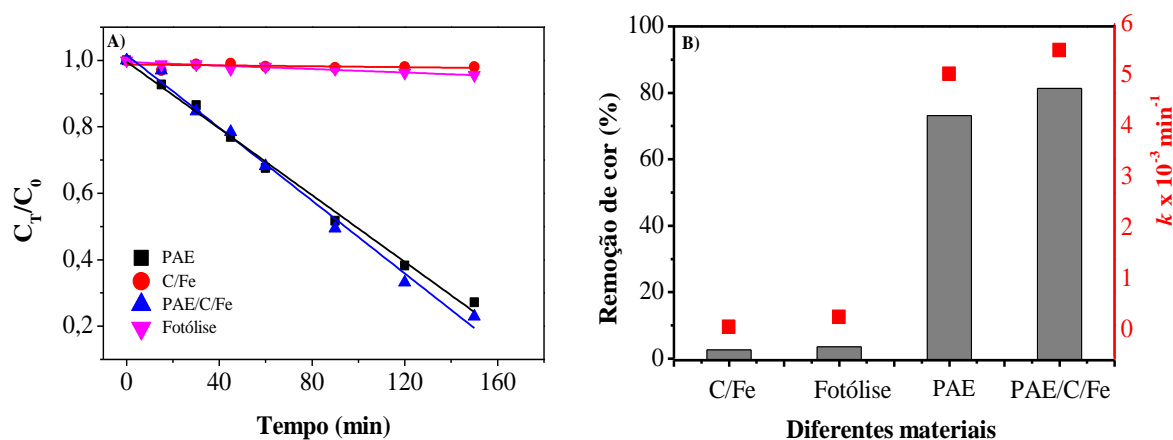


Fonte: Da autora (2021).

### 5.5.1 Reações realizadas com PAE, PAE/C/Fe, C/Fe e fotólise do PR

As reações fotocatalíticas para descoloração do corante preto remazol, foram realizadas utilizando-se o fotocatalisador magnético PAE/C/Fe, PAE e C/Fe a fim de avaliar as suas respectivas eficiências. Além disso, também foi feita a reação de fotólise, ou seja, sem a presença do fotocatalisador magnético, com o objetivo de avaliar a estabilidade química do corante quando exposto à radiação UV. A figura 19 a mostra a degradação do corante em função do tempo de reação durante 155 minutos na presença de radiação UV (lâmpada Hg 51W).

Figura 19 - A) Reações fotocatalíticas para descoloração do corante PR utilizando PAE/C/Fe, PAE e C/Fe. B) Constantes de velocidade de descoloração do PR ( $k$ ) e porcentagem de remoção.



Fonte: Da autora (2021).

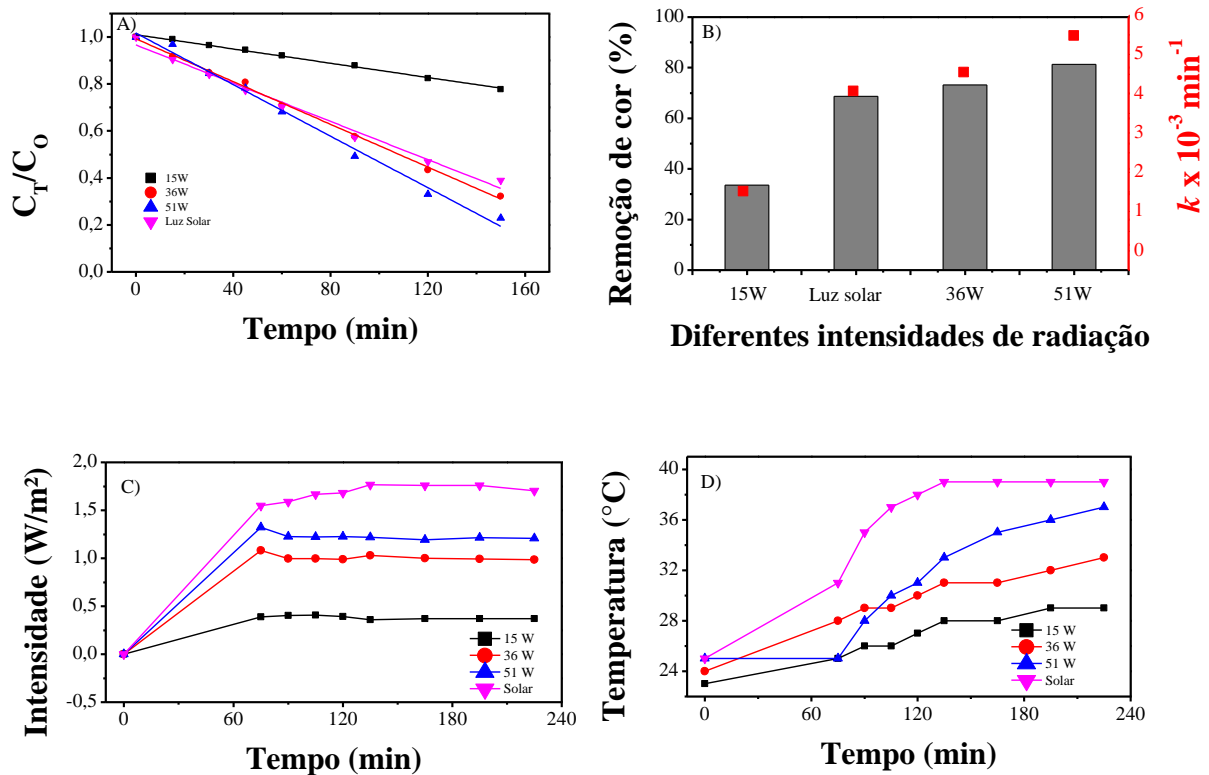
Observa-se na Figura 19A, que as reações de fotólise do PR e aquela realizada na presença do compósito C/Fe, não ocasionou a descoloração do PR até 155 minutos. Por outro lado, as reações realizadas na presença do PAE e PAE/Fe/C, houve descoloração de cerca de 80%. A linearidade apresentada nos resultados dessas reações, sugerem uma cinética de pseudo ordem zero. Desta forma, a constante de velocidade de descoloração do PR ( $k$ ) foi calculada pelo coeficiente angular da reta linearizada. Os valores de  $k$  e a porcentagem de descoloração do corante foram plotados no gráfico da Figura 19B. Esses resultados confirmam que as reações de fotólise e na presença do C/Fe não apresentaram descoloração significativa do PR. Já as reações realizadas com o PAE e PAE/C/Fe apresentaram valores de  $k$  e porcentagem de descoloração muito similares. Esses resultados mostram que o fotocatalisador magnético possui eficiência similar à do PAE para descolorir o PR. Esta eficiência se deve à atividade fotocatalítica apresentada pelo semicondutor ZnO presente no resíduo PAE.

