



MAYSA MARTINS ALMEIDA

**CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DA SIDERURGIA PÓ DE
ACIARIA ELÉTRICA E APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE
PARA DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTE ORGÂNICO**

LAVRAS-MG

2020

MAYSA MARTINS ALMEIDA

**CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DA SIDERURGIA PÓ DE ACIARIA
ELÉTRICA E APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE PARA DEGRADAÇÃO DE
CONTAMINANTE ORGÂNICO**

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

Professora Dra. Adelir Aparecida Saczk
Orientadora
Professora Dra. Fabiana da Silva Felix
Coorientadora
Professor Dr. Fabiano Magalhães
Coorientador

LAVRAS-MG

2020

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

Almeida, Maysa Martins.

Caracterização do resíduo da siderurgia pó de aciaria elétrica e aplicação em fotocatalise para degradação de contaminante orgânico / Maysa Martins Almeida. - 2020.

66 p.: il.

Orientadora: Adelir Aparecida Saczk.

Coorientadora: Fabiana da Silva Felix, Fabiano Magalhães.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2020.

Bibliografia.

1. Resíduo industrial. 2. Fotocatalisador. 3. Óxido de zinco. I. Saczk, Adelir Aparecida. II. Felix, Fabiana da Silva. III. Magalhães, Fabiano. IV. Título.

MAYSA MARTINS ALMEIDA

**CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DA SIDERURGIA PÓ DE ACIARIA
ELÉTRICA E APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE PARA DEGRADAÇÃO DE
CONTAMINANTE ORGÂNICO**

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

APROVADA em 02 de março de 2020.

Dra. Patrícia Alves Carneiro	UFF
Dra. Eliane Cristina de Resende	IFMG
Dr. Fabiano Magalhães	DQI/UFLA

Professora Dra. Adelir Aparecida Saczk
Orientadora

LAVRAS-MG

2020

A minha mãe, ao meu pai e ao meu irmão pela base forte de apoio e amor.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Primordialmente agradeço a Deus, minha fonte inesgotável de força e esperança. Àquele que me ilumina em todos os momentos da minha vida, pelas conversas silenciosas na qual eu me pegava de mãos atadas invocando sabedoria e resiliência para chegar até aqui.

A Universidade Federal de Lavras (UFLA) e ao Departamento de Química (DQI), por me proporcionarem experiências maravilhosas, onde eu tive a oportunidade de conhecer pessoas queridas, e me sentir “em casa” quando eu caí de paraquedas neste lugar.

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

Ao CNPq, FAPEMIG e CAPES pelo auxílio financeiro para o desenvolvimento do projeto.

A minha amada família, meu exemplo, minha base forte que integra minha mãe, meu pai e meu irmão, por acreditarem em mim e me apoiarem em inúmeras decisões. Todas as palavras de incentivo, conforto e segurança foram essenciais para que eu mantivesse firme no meu objetivo.

A minha orientadora Professora Adelir por todo conhecimento transmitido, além do companheirismo e amizade nos momentos de turbulência, meu muito obrigada.

Ao meu coorientador Professor Fabiano pela paciência, ensinamentos, apoio, generosidade, e por abrir as portas e me guiar pela área de concentração que eu tanto queria.

A minha coorientadora Professora Fabiana por toda compreensão e amizade.

A todos os colegas de trabalho do Laboratório de Analítica e Eletroanalítica e do Laboratório de Inorgânica, por todo auxílio e por me acolherem tão bem. Agradeço em especial a Amanda e a Lucrecia, por toda contribuição no desenvolvimento deste projeto com o fornecimento do resíduo utilizado.

Ao Laboratório de Cristalografia da UNIFAL, ao Grupo de Tecnologias Ambientais do Departamento de Química da UFMG e a indústria Extrativa Fertilizantes, pela realização de análises de caracterização do resíduo.

Ao Cássio, que chegou como um anjo de maneira inesperada, por toda alegria, leveza e sorrisos concedidos a minha vida naquele momento em que eu estava um pouco desacreditada.

Enfim, a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, minha sincera gratidão.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes.”

Marthin Luther King

“Você nunca estará sempre motivado; portanto, deve aprender a ser disciplinado.”

Dawn Watson

RESUMO

O aço é uma liga metálica amplamente empregada na indústria automobilística, construção civil, fabricação de equipamentos mecânicos e eletrodomésticos, dentre outros, sendo um material essencial para o desenvolvimento do país. A produção mundial na última década apresentou um aumento de 60% em relação à produção do ano de 2009 e conseqüentemente um aumento na geração de resíduos sólidos tais como pós, lamas, carepa e escórias. Durante a fabricação do aço via forno elétrico a arco é gerado como subproduto o pó de aciaria elétrica (PAE), que apresenta composição química complexa, podendo variar com os parâmetros operacionais e matérias-primas utilizadas. Sua disposição deve ser em locais apropriados, principalmente por conter metais pesados na sua constituição, sendo o envio para aterros de resíduos perigosos a prática mais comum de destino final. Com o objetivo de reaproveitar, reciclar e reduzir custos de forma a contribuir com a sustentabilidade, o PAE tem sido usado para recuperar metais que possuem valor de mercado, como zinco e ferro, e também incorporado em outros produtos e processos industriais. Neste trabalho, uma amostra de PAE gerado em uma siderúrgica da região sul de Minas Gerais, foi caracterizado e utilizado como fotocatalisador para degradação do corante têxtil preto remazol (PR). Os resultados das caracterizações por Fluorescência de Raio X (FRX), Difração de Raio X (DRX) e Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) mostraram que os principais componentes do PAE são óxido de zinco (ZnO), óxido de magnésio (MgO), óxido de ferro (Fe₂O₃) e sílica (SiO₂). As imagens da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de mapeamento informaram que as partículas têm formatos e tamanhos distintos, com predominância de zinco e magnésio, e partículas pontuais esféricas de ferro. A área superficial específica do PAE determinada pelo método B.E.T. apresentou um valor extremamente baixo (2 m² g⁻¹). A investigação do *bandgap* mostrou que o resíduo tem uma energia muito próxima ao do ZnO. A curva termogravimétrica informou a ótima estabilidade do PAE em altas temperaturas, com perda de 2,85% da massa total. Um planejamento experimental foi utilizado para determinar as condições das reações fotocatalíticas realizadas com diferentes massas de PAE (20, 70 e 120 mg), valores de pH (4, 7 e 10) e potência da radiação UV (15, 36 e 51 watts). Todas as reações seguiram uma cinética de pseudo-ordem zero e as constantes de velocidade aumentaram com a massa de catalisador e radiação UV aplicada, uma vez que o pH da solução foi o parâmetro menos significativo do processo. O melhor resultado foi obtido com 120 mg de PAE e 51 watts, apresentando eficiência de 84% de descoloração do PR. A reutilização foi investigada por meio de dez reações consecutivas (40 horas) da mesma amostra de PAE e o resultado mostrou que o mesmo pode ser reutilizado em várias reações sem perda de atividade. Foi averiguado o efeito de matriz utilizando água de rio e água destilada no preparo da solução de PR, e observou-se que a diferença na porcentagem de degradação de PR é devido as diferentes características das matrizes. Os resultados obtidos mostraram que a utilização do PAE como fotocatalisador agregada valor a esse resíduo, uma vez que ele apresentou alto potencial para aplicação em processos fotocatalíticos para degradação de contaminante orgânico.

Palavras-chave: Resíduo industrial. Fotocatalisador. Óxido de zinco. Corante têxtil.

ABSTRACT

Steel is a metal alloy widely used in the automobile industry, civil construction, manufacture of mechanical equipment and household appliances, among others. Moreover, steel is considered an essential material for the development of the country. In the last decade, the world production of steel increased by up to 60% in relation to the production in 2009. Thus, generation of solid waste, such as powders, sludge and slag, also increases – as a result. During the manufacture of steel using electric arc furnace, electric arc furnace dust (PAE) is generated as a by-product, which has a complex chemical composition, that vary with the applied operational parameters and raw materials. Its disposal must be carried out in appropriate places, especially because it contains heavy metals in its constitution. Thus, destination to hazardous waste landfills is the most common practice nowadays. In order to reuse, recycle and reduce costs to contribute to sustainability, PAE has been used to recover metals that present market value, such as zinc and iron, and also incorporated into other products and industrial processes. In this work, a sample of PAE generated in a steel mill in the southern region of Minas Gerais was characterized and used as a photocatalyst for degradation of the remazol black B textile dye (PR). The results of the characterizations by X-Ray Fluorescence (FRX), X-Ray Diffraction (XRD) and Spectroscopy in the Infrared Region by Fourier Transform (FTIR) showed that the main components of PAE are zinc oxide (ZnO), oxide of magnesium (MgO), iron oxide (Fe₂O₃) and silica (SiO₂). The Scanning Electron Microscopy (SEM) and mapping images showed that the particles present different shapes and sizes, with a predominance of zinc, magnesium and spherical iron particles. The specific surface area of PAE, which was determined by the B.E.T. method, is extremely low value (2 m² g⁻¹). Bandgap studies showed that the energy of PAE is similar to the energy of ZnO. The thermogravimetric curve showed the excellent stability of PAE at high temperatures, with a loss of 2.85% of the total mass. An experimental design was used to determine the conditions of the photocatalytic reactions carried out with different masses of PAE (20, 70 and 120 mg), pH values (4, 7 and 10) and UV radiation power (15, 36 and 51 watts). All reactions followed zero pseudo-order kinetics and the rate constants increased with the catalyst mass and the applied UV radiation, since the pH of the solution was the least significant parameter of the process. The best result was obtained with 120 mg of PAE and 51 watts, showing efficiency of 84% of discoloration of PR. Reuse was investigated in ten consecutive reactions (40 hours) from the same sample of PAE and the result showed that it can be reused in several reactions without loss of activity. The matrix effect was investigated using river water and distilled water in the preparation of the PR solution. It was observed that the difference in the percentage of PR degradation is due to the different characteristics of the matrices. The obtained results showed that the use of PAE as a photocatalyst added value to the residue, since it presented high potential for application in photocatalytic processes for the degradation of organic contaminants.