### 5.5.2 Reações Realizadas com Diferentes Intensidades de Radiação UV

As diferentes intensidades luminosas foram obtidas através de um reator com lâmpada de Hg com potências de 15, 36 e 51W e também luz solar. A Figura 20A mostra os resultados obtidos nas reações de descoloração do PR utilizando 150 mg de fotocatalisador magnético, as constantes de velocidade  $k$  e as porcentagens de descoloração do PR em função da intensidade

ou tipo de radiação (Figura 20B), e intensidade das radiações (Figura 20C) e temperatura (Figura 20D) monitorados durante as reações.

Figura 20 - Reações de fotodegradação em diferentes intensidades de radiação, constantes de velocidade  $k$  e porcentagem de descoloração.



Fonte: Da autora (2021).

Observa-se na Figura 20A que a descoloração do PR aumentou com a potência das lâmpadas utilizadas nas reações e nota-se também grande linearidade entre os pontos obtidos. Desta forma, considerando que essas reações possuem cinética de pseudo ordem zero, os valores da constante de velocidade de descoloração e porcentagem de descoloração obtidos foram plotados no gráfico da Figura 20B. Esses resultados mostram que as reações realizadas na presença de lâmpadas de 15, 36 e 51W apresentaram valores de  $k$  iguais a 1,52, 4,55 e 5,48  $\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , respectivamente. O aumento nesses valores, assim como a porcentagem de descoloração, mostra claramente que a potência da lâmpada utilizada nas reações é

extremamente importante para a eficiência do processo. Estes resultados estão relacionados com o aumento da quantidade de fótons emitidos pelas lâmpadas conforme sua potência. Na Figura 20C nota-se que a intensidade da radiação UV aumenta com a potência da lâmpada e que durante as reações há uma constância na intensidade. Sendo assim, o aumento da eficiência das reações realizadas com lâmpadas de maior potência, está diretamente relacionado com dois fatores: aumento da intensidade da radiação e da temperatura das reações (Figura 20D). O aumento da intensidade da radiação aumenta a quantidade de fótons emitidos e que chegam à superfície do fotocatalisador. Desta forma, a excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução do ZnO, presente no PAE, será maior, o que irá gerar maior número de espécies radicalares para oxidar a matéria orgânica presente no meio reacional. O aumento da temperatura também aumenta a velocidade das reações devido ao aumento na energia e número de colisões entre os reagentes.

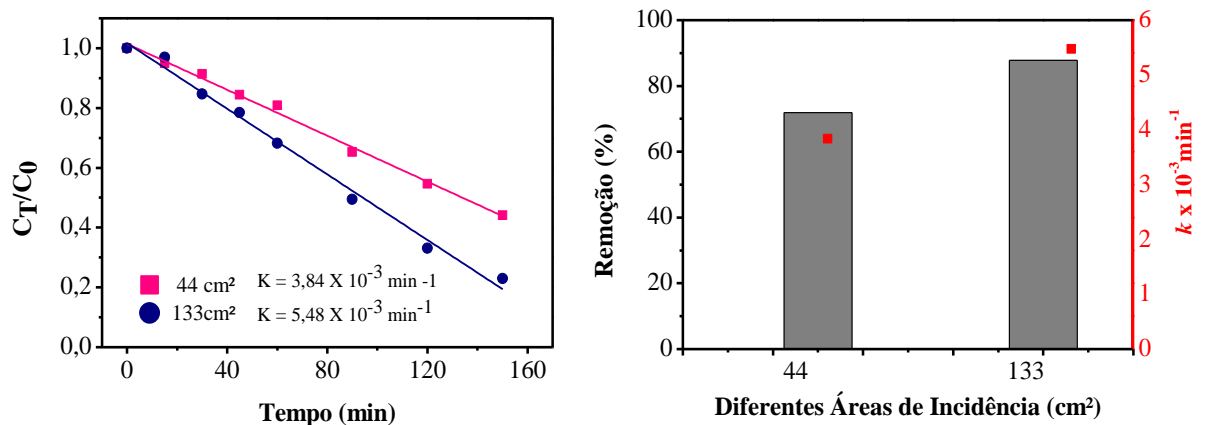
É interessante notar que a radiação solar apresentou maior intensidade, porém a eficiência da reação fotocatalítica foi similar àquela realizada com potência de 36W e menor do que a reação realizada com lâmpada de 51W. Como o ZnO necessita de radiação de alta energia (387 nm) para ocorrer a excitação eletrônica e consequentemente gerar radicais, esses resultados estão relacionados com os seguintes fatores: (i) a radiação solar que chega na superfície Terrestre, possui pequena porcentagem de radiação UV-A (315 a 400 nm) e UV-B (280 a 315 nm) e não possui radiação UV-C (200 a 280 nm), (ii) as lâmpadas de Hg de baixa pressão utilizadas neste trabalho, emitem radiação de alta energia com comprimento de onda principal em 254 nm. Desta forma, a reação realizada com luz solar apresentou menor eficiência do que a reação realizada na presença da lâmpada de 51W, devido à maior energia da radiação emitida por esta fonte luminosa e não devido à intensidade da radiação.



### 5.5.3 Reações Realizadas em Reatores com Diferentes Áreas de Incidência

As reações de fotodegradação foram realizadas em reatores com áreas de incidência da radiação iguais a 44cm<sup>2</sup> (A1) e 133 cm<sup>2</sup> (A2).

Figura 21 - Reações fotocatalíticas realizadas em reatores com diferentes áreas de incidência (A1 e A2) da radiação UV e valores de  $k$  e porcentagem de descoloração em função de A1 e A2.



Fonte: Da autora (2021).

Observou-se que o aumento na área de incidência da radiação acarretou em maior eficiência fotocatalítica, onde a reação realizada em reator com 133 cm<sup>2</sup> de abertura, aumentou em 22% a eficiência do processo. Os valores da constante de descoloração obtidos, considerando cinética de pseudo-ordem zero, mostrou valores iguais a 3,84 e 5,48 x 10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup>, para as reações realizadas com áreas de incidências de 44 e 133 cm<sup>2</sup>, respectivamente. Essa diferença representa um aumento de aproximadamente 37% na velocidade da reação. Este aumento está relacionado com a maior exposição das partículas dos fotocatalisador à radiação quando se aumenta a área da de incidência. Resultado semelhante foi obtido por Pereira, et al. (2019) quando aumentou em três vezes a área de incidência e conseguiu aumentar a eficiência do processo em aproximadamente 1,8 vezes.

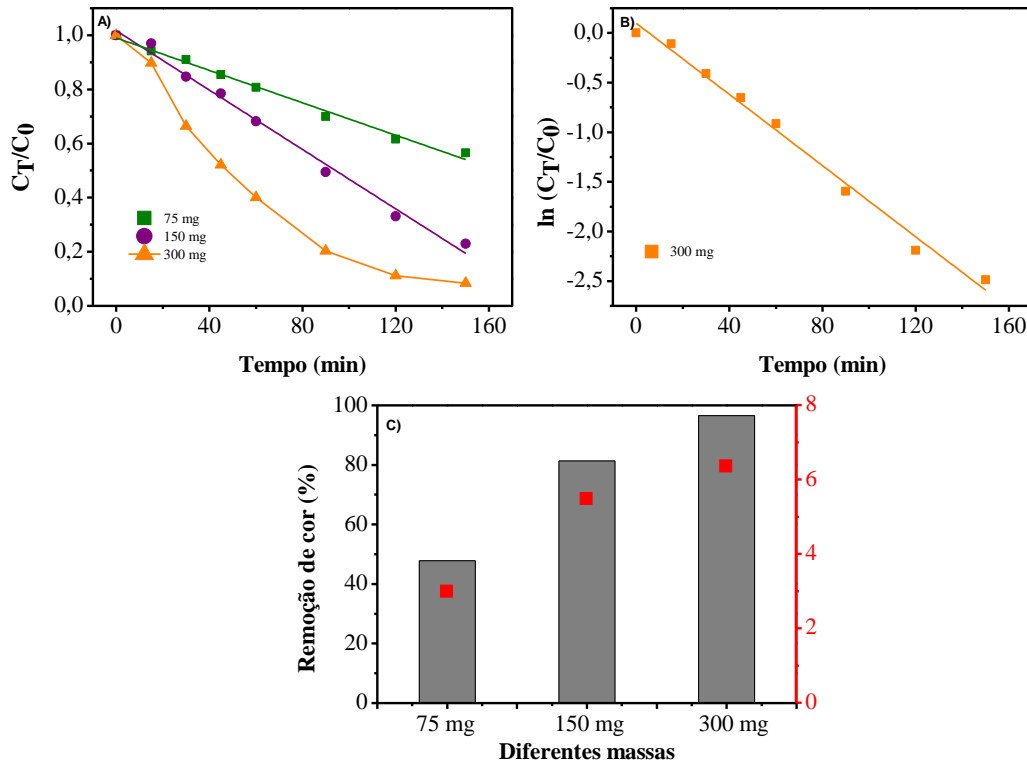
#### 5.5.4 Reações Realizadas Utilizando Diferentes Massas de Fotocatalisador

A fim de encontrar a massa ótima de PAE/C/Fe que proporciona maior eficiência na remoção do contaminante, foram realizadas três reações utilizando 75, 150 e 300 mg do fotocatalisador. (Figura 22). Nota-se que a porcentagem de descoloração do PR aumentou com o aumento da massa de fotocatalisador, chegando a descolorir 98% em 155 minutos de reação. A melhor eficiência com maiores massas de PAE/C/Fe se deve ao maior número de partículas do fotocatalisador disponíveis para receber radiação, o que aumenta a formação de radicais.

Os dados da Figura 22A, indicam que as reações realizadas com 75 e 150 mg de fotocatalisador possuem cinética de pseudo ordem zero (resultados lineares), enquanto que a reação realizada com 300 mg a cinética pode ser de pseudo primeira ordem. Desta forma, foi realizado tratamento cinético para obtenção da constante de velocidade de descoloração do PR construindo o gráfico  $\ln(C_t/C_0)$  em função do tempo de reação. O resultado linear (Figura 22B), confirmou a cinética de pseudo primeira ordem da reação.

A Figura 22C apresenta os valores de  $k$  e porcentagem de descoloração do PR em função da massa de fotocatalisador. Esses resultados mostram claramente o aumento da eficiência do processo com a massa de PAE/C/Fe.

Figura 22 - Reações fotocatalíticas realizadas em reatores com diferentes massas de fotocatalisador (75mg, 150mg e 300mg) e valores de  $k$  e porcentagem de descoloração em função das diferentes massas.