Keywords: Waste industrial. Photocatalyst. Zinc oxide. Textile dye.

LISTA DE FIGURAS

PRIMEIRA PARTE

Figura 1 – Evolução global da produção de aço entre 1960 a 2020.....	4
Figura 2 – Rotas para fabricação do aço.....	5
Figura 3 – Visão geral do forno elétrico a arco.	6
Figura 4 – Distribuição regional da produção de aço bruto brasileira-2018.....	7
Figura 5 – Esquema da produção do aço via forno elétrico	8
Figura 6 – Opções de reciclagem e descarte para o PAE.....	11
Figura 7 – Estrutura química do corante Preto Remazol.....	14
Figura 8 – Impurezas contidas na água	15
Figura 9 – Esquema representativo de fotocatalise em um semiconductor	19
Figura 10 – Estruturas cristalinas do ZnO	21

SEGUNDA PARTE - Artigo

Figura 1 – Difratoogramas do PAE e padrões de ZnO, MgO, Fe ₃ O ₄ e SiO ₂	36
Figura 2 – Espectro FTIR do PAE	38
Figura 3 – Imagens obtidas por MEV, mapeamento e EDS da amostra de PAE.....	39
Figura 4 – Curva TG e DTG obtidos para o PAE em atmosfera oxidante	40
Figura 5 – Gráfico de Kubelka-Munk obtido a partir do espectro de refletância difusa do PAE.....	41
Figura 6 – Graficos de superfície de resposta para avaliação dos efeitos da massa de catalisador, pH da solução e potência da radiação UV nas reações fotocatalíticas para descoloração de PR utilizando PAE.	42
Figura 7 – Gráfico de Pareto para avaliação dos efeitos da massa de catalisador, pH da solução e potência da radiação UV nas reações fotocatalíticas para descoloração de PR utilizando PAE	43
Figura 8 – Espectros de UV vis durante as reações fotocatalíticas	45
Figura 9 – Cinética das reações fotocatalíticas em diferentes condições com suas respectivas constantes de reação e porcentagem de descoloração	46
Figura 10 – Reuso do PAE em dez reações consecutivas	49

LISTA DE TABELAS

PRIMEIRA PARTE

Tabela 1 – Principais elementos presentes em amostras de PAE e seus respectivos teores 9

Tabela 2 – Potencial padrão de redução (E°) de algumas espécies oxidantes..... 18

SEGUNDA PARTE - Artigo

Tabela 1 – Informações do planejamento fatorial 2^3 35

Tabela 2 – Matriz do planejamento experimental 35

Tabela 3 – Características das matrizes de água utilizadas. 49

Tabela 4 – Trabalhos semelhantes ao desenvolvimento deste artigo encontrados na literatura 50

SUMÁRIO

PRIMEIRA PARTE	1
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
2.1 Objetivo Geral	3
2.2 Objetivos Específicos	3
3 REFERENCIAL TEÓRICO	4
3.1 Produção do Aço e Aciaria Elétrica	4
3.1.1 Pó de Aciaria Elétrica.....	7
3.1.2 Aplicações do Pó de Aciaria Elétrica	9
3.2 Efluentes Industriais	12
3.2.1 Efluente Têxtil: Corante Preto Remazol.....	12
3.3 Tratamento de Efluentes Industriais	14
3.3.1 Tratamento Físico	16
3.3.2 Tratamento Biológico.....	16
3.3.3 Tratamento Químico	17
3.4 Processos Oxidativos Avançados (POA)	18
3.4.1 Fotocatálise Heterogênea.....	19
3.5 Óxido de Zinco	21
3.5.1 Aplicações do Óxido de Zinco na Fotocatálise Heterogênea.....	22
REFERÊNCIAS	25
SEGUNDA PARTE	30
ARTIGO.....	30
Caracterização do pó de aciaria elétrica e sua aplicação em reações fotocatalíticas	30

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

O crescimento contínuo da população aliado a industrialização nas duas últimas décadas induziu a um aumento do consumo de matéria prima, e como consequência, a geração de resíduos sólidos e efluentes industriais em quantidade e complexidade cada vez maiores. Estes se forem descartados incorretamente, podem provocar a poluição do meio ambiente e dos corpos hídricos.

Um exemplo de resíduo sólido industrial é o pó de aciaria elétrica (PAE) gerado como subproduto do processo de fabricação do aço via forno elétrico a arco. O PAE é um material particulado com composição química complexa, que pode sofrer grandes alterações, pois depende da sucata utilizada, parâmetros operacionais e especificação do tipo de aço produzido (HOSSEINI et al., 2016). Normalmente, os principais metais encontrados são zinco e ferro, na forma de óxidos metálicos, além de outros elementos em concentrações menores, por exemplo, silício, alumínio, manganês, cálcio, cromo, magnésio, níquel, cobre, cloro, chumbo e cádmio (ZHANG et al., 2019a; MORCALI et al., 2012; BUITRAGO et al., 2018). O Brasil produz cerca de 7,82 milhões toneladas/ano de aço em aciarias elétricas, gerando aproximadamente 156 mil toneladas/ano de PAE, que por apresentar metais pesados em sua composição deve ser descartado corretamente para evitar a poluição ambiental, sendo geralmente, a maior parte destinada para aterros de resíduos industriais perigosos, a qual gera custos dispendiosos (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2019; AL-HARAHSEH et al., 2019).

Além dos resíduos sólidos, as indústrias geram também grandes quantidades de águas residuárias contaminadas com compostos orgânicos recalcitrantes. Na indústria química, alimentícia, têxtil e farmacêutica, os contaminantes são basicamente conservantes, corantes, pigmentos, pesticidas, fármacos, moléculas organocloradas e fenólicas, que em sua maioria são descartados em corpos hídricos em concentrações superiores às permitidas pela legislação ambiental (DSIKOWITZKY; SCHWARZBAUER, 2014). A indústria têxtil, por exemplo, está entre as de maior consumo de água e geração de efluente industrial, alcançando o uso de 150 a 350 litros por quilograma de tecido produzido (BILINSKA; GMUREK; LEDAKOWICZ, 2016).

A estabilidade química e o caráter carcinogênico de algumas substâncias orgânicas na natureza é um fator de grande risco ambiental. Devido à dificuldade de degradação e por serem bioacumulativas, essas substâncias são responsáveis pela poluição de corpos

receptores, sejam eles água, solo ou ar, gerando danos no meio ambiente que afetam a biótica local e os seres humanos que lidam diretamente com o meio contaminado (GHALY et al., 2014).

O sistema de tratamento convencional composto por processos físico, químico e biológico proposto para tratar águas residuárias com contaminantes orgânicos podem não apresentar a eficiência exigida pela legislação, pois muitas vezes o poluente é apenas transferido de uma fase para outra gerando lodos, ou compostos secundários mais tóxicos. Diante disso, os Processos Oxidativos Avançados (POA) são alternativas de processos químicos existentes para degradação da matéria orgânica por meio da geração de radicais hidroxilas (GHALY et al., 2014).

Dentre os POA destaca-se a fotocatalise heterogênea. Essa técnica consiste na ativação de um semicondutor por radiação artificial ou solar, e especialmente por radicais hidroxilas gerados, que são altamente oxidantes, o contaminante orgânico pode ser oxidado até sua completa mineralização (SAMADI et al., 2019). Os semicondutores mais utilizados são o TiO_2 e o ZnO (FU et al., 2015).