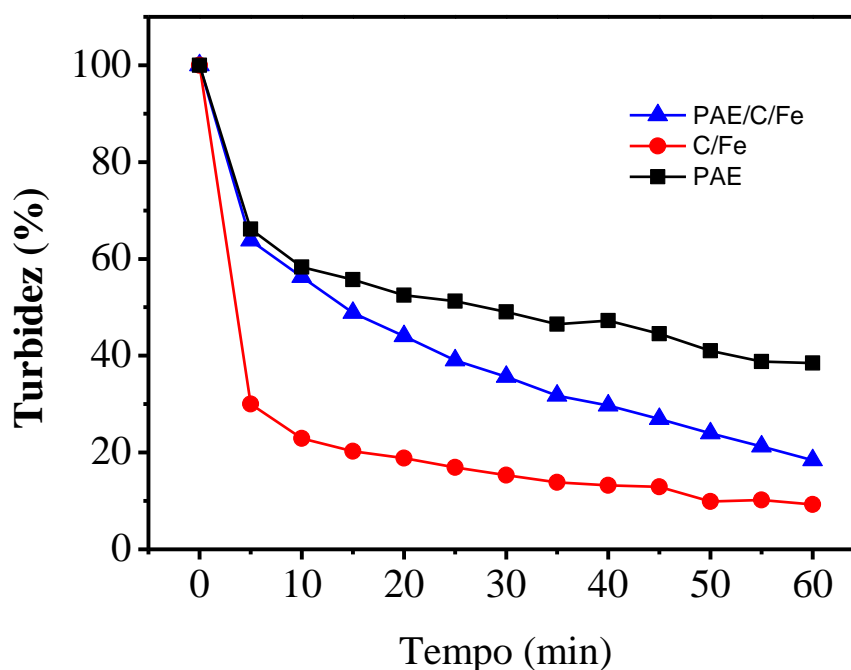


Fonte: Da autora (2021).

## 5.6 Cinética de Sedimentação

Para investigar a facilidade de separação do fotocatalisador magnético no meio aquoso, foi realizado teste de sedimentação utilizando um turbidímetro. A Figura 23 apresenta a turbidez da solução em função do tempo quando as amostras PAE, PAE/C/Fe e C/Fe foram colocadas em água destilada, agitadas e a separação foi acompanhada ao longo do tempo na presença de campo magnético (ímã).

Figura 23 - Turbidez em função do tempo de separação das amostras PAE, C/Fe e PAE/C/Fe na presença de campo magnético.



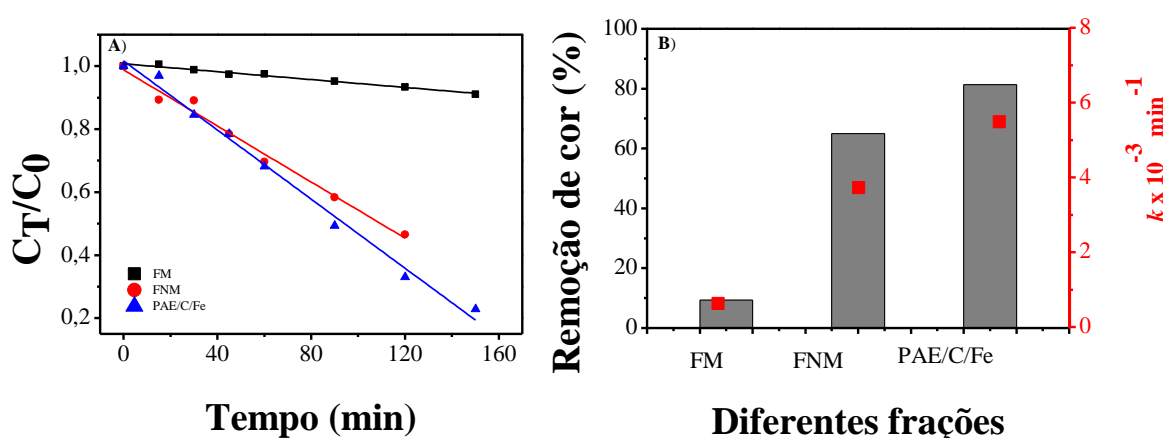
Fonte: Da autora (2021).

Nota-se que nos primeiros minutos a separação foi mais rápida para todos os materiais. Em 5 minutos houve cerca de 70, 37 e 36% de redução da turbidez nos experimentos realizados com C/Fe, PAE/C/Fe e PAE, respectivamente. No final do experimento (60 minutos), nota-se redução de 91, 81 e 62% para C/Fe, PAE/C/Fe e PAE, respectivamente. Esses resultados mostram que após adicionar o PAE no compósito magnético, C/Fe, suas propriedades magnéticas diminuíram, mas ainda foi possível realizar a separação de 81% das partículas. Nota-se também que a separação do fotocatalisador magnético foi mais eficiente do que aquela realizada para o PAE. A permanência de 19% na turbidez do experimento realizado com o fotocatalisador PAE/C/Fe, mostra que uma fração deste material permaneceu em suspensão, indicando ausência de propriedade magnética. Isso indica que parte do PAE presente na amostra PAE/C/Fe pode estar sofrendo lixiviação ou não se fixou no compósito C/Fe pela metodologia utilizada. Sendo assim, foi realizado experimento para separar a fração magnética (FM) da fração não magnética (FNM) presente no PAE/C/Fe.

## 5.7 Reações realizadas com as Frações Magnética e Não Magnética do Fotocatalisador PAE/C/Fe

A Figura 24 apresenta os resultados das reações fotocatalíticas realizadas utilizando as frações magnética e não magnética do fotocatalisador (A) e os dados cinéticos com porcentagem de descoloração obtidos (B).

Figura 24 – A) Reações fotocatalíticas realizadas com as frações magnética (FM) e não magnética (FNM) do fotocatalisador PAE/C/Fe e B) Valores de  $k$  e porcentagens de descoloração do PR (B).



Fonte: Da autora (2021).

Nota-se que após realizar a separação das frações magnética e não magnética, houve redução na eficiência fotocatalítica, principalmente para a FM. Estes resultados confirmam que parte do PAE presente no fotocatalisador PAE/C/Fe lixiviou, fazendo com a FM apresentasse baixa eficiência fotocatalítica (10%). Este resultado está muito claro nos gráficos da Figura 23, onde nota-se redução de cerca de 87 e 90% na eficiência de descoloração e velocidade da reação, respectivamente. Por outro lado, a FNM apresentou boa atividade fotocatalítica, indicando que esta fração é constituída principalmente pelo PAE.