Considerando o aumento da quantidade de resíduos industriais gerados em diversos setores nos últimos anos, é cada vez mais importante buscar soluções sustentáveis eficientes no tratamento de efluentes e reaproveitamento que agregam valores a materiais sólidos. Neste estudo é proposto caracterizar e utilizar o resíduo da siderurgia, pó de aciaria elétrica, rico em ZnO , que geralmente é enviado para aterros, como fotocatalisador em reações para degradação de compostos orgânicos presentes em efluentes do setor têxtil.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Caracterizar o resíduo da siderurgia pó de aciaria elétrica (PAE), e avaliar sua atividade fotocatalítica para degradação do corante têxtil Preto Remazol (PR) presente em meio aquoso.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar o resíduo da siderurgia PAE utilizando as técnicas: Fluorescência de Raio X (FRX), Difração de Raio X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), Análise Térmica (TG), área superficial específica (B.E.T.) e espectroscopia de refletância difusa.
- Estudar a atividade fotocatalítica do PAE para degradar o contaminante PR por meio de diversas condições experimentais definidas por um planejamento experimental, com variação da massa de catalisador, pH da solução e potência da radiação UV.
- Avaliar a eficiência fotocatalítica do PAE durante reações consecutivas de reuso.

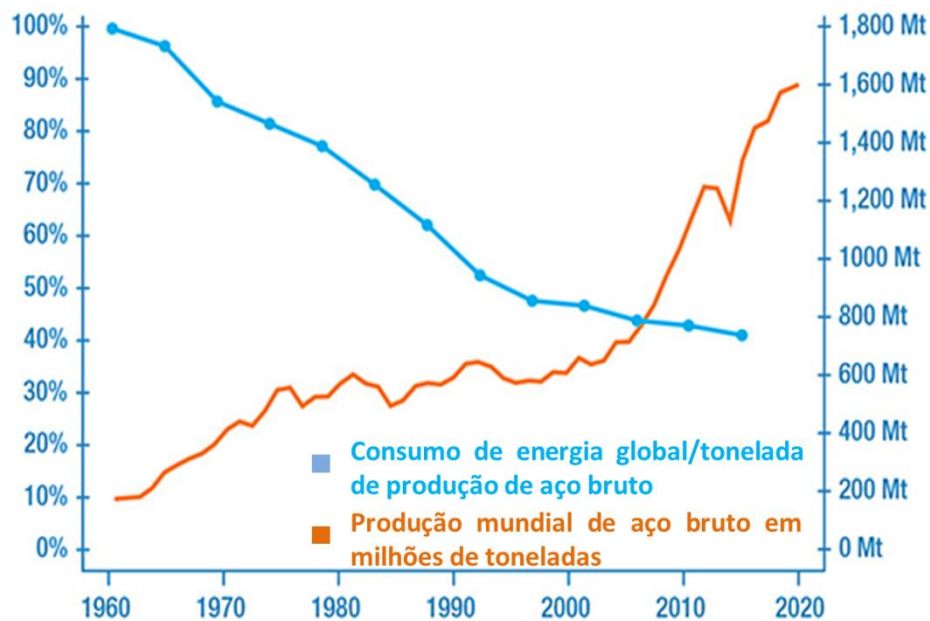
3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Produção do Aço e Aciaria Elétrica

O aço está presente no cotidiano da sociedade em inúmeras aplicações, sendo um material versátil e essencial ao desenvolvimento do país. Sua utilização é fundamental à nossa mobilidade por fazer parte dos mais diversificados meios de transporte. Passando pela indústria e pelo comércio em diferentes segmentos até chegar às residências em forma de eletrodomésticos, móveis, eletrônicos, talheres, painéis, entre tantos outros produtos, é inegável a importância do aço. De acordo com a *World Steel Association* (2020), cerca de 51% da produção mundial do aço em 2018 foi utilizada em construção civil e infraestrutura, 17% em meios de transporte, 15% em equipamentos mecânicos e 17% em eletrodomésticos, equipamentos eletrônicos e produtos de metal.

Conforme é apresentado na Figura 1, a produção global do aço aumentou quase cinco vezes desde 1960, e a expectativa de produção do aço bruto para 2020 é de aproximadamente 1,6 milhões de toneladas. Nesse mesmo período, por meio dos avanços da tecnologia e otimização nos processos industriais, o consumo de energia foi reduzido em 60% por tonelada de aço produzido (WORLD STEEL ASSOCIATION, 2020).

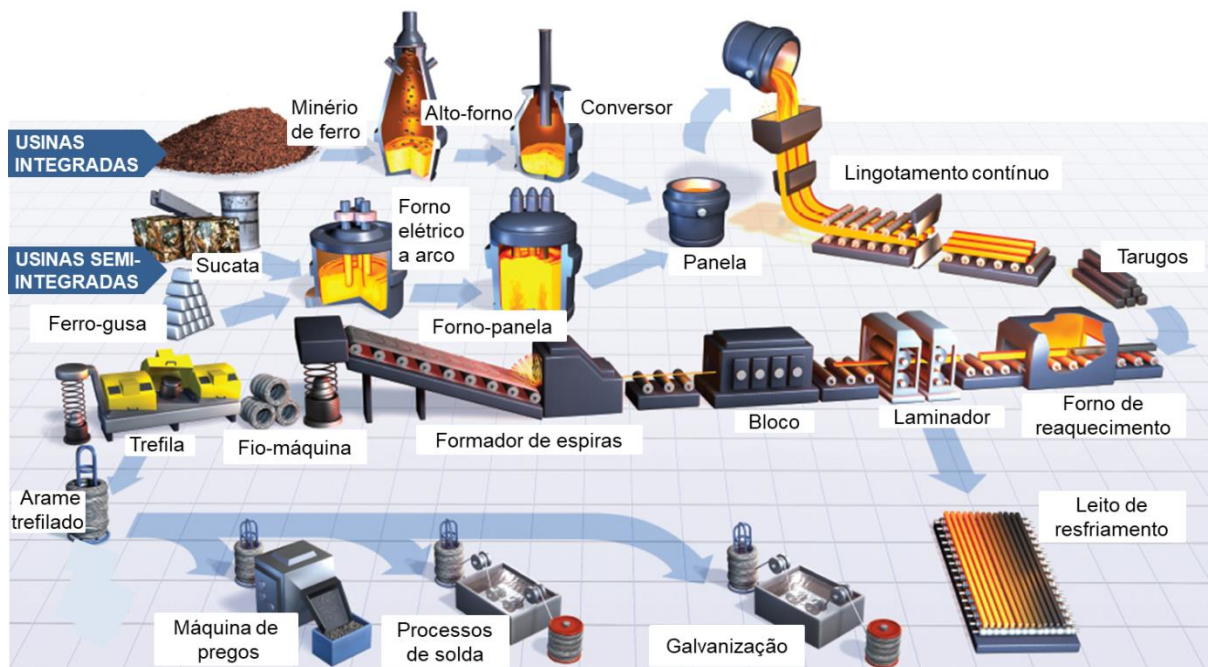
Figura 1 – Evolução global da produção de aço entre 1960 a 2020.



Fonte: adaptado de WORLD STEEL ASSOCIATION, 2020.

As usinas siderúrgicas que produzem o aço são classificadas de acordo com seus processos produtivos, seguindo normalmente duas rotas: integradas e semi-integradas. As integradas operam as três fases básicas do processo (redução, refino e laminação), partindo da transformação do minério de ferro no alto forno. Já as semi-integradas operam duas fases, a de refino e laminação, partindo de ferro gusa ou sucata metálica adquirida de terceiros, para transforma-los em aço no forno elétrico a arco (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2019). Na Figura 2 pode ser visto de maneira simplificada as diferentes rotas de produção do aço, incluindo os processos de conformação mecânica, como lingotamento, laminação e trefilação.

Figura 2 – Rotas para produção do aço.



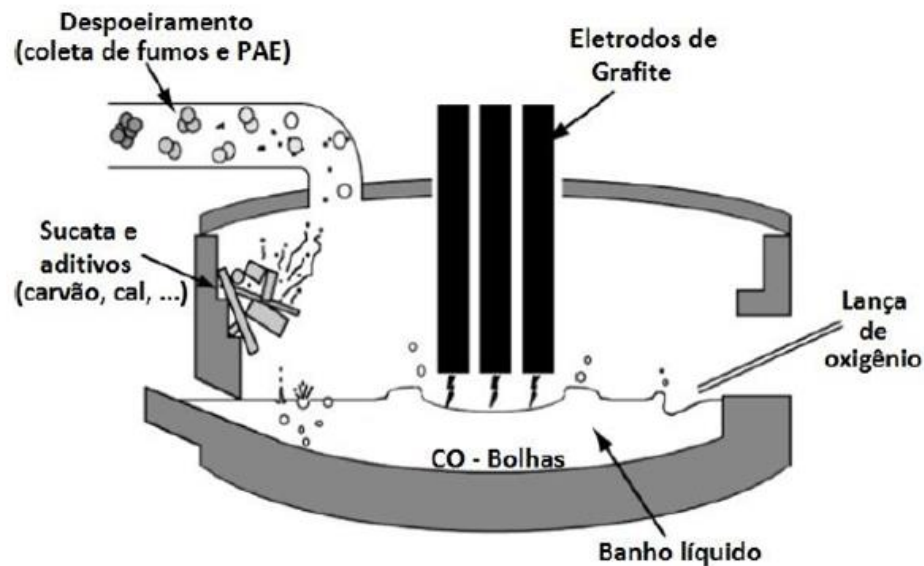
Fonte: adaptado de GERDAU, 2007.