Vale ressaltar, que a cada etapa de lavagem do fotocatalisador PAE/C/Fe ocorreu lixiviação do PAE e que o experimento de separação magnética foi realizado várias vezes até que toda a FNM fosse extraída do PAE/C/Fe. Sendo assim, para melhor avaliar a redução de atividade e lixiviação do PAE do fotocatalisador, teria sido melhor realizar testes de reuso do PAE/C/Fe e simultaneamente realizar testes de sedimentação.

## 6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que foi possível preparar um fotocatalisador magnético a partir dos resíduos pó de aciaria elétrica (PAE), alcatrão (AC) e resíduo da decapagem ácida (RDA). Os resultados de caracterização mostram que foi possível impregnar o PAE na superfície do compósito magnético C/Fe, também preparado neste trabalho. Resultados de DRX mostram que as principais fases presentes no PAE são ZnO e MgO, e no fotocatalisador PAE/C/Fe são: ZnO, MgO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, carvão amorfo. As reações fotocatalíticas mostram que o PAE e o fotocatalisador magnético PAE/C/Fe possuem atividade fotocatalítica similares para descolorir o corante têxtil Preto Remazol (PR) e que as melhores condições para essas reações são: área de incidência da radiação 133 cm<sup>2</sup>, massa de fotocatalisador de 300 mg, potência da radiação UV de 51W. A reação realizada com luz solar também apresentou ótimo resultado (70%). Os testes de sedimentação indicaram que parte do PAE presente no fotocatalisador magnético sofre lixiviação. Este processo irá ocorrer a cada uso do fotocatalisador até que sua atividade fotocatalítica reduza à 10%. Desta forma, conclui-se que o fotocatalisador PAE/C/Fe apresenta alta eficiência fotocatalítica para descolorir o corante PR e propriedades magnéticas que facilitam sua separação do meio reacional, porém, parte do PAE presente em sua composição se desprende conforme o seu uso ocasionando perda de eficiência. Sendo assim é necessário aprimorar a etapa de preparação do fotocatalisador magnético com o objetivo de reduzir a lixiviação do PAE durante as reações.

## REFERÊNCIAS

- AGRAWAL, A.; SAHU, K. K.; PANDEY, P. D. Solid waste management in non-ferrous industries in India. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 42, p. 99 – 120, 2004.
- AHMED, M. H. M.; BATALHA, N.; QIU, T.; HASAN, MD. M.; ATANDA, L.; AMIRALIAN, N.; WANG, L.; PENG, H.; KORANOVA, M. Red-mud based porous nanocatalysts for valorisation of municipal solid waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 396, 2020.
- ANDRADE, I. C. M.; MAGALHÃES, S. R. Aproveitamento do pó de balão para fabricação de tijolos e cerâmicas vermelhas na construção civil. **Interação – Revista de Ensino, Pesquisa e Extensão**, 2013.
- ALBERTI, S.; CARATTO, V.; PEDDIS, D.; BELVISO, C.; FERRETTI, M. Synthesis and characterization of a new photocatalyst based on TiO<sub>2</sub> nanoparticles supported on a magnetic zeolite obtained from iron and steel industrial waste. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 797, p. 820 – 825, 2019.
- ALVES, E. O. **Estudo do efeito da adição de partículas de reforço de pó de aciaria elétrica em compósito de matriz metálica**. Tese (Doutora em Engenharia Mecânica). Universidade Federal de Pernambuco, 2019.
- ARAÚJO, J. A.; SCHALCH, V. Recycling of electric arc furnace (EAF) dust for use in steel making process. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 3, n. 3, p. 274 – 279, 2014.
- ARAUJO, L. A. **Manual de siderurgia – Transformação** – São Paulo, Arte Ciência , vol. 2. 1997.
- ARCELORMITTAL. **Gestão de Resíduos e Coprodutos**. Disponível em <<https://brasil.arcelormittal.com/sustentabilidade/meio-ambiente/acos-longos/gestao-residuos-coprodutos>>. Acesso em: 22 dez. 2021.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004: Resíduos Sólidos - Classificação**. Rio de Janeiro, 2004.
- ATLA, S. B., LIN, W., CHIEN, T., TSENG, M., SHU, J., CHEN, C., CHEN, C. Fabrication of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO magnetite core shell and its application in photocatalysis using sunlight. **Materials Chemistry and Physics**, v. 216, p. 380 – 386, 2018.
- BABAR, S.; GAVADE, N.; Shinde, H.; GORE, A.; Mahajan, P.; Lee, K. H.; Bhuse, V.; Garadkar, K. An innovative transformation of waste toner powder into magnetic g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photocatalyst: Sustainable e-waste management. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, 2019.

BILINSKA, L.; GMUREK, M.; LEDAKOWICZ, S. Comparison between industrial and simulated textile wastewater treatment by AOPs – Biodegradability, toxicity and cost assessment. **Chemical Engineering Journal**, v. 306, p. 550-559, 2016.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Resolução nº 313, de 29 de outubro de 2002. Dispõe sobre o Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais. Diário Oficial da União, Brasília DF, 22 de novembro de 2002.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Diário Oficial da União, Brasília DF, 22 de novembro de 2011.

BRASIL. Ministério do Trabalho e Emprego. NR 25 – Resíduos Industriais, 1978. Disponível em: < <http://acesso.mte.gov.br/data/files/8A7C816A31B027B80131B4F9B2F25242/nr25.pdf>>. Acesso em: 12 de mar. 2022.

BRASIL. **Presidência da República do Brasil**. Lei n. 12.305/2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a lei n.9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília DF, 2017.

BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. Processo Oxidativo Avançado e sua Aplicação Ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 1, n. 3, p. 36-47, 2012.

BUITRAGO, L. J. H. et al. Microstructural, thermochemistry and mechanical evaluation of self-reducing pellets using electric arc furnace (EAF) dust containing zinc for Waelz process. **Revista Matéria**, v. 23, p.1-13, 2018.

BUZIN, P. J. W. K. **Desenvolvimento de um processo para redução de teor de cloro no pó de aciaria elétrica**. Tese (Doutor em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.