Na usina semi-integrada a maior parte do calor necessário para fundir a matéria prima é gerado pela eletricidade, sendo a aciaria elétrica uma metodologia comumente utilizada para a fabricação do aço. A aciaria elétrica constitui-se de uma unidade de fusão e refino com a utilização de forno elétrico onde o calor necessário à fusão da carga metálica (principalmente sucata ferrosa) é produzido e transferido pela ação de um arco elétrico formado entre eletrodos. Durante a etapa de refino é injetado oxigênio para eliminar os elementos indesejáveis, tais como silício, manganês, magnésio, alumínio e cálcio, em forma de óxidos que formam a escória flutuante sobre o aço líquido. Em paralelo, o carbono gasoso e alguns metais que se vaporizam são eliminados formando o pó de aciaria elétrica (PAE). Para obter

um metal de baixo teor de oxigênio e eliminar a maior parte do enxofre, é adicionado cal, que atua como dessulfurante, e alguns elementos desoxidantes para fixar o oxigênio na nova escória produzida. Finalmente, são adicionados alguns elementos químicos no banho que vão proporcionar qualidades especiais ao aço, como cromo, níquel, molibdênio, vanádio e titânio. O forno elétrico entrega o metal líquido para o processo seguinte, respeitando determinadas características de qualidade, como a faixa ideal de temperatura, composição química do aço e da escória (HOSSEINI et al., 2016).

Na Figura 3 é apresentada uma visão geral do forno elétrico a arco utilizado no processo de aciaria elétrica.

Figura 3 – Visão geral do forno elétrico a arco.

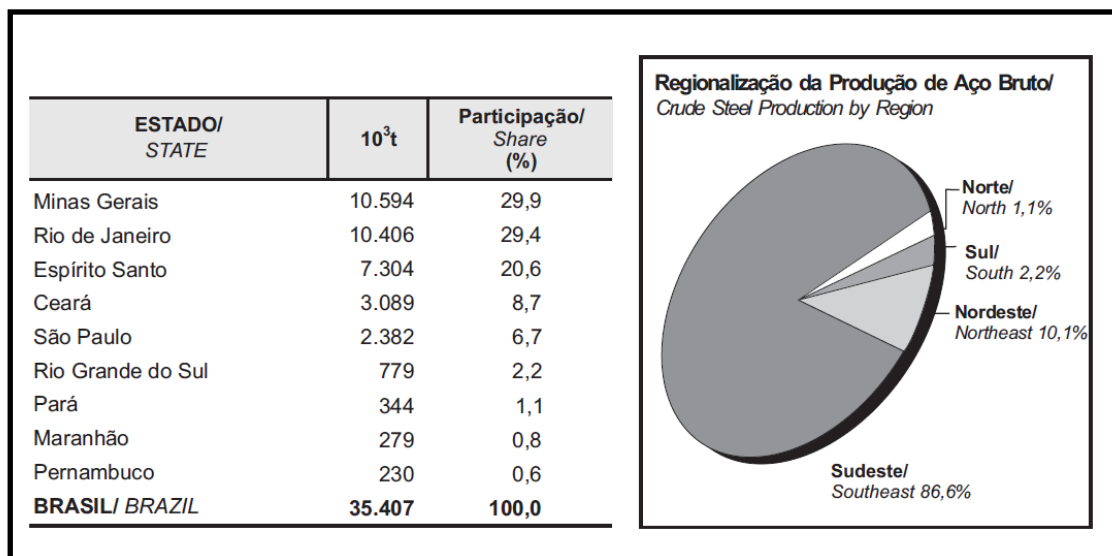


Fonte: adaptado de GUÉZENNEC et al., 2005.

O Brasil é um dos maiores produtores de aço do mundo, conquistando a nona posição do ranking mundial (WORLD STEEL ASSOCIATION, 2020). A produção brasileira de aço bruto no ano de 2018 atingiu a casa dos 35 milhões de toneladas, sendo 22% produzido usando o método de aciaria elétrica (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2019).

Como ilustrado na Figura 4 o campo de produção do Brasil abrange todo o país, com uma concentração maior na região sudeste, onde Minas Gerais e Rio de Janeiro ocupam as duas primeiras posições.

Figura 4 – Distribuição regional da produção de aço bruto brasileira – 2018.



Fonte: INSTITUTO AÇO BRASIL, 2019.

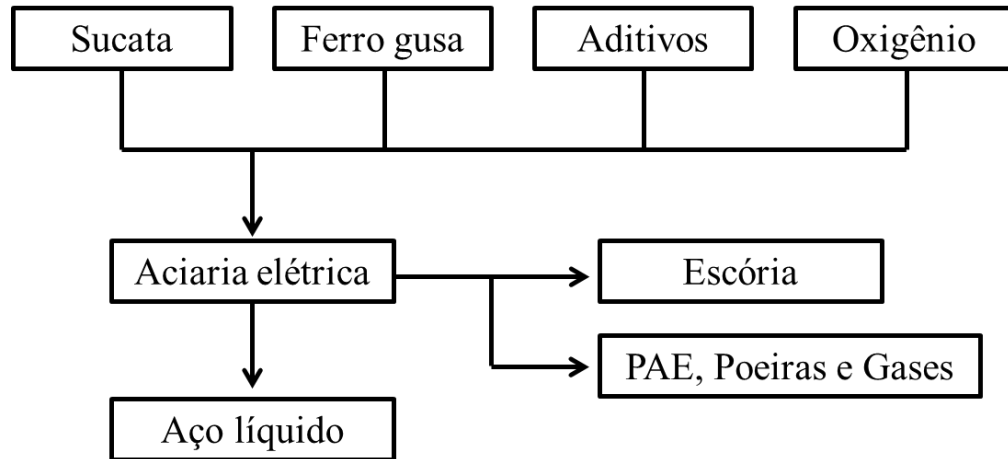
A crescente produção do aço tem como consequência o aumento na geração de resíduos, visto que a escória e o PAE apresentam funções fundamentais no processo de fabricação do aço, a fim de garantir boa qualidade ao produto final. Esses dois subprodutos eram considerados de pouco ou nenhum valor para a indústria, e com o aumento da produção e a necessidade de alternativas sustentáveis, agregar valores a esses resíduos tornou-se imprescindível para o desenvolvimento de novos mercados.

3.1.1 Pó de Aciaria Elétrica

O pó de aciaria elétrica (PAE) é gerado durante a operação do forno elétrico a arco (FEA) como subproduto da fabricação do aço, conforme visto no esquema da Figura 5. A alta temperatura utilizada no processo para fusão e refino da matéria prima (~1600°C), faz com que elementos voláteis, como o zinco, se volatilizam e na sequência são oxidados no interior do forno, produzindo óxidos metálicos na forma de material particulado. Já os elementos não voláteis, escória e aditivos, podem ser projetados da interface líquido/gás pela explosão de bolhas de monóxido de carbono. Novamente, estes podem ser oxidados e arrastados pelos gases gerados no processo sendo coletados como pó no sistema de despoejamento, normalmente através de filtro-mangas. Sob tais condições, os vários óxidos metálicos podem se combinar para formar diferentes compostos. Como resultado desses fatores, o PAE passa

por uma série de fenômenos físicos e químicos pelos quais as substâncias que dão origem ao pó do FEA são submetidas (PICKLES; MARZOUGH, 2019; HOSSEINI et al., 2016).

Figura 5 – Esquema da produção do aço via forno elétrico.



Fonte: Produção própria do autor (2020).

A composição do PAE varia com a sucata utilizada, aditivos para fornos, parâmetros operacionais, especificação do tipo de aço produzido e grau de reciclagem da poeira no processo siderúrgico. Isso faz com que sua composição se torne bastante complexa e distinta entre plantas químicas, resultando em PAE com características diferentes que vão definir o destino final ambientalmente correto. Normalmente, os principais metais encontrados são zinco e ferro na forma de óxidos metálicos, devido às condições oxidantes dentro do forno, sendo o zinco principalmente na fase de zincita (ZnO) e franklinita ($ZnFe_2O_4$) e o Fe como magnetita (Fe_3O_4). Outros elementos metálicos também podem estar presentes em concentrações mais baixas, por exemplo, silício, alumínio, manganês, cálcio, cromo, magnésio, níquel, cobre, chumbo e cádmio. A presença desses dois últimos elementos classifica o PAE como resíduo sólido industrial de Classe I de acordo com a ABNT NBR 10.004/2004. Além disso, elementos não metálicos como cloro, flúor e enxofre, também podem estar presentes em forma de cloretos metálicos, fluoretos e sulfetos (PICKLES; MARZOUGH, 2019; LIN et al., 2017). A Tabela 1 apresenta os principais constituintes e seus respectivos teores presentes em amostras de PAE.

Tabela 1 – Principais elementos presentes em amostras de PAE e seus respectivos teores.

Elemento	Teor (% em peso)
Zinco (Zn)	3,75 – 46
Ferro (Fe)	6,4 – 48
Silício (Si)	1,3 – 5,7
Alumínio (Al)	0,2 – 1,8
Manganês (Mn)	1 – 5,7
Cálcio (Ca)	1 – 16
Cromo (Cr)	0,2 – 5
Magnésio (Mg)	0,4 – 41
Níquel (Ni)	0,02 – 0,65
Cobre (Cu)	0,22 – 3
Cloro (Cl)	0,88 – 3,6
Chumbo (Pb)	0,12 – 3,5
Cádmio (Cd)	0,01 – 1,5
Flúor (F)	~1,6
Enxofre (S)	0,55 – 2,5

Fonte: adaptado de ZHANG et al., 2019a; LOZANO-LUNAR et al., 2019; SAPIÑA et al., 2014; MORCALI et al., 2012; BUITRAGO et al., 2018.

Estima-se que são gerados cerca de 10 a 30 kg de PAE por tonelada de aço produzido, e mundialmente é gerado em torno de 8,5 milhões de toneladas por ano (LANZERSTORFER, 2019; LOZANO-LUNAR et al., 2019). Diante da larga quantidade de resíduo produzido, se faz necessário atribuir um destino correto para evitar poluições ambientais. Três opções principais são possíveis: disposição em aterros de resíduos industriais perigosos (mais utilizada), reciclagem por incorporação em outro processo ou produto, ou o retorno ao processo de produção do aço (AL-HARAHSHEH et al., 2019).

3.1.2 Aplicações do Pó de Aciaria Elétrica

Dentre as aplicações do pó de aciaria elétrica já relatadas na literatura, observa-se que a recuperação de metais pelos processos pirometalúrgicos e hidrometalúrgico são os mais comercializados (LIN et al., 2017; AL-HARAHSHEH et al., 2019; ANTUNÃO; CAMBRA; ARIAS, 2019).

O processo pirometalúrgico consiste na recuperação de metais presentes no PAE à alta temperatura. A técnica mais utilizada é o forno Waelz, representando mais de 80% das instalações no mundo. Nesse processo, são adicionados um agente redutor ao PAE em forma

de pallet, podendo ser coque ou carvão, que vão dar origem ao monóxido de carbono (CO), e sob condições termodinâmicas apropriadas os óxidos metálicos não ferrosos são reduzidos à elementos gasosos, principalmente Zn (g) e Pb (g). A atmosfera oxidante no final do forno promove novos equilíbrios termodinâmicos, causando a reoxidação do zinco que posteriormente é coletado junto com os gases de exaustão. O principal atrativo nesse processo de recuperação é o óxido de zinco bruto, conhecido também como óxido de Waelz (WZO), que pode ser vendido para refinarias de zinco contribuindo para a viabilidade econômica da atividade (ANTUNÃO; CAMBRA; ARIAS, 2019).

O material restante, contendo óxidos de ferro, óxidos de zinco residuais, aditivos e outros compostos originários do PAE formam a escória ou 'clínquer Waelz', que pode ser incorporada em argamassas para construção civil. Embora o ferro possa ser mais abundante que o zinco na composição do PAE, normalmente ele permanece oxidado e constitui a escória, pois a redução do óxido de ferro em ferro metálico requer uma condição termodinâmica mais alta. O ideal é trabalhar com temperaturas em torno de 1200 °C e ter um controle cuidadoso na concentração de óxido de ferro na escória e quantidade de agente redutor (BUZIN; HECK; VILELA et al., 2017).

Já no processo hidrometalúrgico a recuperação de metais do PAE acontece por meio da lixiviação seletiva em meio aquoso. Um atrativo dessa técnica é a operação em escala menor no local de geração do resíduo, evitando custos com transporte e investimentos para aglomeração do PAE em pallets. Esse processo promove a dissolução seletiva do zinco sob a ação de um composto químico específico, ácido ou básico. A fase zincita é apropriada para o processamento hidrometalúrgico, porque o ZnO é facilmente dissolvido tanto em soluções ácidas quanto básicas (BUZIN; HECK; VILELA et al., 2017; ANTUNÃO; CAMBRA; ARIAS, 2019).

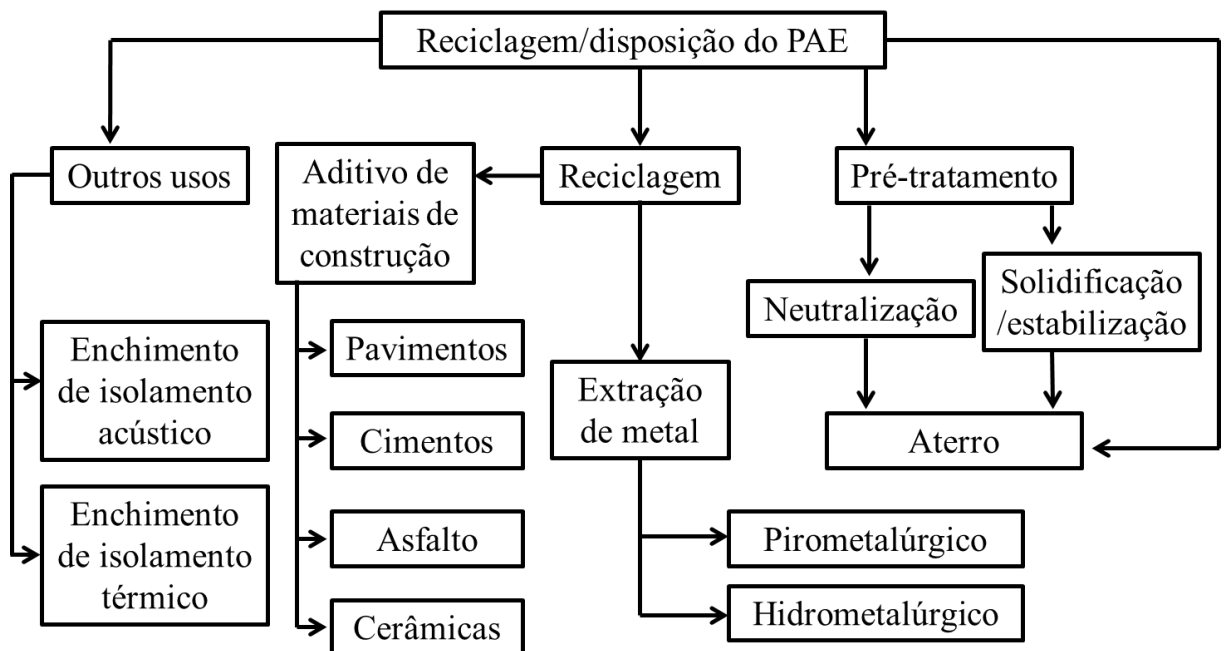
Além desses dois processos de reciclagem do PAE como possível destinação final, existe a incorporação desses resíduos em outros produtos. O objetivo dessas iniciativas não é apenas utilizar a poeira como matéria-prima, mas também inibir a ação de elementos nocivos ao meio ambiente por meio de seu confinamento. Entre as propostas, a incorporação em materiais de construção civil tem chamado atenção.

O pequeno tamanho das partículas e as características do PAE favorece a formação de pastas homogêneas com cimento e misturas com argila. No entanto, aspectos importantes relacionados à composição do pó devem ser considerados quando esse resíduo é incorporado, em obras (cimento e blocos de construção), e em altas temperaturas (cerâmica, produção de

clínquer, entre outros). Isto é devido a possibilidade de redução e/ou volatilização de seus compostos com a emissão de gases durante o processo de queima, ou concentração de metais perigosos acima do limite permitido por lei em alguns países. A presença de zircita no PAE atua como retardador no tempo de endurecimento do cimento, fazendo com que a variabilidade da composição do PAE dificulte o controle do produto. Mas por outro lado, a adição do resíduo ao cimento provoca a redução da porosidade (AL-HARAHSEH et al., 2019).

Na Figura 6 estão apresentadas as opções mais utilizadas de reciclagem do PAE.

Figura 6 – Opções de reciclagem e descarte para o PAE.



Fonte: adaptado de AL-HARAHSEH et al., 2019.

Devido a grande quantidade de PAE gerado, o desenvolvimento de tecnologias que permitam a reciclagem, reutilização e melhor destino para o resíduo é fundamental para o desenvolvimento sustentável da siderurgia. Essa perspicácia também deve ser adotada na destinação de efluentes industriais, os quais contêm diferentes poluentes resultantes do processo de produção e geralmente em volumes consideráveis, necessitando ser submetidos a um tratamento eficaz para prevenção da poluição e preservação do meio ambiente.

3.2 Efluentes Industriais

A industrialização e urbanização dos países levaram a um aumento intensivo do uso dos recursos hídricos para suprir a demanda, e como consequência um retorno de águas que contêm produtos químicos que causam a deterioração dos sistemas aquáticos em muitas regiões.

As indústrias geram águas residuárias com diferentes composições químicas que são definidas de acordo com o processo de produção. Indústria têxtil, curtumes, petroquímica, indústria de papel e celulose, de produção de borrachas e pneus, de produtos químicos, de plásticos e farmacêutica, são exemplos de processos que geram efluentes contaminados com compostos orgânicos (DSIKOWITZKY; SCHWARZBAUER, 2014).