CHAN, W. P.; YUSOFF, S. A. M. B.; VEKSHA, A.; GIANNIS, A.; LI, T. T.; LISAK, G. Analytical assessment of tar generated during gasification of municipal solid waste: Distribution of GC–MS detectable tar compounds, undetectable tar residues and inorganic impurities. *Fuel*, v. 268, 2020.

CHEVRANT, L.J.S. **Treinamento para Aciaria da ArcelorMittal**. In 2º Seminário de Aciaria Elétrica – ArcelorMittal Brasil, Juiz de Fora, 2013.

CHINNATHAMBI, A. Synthesis and characterization of spinel FeV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> coupled ZnO nanoplates for boosted white light photocatalysis and antibacterial applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 890, 2021.

CHRIST, L. G.; SALAZAR, R. F. S. Classificação de Resíduos Sólidos Industriais – Histórico, Perspectivas e Gestão Ambiental no município de Cunha Porã – SC. **Disciplinarum Scientia. Série: Naturais e Tecnológicas**, Santa Maria, v. 14, n. 2, p. 181-193, 2013.



CULLIVAN, J.; CULLIVAN, B. Economic and Chemical Comparisons of Hydrochloric Acid Recovery Technologies for Iron Pickling Operations. **Beta Control Systems**, Inc. 2013.

DEY, S.; DAS, S.; KAR, A. K. Role of precursor dependent nanostructures of ZnO on its optical and photocatalytic activity and influence of FRET between ZnO and methylene blue dye on photocatalysis. **Materials Chemistry and Physics**, v. 270, 2021.

DINIZ, C. V.; FONSECA, M. E.; BINATTI, I.; ARDISSON, J. D.; LORENÇON, E.; MAMBRINI, R. V. Magnetic catalysts based on electric arc furnace dust used to remove pollutants. **Research on Chemical Intermediates**, v. 44, p. 4339 – 4351, 2018.

FERNANDES, A. M.; OLIVEIRA, J. A.; GOUVEIA, L. L. A.; OLIVEIRA, C. A. S.; TEIXEIRA, R. L. P. Estudo da substituição parcial do pó de pedra por pó de balão em blocos pré-moldados de concreto. 71º Congresso Anual da ABM – Internacional e 16º ENEMET – Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, Rio de Janeiro, 2016.

FILHO, I. J. C.; FERREIRA, H. K. L.; SILVA, S. K. G.; MACHADO, S. E. F.; ZAIDAN, L. E. M. C.; LIMA, V. F.; MARQUES, O. M.; JUNIOR, A. J. N. Otimização do processo de remoção do corante preto de remazol B por uso de biomassa mista de *Aspergillus niger* van Tieghem, 1867 (Ascomycota: Trichocomaceae) e *Pennisetum purpureum* Schumach., 1827 (Poales: Poaceae). **Revista Brasileira de Gestão Ambiental e Sustentabilidade**, v. 3, n. 6, 2016.

FREIRE, I. A.; NOVA, G. N. C.; FILHO, N. M. L.; Estudo de Adsorção para Remoção do Corante Remazol Preto B em Solução Aquosa Utilizando Carvão Ativado. **Revista Processos Químicos**, v. 11, n. 22, p. 71-76, 2017.

FOX, T. J.; RANDALL, C. D.; GROSS, D. H. GROSS. 1993. **Steel Pickling: A Profile**. Draft Report, Center for Economics Research, Research Triangle Institute, Research Triangle Park, NC.

GARCÍA-FERNÁNDEZ, I. et al. Disinfection of urban effluents using solar TiO<sub>2</sub> photocatalysis: A study of significance of dissolved oxygen, temperature, type of microorganism and water matrix. **Catalysis Today**, v. 240, p. 30-38, 2015.

GERDAU. **Coprodutos**. Disponível em <<https://www2.gerdau.com.br/coprodutos>>. Acesso em: 27 nov. 2021.

GLÓRIA, L. M.; VIVEIROS, B. V. G. **Análise econômica de processo de recuperação de ácido clorídrico**. Revista Acadêmica Oswaldo Cru, 17ª edição, 2016.

HABIB, A.; BHATTI, H. N.; LQBAL, M. Metallurgical Processing Strategies for Metals Recovery from Industrial Slags. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, 2019.

HOLKAR, C. R.; JADHAV, A. J.; PINJARI, D. V.; MAHAMUNI, N. M.; PANDIT, A. B. A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches. **Journal of environmental management**, v. 182, p. 351 - 366, 2016.

HORVAT, A.; KWAPINSKA, M.; ARAMOUNI, N. A. K.; LEAHY, J. J. Solid phase adsorption method for tar sampling – How post sampling treatment affects tar yields and volatile tar compounds? **Fuel**, v. 291, 2021.

IABr. **Produção Siderúrgica Brasileira**. Rio de Janeiro: Instituto Aço Brasil, 2022a. Disponível em: <<https://institutoacobrasil.net.br/site/estatistica-de-desempenho>>. Acesso em: 12 jan. 2022.

IABr. **O aço – Processo Siderúrgico**. Rio de Janeiro: Instituto Aço Brasil, 2022b. Disponível em: <<https://institutoacobrasil.net.br/site/processo-siderurgico>>. Acesso em: 16 jan. 2022.

IABr. **O parque Siderúrgico**. Rio de Janeiro: Instituto Aço Brasil, 2022c. Disponível em: <<https://institutoacobrasil.net.br/site/parque-siderurgico>>. Acesso em: 05 jan. 2021.

INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA - IPEA. Diagnóstico dos Resíduos Sólidos Industriais - Relatório de Pesquisa. 2012. Disponível em: <[http://repositorio.ipea.gov.br/bitstream/11058/7668/1/RP\\_Diagn%C3%B3stico\\_2012.pdf](http://repositorio.ipea.gov.br/bitstream/11058/7668/1/RP_Diagn%C3%B3stico_2012.pdf)>. Acesso em: 11 de set. de 2021.

KHAN, R.; PATEL, V.; KHAN, Z. Bioremediation of dyes from textile and dye manufacturing industry effluent. **Abatement of Environmental Pollutants**. Chapter 5, 2020.

KHAN, Z.; KUNAL, J.; ANKITA, S.; DATTA, M. Microaerophilic degradation of sulphonated azo dye – Reactive Red 195 by bacterial consortium AR1 through co-metabolism. *Internacional Biodeterioração & Biodegradação*, v. 94, p. 167 – 175, 2014.

LEOPOLDINO, C. C. L.; BARBOSA, D. C.; MENDONÇA, F. M.; INFANTE, C. E. D. C.; NOGUEIRA, E. A. T. Impactos ambientais e financeiros da implantação do gerenciamento de resíduos sólidos em um complexo siderúrgico: um estudo de caso. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 24, n. 6, p. 1239 – 1250, 2019.

LI, Y. S.; CHURCH, J. S.; WOODHEAD, A. L. Infrared and Raman spectroscopic studies on iron oxide magnetic nano-particles and their surface modifications. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, p. 1543 – 2550, 2012.

LI, C.; SUZUKI, K. Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification-an overview. *Renew Sus Energ Rev*, v. 13, p. 594–604, 2013.

LICURGO, J. S. C. **Propriedades morfológicas, estruturais, elétricas e óticas de filmes de óxido de zinco dopados com cobre depositados por spray-pirólise**. Dissertação (Mestre em Engenharia e Ciências dos Materiais). Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2018.

LIMA, G. G. C.; LIMA, C. A. P.; VIEIRA, F. F.; SILVA, E. M. Estudo comparativo da aplicação de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e ZnO na descoloração fotocatalítica de uma solução de corante empregando radiação UV artificial. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 1, p. 22 – 27, 2014.

LIMA, M. S.S.; THIVES, L. P. Evaluation of red mud as filler in Brazilian dense graded asphalt Mixtures. **Construction and Building Materials**, v. 260, 2020.

LIU, H.; XIA, T.; SHON, H. K.; VIGNESWARAN, S. Preparation of titania-containing photocatalysts from metallurgical slag waste and photodegradation of 2,4-dichlorophenol. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 17, p. 461 – 467, 2011.

LOBATO, N. C. C. **Gerenciamento de Resíduos Sólidos na Indústria Siderúrgica**. Dissertação (Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas). Universidade Federal de Minas Gerais, 2014.

LOZANO-LUNAR, A., SILVA, P. R., BRITO, J., FERNÁNDEZ, J. M., JIMÉNEZ, R. Safe use of electric arc furnace dust as secondary raw material in self-compacting mortars production. **Journal of Cleaner Production**, v. 211, p. 1375 - 1388, 2019.

LUGO-VEGA, C. S.; SERRANO-ROSALES, B.; LASA, H. Immobilized particle coating for optimum photon and TiO<sub>2</sub> utilization in scaled air treatment photo reactors. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 198, p. 211 – 223, 2016.

MAHALAKSHMI S.; HEMA, N.; VIJAYA P.P. In vitro biocompatibility and antimicrobial activities of zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) prepared by chemical and green synthetic route - A comparative study. **BioNanoScience**, v. 10, n. 1, p. 112-121, 2020.

MARTINS, G. B. C.; SUCUPIRA, R. R.; SUAREZ, P. A. Z. A Química e as Cores. Revista Virtual de Química, v. 7 n. 4, p. 1508 - 1534, 2015.

MASLEHUDDIN, M.; AWAN, F. R.; SHAMEEM, M.; IBRAHIM, M.; ALI, M. R. Effect of electric arc furnace dust on the properties of OPC and blended cement concretes. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 1, p. 308 - 312, 2011.

METZ, J. C. **Avaliação do uso combinado de pó de aciaria elétrica (PAE) com resíduo do forno de cal (RFC) na hidratação de pastas de cimento**. Dissertação (Mestre em Engenharia Civil). Universidade do Vale do Rio dos Sinos, 2016.

NASUHA, N.; ISMAIL, S.; HAMEED, B. H. Activated electric arc furnace slag as an effective and reusable Fenton-like catalyst for the photodegradation of methylene blue and acid blue 29. **Journal of Environmental Management**, v. 196, p. 323 - 329, 2017.

NOGUEIRA, A. E. **Novos materiais a base de nióbio para utilização na degradação de compostos orgânicos na fotocatalise**. Dissertação (Mestre em Agroquímica). Universidade Federal de Lavras, 2011.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n. 1, p. 69 - 72, 1998.

OLIVEIRA, M. R. C.; MARTINS, J. Caracterização e classificação do resíduo sólido “pó do balão”, gerado na indústria siderúrgica não integrada a carvão vegetal: Estudo de um caso na região de Sete Lagoas/MG. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p.5-9, 2003.

OLIVEIRA, R. C. **Caracterização de materiais luminescentes nanosestruturados de composição ZnO em função do método de síntese através da incorporação de Mg**. Dissertação (Mestre em Física). Universidade Estadual Paulista, 2017.

OMRAN, M.; FABRITIUS, T.; HEIKKINEN, E.P.; CHEN, G.; KACAR, Y. Improving Zinc Recovery from Steelmaking Dust by Switching from Conventional Heating to Microwave Heating. **Journal of Sustainable Metallurgy**, v. 7, p. 15 – 26, 2021.

ORTIZ, I.; RIVERO, M. J.; MARGALLO, M. Advanced oxidative and catalytic processes. **Sustainable Water and Wastewater Processing**, chapter 6, p. 161 – 201, 2019.

PEREIRA, L. O. **Obtenção de fotocatalisadores magnéticos a partir de resíduos industriais e TiO<sub>2</sub> para a degradação de contaminantes orgânicos**. Dissertação (Mestre em Química). Universidade Federal de Lavras, 2016.

PEREIRA, L. O.; MOURA, S. G.; COELHO, G. C. M.; OLIVEIRA, L. C. A.; ALMEIDA, E. T.; MAGALHÃES, F. Magnetic photocatalysts from industrial residues and TiO<sub>2</sub> for the degradation of organics contaminants. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, 2019.

PINTO, R. B. Remoção do corante têxtil Preto Remazol B de soluções aquosas usando adsorventes à base de casca de pinhão. Dissertação (Mestre em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.