A presença desses contaminantes na água pode causar grandes alterações na cor, odor, turbidez, demanda biológica e química de oxigênio, acidez, alcalinidade, dureza, entre outros. Além disso, boa parte dos produtos químicos e moléculas orgânicas presentes em efluentes não são biodegradáveis, exibem influência mutagênica e carcinogênica no corpo humano, os quais podem apresentar uma ameaça à biótica aquática do corpo receptor, como também para as pessoas que estão sujeitas a exposição prolongada ou que vão fazer uso dessas águas (GHALY et al., 2014).

3.2.1 Efluente Têxtil: Corante Preto Remazol (PR)

A indústria têxtil é um dos setores mais relevantes da economia global, em razão de suas inúmeras contribuições para as necessidades humanas. Segundo a ABIT (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÕES, 2020), o Brasil conta com 25,2 mil indústrias instaladas por todo o país, as quais geram 9,5 milhões de empregos direto e indireto, sendo 75% mão de obra feminina. Em 2018, o faturamento da cadeia têxtil e de confecção brasileiro totalizaram US\$ 48,3 bilhões.

As etapas do processo têxtil constituem em fiação, beneficiamento, tecelagem, malharia, enobrecimento e confecções. Apesar do uso de equipamentos de tecnologia moderna, o seguimento está entre as indústrias de maior consumo de água e geração de efluente industrial, chegando a usar de 150 a 350 litros por quilograma de tecido produzido (BILINSKA; GMUREK; LEDAKOWICZ, 2016). No Brasil a produção média têxtil do ano de 2018 foi de 1,2 milhões de toneladas (ABIT, 2020), gerando aproximadamente 300 milhões de m³ de efluente têxtil.

O efluente têxtil que é gerado contém altas cargas de sais dissolvidos, surfactantes e corantes. Se despejado em corpos hídricos sem tratamento prévio pode causar vários impactos ambientais, desencadeando sérias alterações no ecossistema aquático e tornando a água imprópria para consumo e abastecimento industrial (PELEYEJU; AROTIBA, 2018).

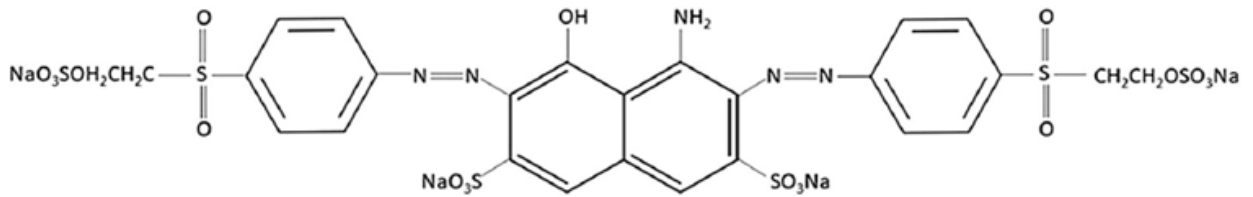
Entre os vários constituintes desse tipo de efluente, os corantes sintéticos podem ser considerados como a principal fonte de contaminação, pois são projetados para resistir à degradação, apresentando moléculas complexas de alta massa molecular e não biodegradabilidade. Durante o processo de tingimento, nem todos os corantes aplicados no tecido são fixados nele, então quando lavados boa parte vai para o efluente têxtil. Cerca de 50% do corante utilizado no processo de tingimento é perdido (ZANONI; YAMANAKA, 2016; CHAN et al., 2011).

Os corantes sintéticos fazem parte não somente dos processos têxteis, mas também dos processos de impressão colorida, farmacêutico, cosmético, alimentícia, dentre outros. Aproximadamente 10.000 corantes e pigmentos diferentes estão disponíveis para comercialização. As principais classes desses corantes de acordo com a estrutura química são: azo, antraquinona e triarilmetano, sendo que vários deles são tóxicos e/ou carcinogênicos (GHALY et al., 2014).

Os corantes da classe azo compreendem o maior grupo de corantes utilizados na indústria têxtil por fornecer cores brilhantes e de alta intensidade, representando 60-70% de toda a produção de corante (GHALY et al., 2014). Eles são caracterizados pela presença de nitrogênio na forma de grupamento (-N=N-) geralmente ligados a duas porções de grupos aromáticos (benzeno ou anéis aromáticos), que podem ser substituídos por sulfonato (-SO₃⁻), halogeneto (Cl⁻, Br⁻, F⁻, I⁻) ou outros grupos funcionais. O sistema conjugado é responsável pela estabilidade do corante devido à ressonância das ligações π , pela cor intensa, maior solubilidade em água e recalcitrância em condições naturais. A remoção de cor de corantes azo é resultado da quebra da ligação azo do grupo cromóforo, sendo o corante um aceptor final de elétrons (GHALY et al., 2014).

O corante preto remazol (PR) também conhecido como preto reativo 5 é um exemplo de corante diazo, pois contém duas ligações -N=N- na molécula, além de dois grupos vinilsulfona e anéis aromáticos. Sua fórmula química é C₂₆H₂₁N₅O₁₉S₆Na₄, com massa molecular de 991,8 g mol⁻¹. A sua estrutura complexa pode ser vista na Figura 7.

Figura 7 – Estrutura química do corante Preto Remazol.



Além da classificação azo pela estrutura química do corante PR, ele também pode ser classificado pelo tipo de fibra têxtil aplicado e método de fixação como corante reativo. Amplamente empregado na indústria têxtil para tingimento de algodão, lã, seda e poliamida, os sítios reativos do corante PR reagem com os grupos funcionais da fibra por meio de ligações covalentes sob influência do calor e pH (ZANONI; YAMANAKA, 2016).

Com alta solubilidade em água a liberação desse corante em corpos hídricos é prejudicial, pois ele é quimicamente estável e recalcitrante, causando grande alteração nas características no meio, principalmente na turbidez, cor e demanda química de oxigênio, afetando diretamente a fauna e flora do ambiente (GHALY et al., 2014).

Alguns processos comumente empregados para degradar corantes, incluindo adsorção, floculação, coagulação, cloração e métodos biológicos, podem não atingir a eficiência desejada ou levar a formação de produtos intermediários mais tóxicos e mutagênicos que o corante original, como por exemplo, aminas aromáticas de caráter carcinogênico (GHALY et al., 2014). Sendo assim, tão importante quanto remover a cor da solução é necessário avaliar a toxicidade dos produtos formados pela degradação do corante. Estudos revelam que o uso de radicais altamente oxidantes são capazes de promover a clivagem do grupo $-N=N-$ conduzindo a descoloração do corante PR, e em seguida a desintegração completa de aminas aromáticas (ZANONI; YAMANAKA, 2016).

Portanto, devido a toxicidade, persistência e caráter carcinogênico do corante PR surge a necessidade de um sistema que promova com eficiência o tratamento de efluentes industriais que contenham esse composto, a fim de evitar ameaças à saúde humana e poluição do meio ambiente.

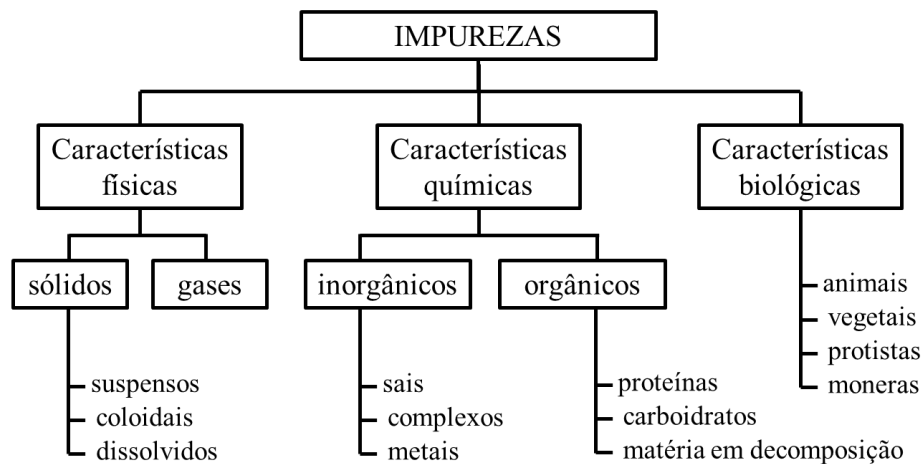
3.3 Tratamento de Efluentes Industriais

A qualidade da água é definida pelas suas propriedades de solvente e à sua capacidade de transportar partículas, que incorpora em si diversas impurezas, sendo resultado dos fenômenos naturais e da atuação do homem com uso e ocupação. A interferência humana

muito concentrada nas últimas décadas devido ao desenvolvimento populacional e industrial é a geração de despejos domésticos e industriais (VON SPERLING, 2017).

Os diversos componentes presentes na água, e que alteram o seu grau de pureza, podem ser retratados, de uma maneira ampla e simplificada, em relação às suas características físicas, químicas e biológicas, conforme a Figura 8.

Figura 8 – Impurezas contidas na água.