PUNTES-CARDENAS, J.; FLORIDO-CUELLAR, A.; CARDONA-BEDOYA, J.; BOHORQUEZ-ECHEVERRY, P.; CAMPOS-PINILLA, C.; GUTIÉRREZ-ROMERO, V.; PEDROZA-RODRÍGUEZ, A. Simultaneous decolorization and detoxification of black reactive 5 using TiO<sub>2</sub> deposited over borosilicate glass. **Universitas Scientiarum**, v. 17, n. 1, p. 53 - 63, 2012.

RAKESH, N.; DASAPPA, S. A critical assessment of tar generated during biomass gasification - Formation, evaluation, issues and mitigation strategies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.91, p. 1045 – 1064, 2018.

REGEL-ROSOCKA, M. A review on methods of regeneration of spent pickling solutions from steel processing. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 57 – 69, 2010.

SADIQ, H.; SHER, F.; SEHAR, S.; LIMA, E. C.; ZHANG, S.; LQBAL, H. M. N.; ZAFAR F.; NUHANOVIC, M. Green Synthesis of ZnO Nanoparticles from *Syzygium cumini* Leaves Extract with Robust Photocatalysis Applications. **Journal of Molecular Liquids**. v. 335, 2021.

SALGADO, B. C. B.; CARDEAL, R. A.; VALENTINI, A. Photocatalysis and Photodegradation of Pollutants. **Nanomaterials Applications for Environmental Matrices**, chapter 15, p. 449 – 488, 2019.

SANTOS, L. C. **Avaliação da atividade fotocatalítica do óxido de cobre imobilizado em suporte magnético nanoestruturado**. Dissertação (Mestre em Química). Universidade Federal de São Carlos, 2015.

SANTOS, S. K. **Processo fotocatalítico acoplado à microfiltração para degradação de poluentes orgânicos recalcitrantes**. Dissertação (Mestre em Ciências em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.

SAPIÑA, M., JIMENEZ-RELIQUE, E., CASTELLONE, M., Turning waste into valuable resource: potential of electric arc furnace dust as photocatalytic material. *Environmental Science Pollutants Research*, v. 21, p. 12091 – 12098, 2014.

SILVA, M. V. F.; PEREIRA, M. C.; CODARO, E. N.; ACCIARI, H. A. Corrosão do aço-carbono: Uma abordagem do cotidiano no ensino de Química. *Química Nova*, v. 38, n. 2, 2015.

SINOBRAS. **Relatório de Sustentabilidade – Performance: O Aço**, p. 34, 2013.

SKENDEROVIC, I.; KALAK, B.; BECIROVIC, S. Environmental pollution and waste management. *Balkan Journal of Health Science*, v. 3, n. 1, p. 2 - 10, 2015.

SONG, K.; WU, Q.; ZHANG, Z.; REN, S.; LEI, T.; DOOLEY, K.M.; LIU, D.; JANES, M.E. Fabricating electrospun nanofibers with antimicrobial capability: A facile route to recycle biomass tar. *Fuel*, v. 150, p. 123 - 130, 2015.

TANNIRATT, P.; Wasanapiarnpong, T.; Mongkolkachit, C.; Sujaridworakun, P. Utilization of industrial wastes for preparation of high performance ZnO/diatomite hybrid photocatalyst. *Ceramics International*, v. 42, p. 17605 – 17609, 2016.

TERNIUM, **Coprodutos – Reciclagem Interna**. Disponível em <https://br.ternium.com/pt/sustentabilidade/coprodutos>. Acesso em 02 de out. 2021.

TRISTÃO, J.; MENDONÇA, F. G.; LAGO, R. M.; ARDISSON, J. D. Controlled formation of reactive Fe particles dispersed in a carbon matrix active for the oxidation of aqueous contaminants with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Environmental Science Pollution Research*, v. 22, 856 - 863, 2015.

THOMAS, C.; ROSALES, J.; POLANCO, J. A.; AGRELA, F. Steel slags. *New Trends in Eco-Efficient and Recycled Concrete*, cap. 7, p. 169 - 190, 2019.

VAIANO, V.; MATARANGOLO, M.; SACCO, O.; SANNINO, D. Photocatalytic removal of eriochrome black T dye over ZnO nanoparticles doped with Pr, Ce or Eu. *Chemical Engineering Transactions*, v. 57, 2017.

VIGNESHWARAN, S.; UTHAYAKUMAR, M.; ARUMUGAPRABU, V. Potential use of industrial waste-red mud in developing hybrid composites: A waste management approach. *Journal of Cleaner Production*, v. 276, 2020.

XU, S.; HABIB, A. H.; GEE, S. H.; HONG, Y. K.; MCHENRY, M. E. Spin orientation, structure, morphology, and magnetic properties of hematite Nanoparticles, *Journal of Applied Physics*, v. 117, 2015.

WEERATHUNGA, H.; TANG, C.; BROCK, A. J.; SARINA, S.; WANG, T.; LIU, Q.; ZHU, H. Y.; DU, A.; WACLAWIK, E. R. Nanostructure Shape-Effects in ZnO heterogeneous photocatalysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 606, p. 588 – 599, 2022.

World Steel Association (WSA). **Associação Industrial sobre o Aço**. Disponível em <https://www.worldsteel.org/>. Acesso em 15/01/22.

ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. **Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento**. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016. 344 p.

ZHANG, M., LI, J., ZENG, Q., MOU, Q. An experimental study on the reduction behavior of dust generated from electric arc furnace. **Applied Sciences**, v. 9, 2019.

ZHAO, H. X.; ZHOU, F. S.; L. M., A. E.; LIU, J. L.; ZHOU, Y. A review on the industrial solid waste application in pelletizing additives: Composition, mechanism and process characteristics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 423, 2021.

ZIELIŃSKA-JUREK, A.; BIELAN, Z.; DUDZIAK, S.; WOLAK, I.; SOBCZAK, Z.; KLIMCZUK, T.; NOWACZYK, G.; HUPKA, J. Design and application of magnetic photocatalysts for water treatment. The effect of particle charge on surface functionality. **Catalysts**, v. 7, p. 1 – 19, 2017.