Fonte: adaptado de VON SPERLING, 2017.

Estas características podem ser traduzidas na forma de parâmetros de qualidade da água (exemplo: cor, turbidez, pH, nitrogênio, matéria orgânica, algas, bactérias), dos quais são estabelecidos padrões de potabilidade, de corpos d'água e de lançamento. Estes devem ser cumpridos, por força da legislação ambiental, pelas entidades envolvidas com a água a ser utilizada, e normalmente, são atingidos por meio dos processos que compõem o sistema de tratamento convencional (VON SPERLING, 2017).

De modo geral, todos os efluentes industriais são submetidos as etapas do tratamento convencional que são definidas por vários fatores, tais como: características iniciais do efluente, qualidade do efluente após tratamento, custo, disponibilidade de área e tecnologia. Esse sistema de tratamento consiste em: processos físicos, biológicos e químicos, sendo que para cada um deles é necessário uma estratégia de limpeza adequada para que não interfira nas etapas seguintes e consiga atingir o resultado desejado.

3.3.1 Tratamento Físico

O tratamento físico de efluentes industriais objetiva principalmente a remoção de sólidos grosseiros e sedimentáveis, como uma etapa que antecede os tratamentos químicos e biológicos. Ele pode ser caracterizado por quatro tipos de processos, sendo eles: separação de fases, transição de fase, transferência de fase e separação molecular; podendo resultar em uma grande quantidade de subprodutos sólidos que necessitam de uma disposição final adequada (PIJARN et al., 2017).

Em sistemas heterogêneos a separação de fases pode acontecer por processos de gradeamento, filtração, sedimentação, decantação e centrifugação. Existem filtros de diversas configurações, por exemplo, filtro de leito de areia, telas, filtro de metal e de cascalho. Na transferência de fase incluem processos de adsorção, nos quais o contaminante é transferido de uma fase para outra. Já a separação molecular se baseia em métodos de diálise, osmose reversa, hiper e ultra filtração, podendo fazer uso de membranas. Por outro lado, a transição de fases é um processo destinado a sistemas homogêneos e consiste em cristalização, evaporação e destilação (PIJARN et al., 2017; BOYJOO et al., 2013).

O tratamento físico por si só não degrada o poluente e não é eficiente na remoção de orgânicos, nutrientes e patógenos. Portanto, ele é utilizado principalmente para fazer uma limpeza inicial no efluente como pré-tratamento, ou nos casos em que a água após esse tratamento não necessita de uma alta qualidade (BOYJOO et al., 2013).

3.3.2 Tratamento Biológico

O tratamento biológico consiste na remoção de contaminantes orgânicos por meio de atividade biológica, realizada por microrganismos aeróbicos ou anaeróbicos. A base de todo o processo biológico é o contato efetivo entre bactérias, protozoários, fungos e outros, com o material orgânico contido no efluente, de tal forma que esse possa ser utilizado como alimento pelos microrganismos. Ele tem como objetivo adequar a proporção de matéria orgânica e nutrientes (nitrogênio e fósforo) conforme é especificado pelos padrões de lançamento de efluentes (VON SPERLING, 2017).

A escolha por um processo aeróbico ou anaeróbico dependerá da natureza dos elementos que estão presentes no meio reacional, do volume do efluente, concentração da matéria orgânica e área disponível para instalação de reatores. Além da necessidade de monitorar as condições ambientais favoráveis, como temperatura, pH, tempo de contato e oxigênio dissolvido (HOLKAR et al., 2016; VON SPERLING, 2017).

Em condições aeróbicas, os microrganismos convertem a matéria orgânica em gás carbônico, água e material celular (crescimento e reprodução dos microrganismos). Esse tratamento acontece a partir do oxigênio molecular, que será o aceptor de elétrons do meio. Os sistemas baseados em biomassa de crescimento suspenso (lagoas), lodos ativados e reator sequencial em batelada, têm sido amplamente estudados e adotados (VON SPERLING, 2017; RENOUE et al., 2008).

No tratamento biológico anaeróbico, devido à ausência de oxigênio, os aceptores de elétrons podem ser enxofre, nitrogênio e gás carbônico. Eles são capazes de degradar compostos de alta resistência, levando a formação de CH_4 , CO_2 , NH_3 e H_2S . Os sistemas mais utilizados são os filtros anaeróbicos e o reator anaeróbico de fluxo ascendente de alta eficiência (UASB). Ao contrário dos processos aeróbicos, a digestão anaeróbica tem baixa produção de lodo e o metano gerado pode ser captado e utilizado como biogás (HOLKAR et al., 2016; RENOUE et al., 2008).

Entretanto, nem toda a matéria orgânica presente em efluentes industriais são biodegradáveis e atóxicas aos microrganismos. Isso limita a aplicação deste método no tratamento de compostos poluentes de alta massa molecular, como, por exemplo, os efluentes têxteis que contém corantes altamente estáveis e recalcitrantes (HOLKAR et al., 2016).

3.3.3 Tratamento Químico

O tratamento químico é um método no qual a remoção ou conversão de contaminantes no efluente ocorre pela adição de produtos químicos ou devido às reações químicas. Coagulação, eletrocoagulação, floculação, precipitação, alteração de pH, oxidação, redução e desinfecção são processos que envolvem a presença de um reagente químico no meio reacional (MELO et al., 2009).

O uso de coagulantes e floculantes é uma alternativa simples e barata que apresenta bom desempenho na redução da demanda química de oxigênio. No entanto, gera um grande volume de lodo, uma vez que os poluentes são transferidos de uma fase para outra ao invés de serem eliminados (RENOUE et al., 2008).

O processo químico por oxidação dos contaminantes ocorre pela reação com oxidantes fortes, como peróxido de hidrogênio (H_2O_2), cloro (Cl_2) e permanganato (MnO_4^-). A utilização deste tipo de tratamento pode promover a mineralização parcial dos poluentes, resultando na formação de uma variedade de subprodutos de degradação (MELO et al., 2009).

A etapa de desinfecção visa a eliminação de microrganismos (bactérias, vírus, protozoários, helmintos) que ameaçam a saúde humana em consonância com os padrões de qualidade estabelecidos para diferentes situações. Os principais processos utilizados são cloração e membranas (VON SPERLING, 2017).

Além desses tratamentos químicos convencionais, os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm sido muito utilizados na degradação de contaminantes orgânicos recalcitrantes, processo este que consiste em uma série de reações que geram radicais altamente oxidantes capazes de mineralizar a matéria orgânica presente no meio.

3.4 Processos Oxidativos Avançados (POA)

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm ganhado atenção pela sua eficiência e capacidade de tratar diversos compostos orgânicos. O sistema consiste em diversas reações que geram o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), espécie altamente reativa e pouco seletiva, que pode ser capaz de oxidar compostos orgânicos até a formação de produtos finais como CO_2 , H_2O e sais inorgânicos (MENG et al., 2018; BILINSKA; GMUREK; LEDAKOWICZ, 2016). O poder de oxidação dos $\bullet\text{OH}$ é superior aos dos oxidantes convencionais (Tabela 2), fazendo com que ele atue na oxidação das substâncias mais rapidamente.

Tabela 2 – Potencial padrão de redução (E°) de algumas espécies oxidantes.

Espécies oxidantes	E° (V)
Radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$)	2,80
Ozônio (O_3)	2,07
Peroxido de hidrogênio (H_2O_2)	1,77
Radical hidroperoxila ($\bullet\text{OOH}$)	1,70
Permanganato (MnO_4^-)	1,69
Oxigênio (O_2)	1,36

Fonte: adaptado de BACCAN et al., 2001; WANG; ZHUAN, 2019.

A principal vantagem dos POA sobre outros processos de tratamento é que os contaminantes são destruídos quimicamente, ao invés de serem transferidos para outra fase, como ocorre nos processos físico-químicos e biológicos (GHALY et al., 2014).

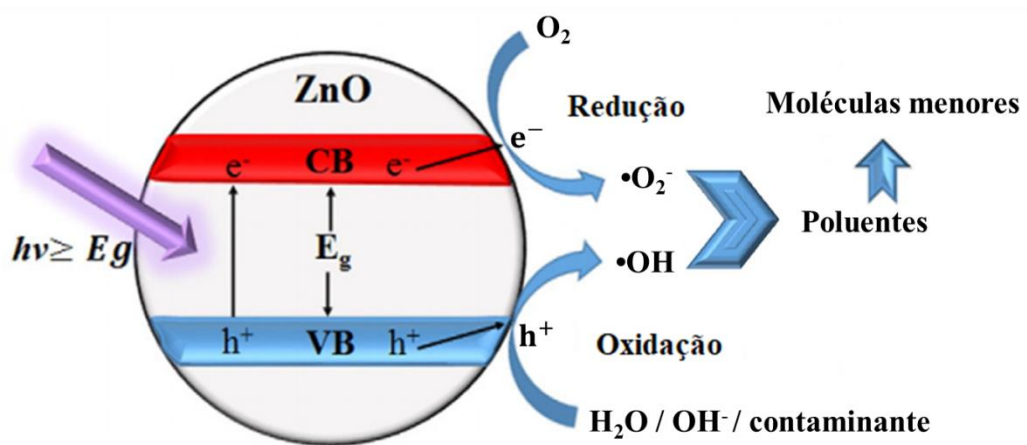
Existem diferentes sistemas de POA que são caracterizados de acordo com os materiais utilizados em diferentes combinações, podendo ser homogêneos quando o catalisador se encontra na mesma fase que o contaminante, ou heterogêneos quando o

catalisador no estado sólido entra em contato com o poluente em meio aquoso, resultando em uma mistura de duas fases distintas. São exemplos de POA: processo Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), foto-Fenton ($\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), Fotólise (UV), Ozonólise (O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{O}_3$), Fotoeletrocatalise (eletrodos/ O_2/UV) e Fotocatalise heterogênea (semicondutor/ O_2/UV) (WANG; ZHUAN, 2019).

3.4.1 Fotocatalise Heterogênea

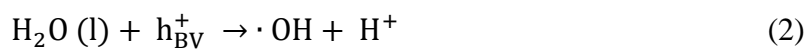
A fotocatalise heterogênea é um processo onde um semicondutor utiliza radiação ultravioleta (UV) ou solar, oxigênio e água, para gerar os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$) (SAMADI et al., 2019). O mecanismo fotocatalítico se processa quando um fóton de energia incide sobre a superfície de um semicondutor com energia $h\nu$ igual ou maior à energia de *bandgap* (E_{bg}) do semicondutor, sendo capaz de excitar um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), formando o par elétron/vacância (e^-_{BC}/h^+_{BV}). Este processo é representado na Figura 9.

Figura 9 – Esquema representativo de fotocatalise de um semicondutor.

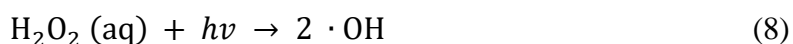
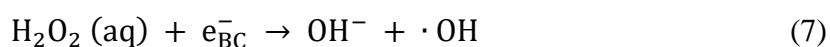
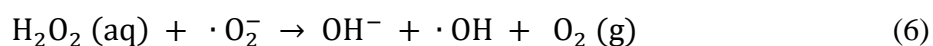
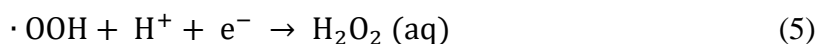


Fonte: adaptado de SAMADI et al., 2016.

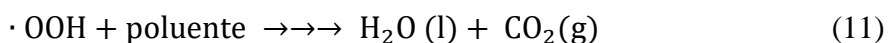
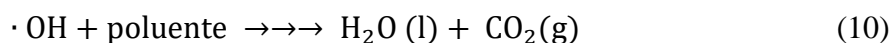
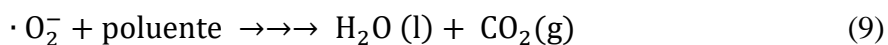
O elétron (e^-) na BC pode reduzir o oxigênio para formar radicais superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$) (Equação 1). A vacância (h^+) na BV vai reagir com água para produzir radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) (Equações 2 e 3). Esses radicais são capazes de reagir e degradar contaminantes presentes no meio reacional (BILINSKA; GMUREK; LEDAKOWICZ, 2016; LAM et al., 2012). Os radicais superóxidos podem reagir com H^+ formando radicais hidroperoxila ($\bullet\text{OOH}$) conforme a Equação 4.



Radicais hidroperoxila combinam com elétrons gerando ânions de peróxido de hidrogênio que reagem com H^+ para produzir moléculas de peróxido de hidrogênio (Equação 5), que posteriormente geram radicais $\cdot\text{OH}$ adicionais, conforme Equações 6-8:



Os radicais formados ($\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OOH}$) podem promover a oxidação das espécies orgânicas presentes no meio até sua mineralização, resultando na formação de moléculas de CO_2 , H_2O e sais inorgânicos (Equações 9-11):



O elétron excitado para a banda de condução do semiconductor pode retornar para a banda de valência, e se recombinar com a vacância (Equação 12), antes mesmo de promover reações intermediárias que formam espécies químicas altamente oxidantes. Óxidos

semicondutores com energia de *bandgap* em torno de 3,2 eV são considerados ideais para serem usados em processos fotocatalíticos com radiação ultravioleta. Em contrapartida, quando o fotocatalisador possui essa energia menor que 2,0 eV, a recombinação pode ocorrer rapidamente impedindo a geração de radicais e consequentemente a eficiência fotocatalítica diminui drasticamente (CHAN et al., 2011).



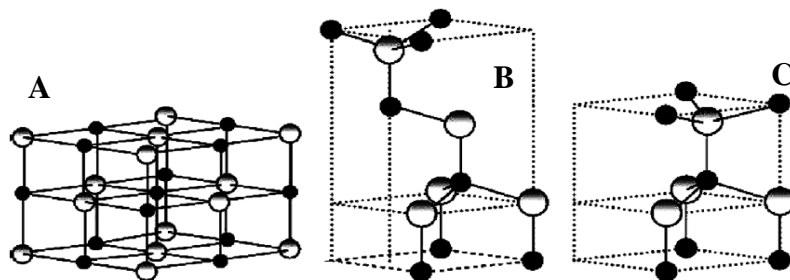
A atividade fotocatalítica de um material está relacionada às propriedades físicas e químicas do fotocatalisador, como tamanho de partícula, fases, área superficial, cristalinidade, morfologia, capacidade de adsorção e valor de *bandgap*. O dióxido de titânio (TiO₂) e o óxido de zinco (ZnO) têm se destacados como fotocatalisadores devido à alta eficiência fotocatalítica, baixo custo, não toxicidade, estabilidade química e térmica (FU et al., 2015; SANDRI et al., 2017).

A eficiência do processo fotocatalítico pode ser afetada por vários fatores, tais como: intensidade da radiação, comprimento de onda do fóton emitido, concentração de poluente, tipo e concentração de agente oxidante, massa de catalisador, configuração do reator, pH e temperatura da solução (WANG; ZHUAN, 2019).

3.5 Óxido de Zinco

O óxido de zinco, ZnO, é um composto inorgânico que ocorre naturalmente como mineral primário zincita. São possíveis três tipos de estruturas cristalinas: wurtzita, blenda de zinco e sal de rocha (Figura 10), sendo a wurtzita a estrutura mais estável e abundantemente disponível. Geralmente aparece como pó branco, quase insolúvel em água, mas solúvel na maioria dos ácidos (LAM et al., 2012).

Figura 10 – Estruturas cristalinas do ZnO: A) sal de rocha, B) blenda de zinco e C) wurtzita. As esferas branca e preta representam átomos de Zn e O, respectivamente.



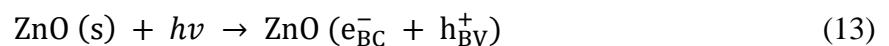
Fonte: ÖZGÜR et al., 2005.

O ZnO se enquadra na classe de óxido metálico semicondutor do tipo n, com intervalo de *bandgap* de cerca de 3,32 eV, abundante na natureza, de baixo custo, apresenta área de superfície relativamente alta, possui fotossensibilidade, tem estabilidade química e térmica, e natureza não tóxica (SANDRI et al., 2017). Devido às suas propriedades químicas, ópticas, mecânicas e elétricas, tem sido largamente utilizado como aditivo em vários materiais e produtos, como: fabricação de borrachas, cosméticos, tintas, cerâmicas, material antimicrobiano, catalisadores, sensores, baterias e células solares (MAYRINCK et al., 2014; LAM et al., 2012).

As características do ZnO são dependentes de sua morfologia, composição, fase cristalina e dos métodos de preparação. Ele pode ser sintetizado como nanofios, nanobastões, nanofitas, nanoflores, nanopartículas, entre outros. Vários métodos químicos foram propostos para a síntese de ZnO tais como: deposição química, sol-gel, aquecimento por micro-ondas, co-precipitação, precursores poliméricos e síntese hidrotérmica (MAYRINCK et al., 2014; LAM et al., 2012; ONG et al., 2018; SAMADI et al., 2019).

3.5.1 Óxido de Zinco Aplicado na Fotocatálise

O óxido de zinco é um semicondutor com alto potencial de aplicação na fotocatálise, sendo relatado em diversos trabalhos de revisão da literatura (ONG et al., 2018; CHAN et al., 2011; LEE et al., 2016). Sua ativação ocorre com a irradiação de luz ultravioleta (UV) para formar o par elétron/vacância (Equação 13), que desencadeia várias reações que vão formar os radicais oxidantes. A necessidade da radiação UV é devido ao seu valor de *bandgap* (3,32 eV), que requer fótons mais energéticos que aqueles emitidos pela luz visível para promover a excitação do elétron da banda de valência para a banda de condução.



Apesar do ZnO ser um semicondutor com alto potencial de aplicação na fotocatálise, seu uso é restrito devido à sua baixa atividade quando se utiliza radiação solar. Esta baixa eficiência está relacionada com a pequena quantidade de radiação UV (cerca de 5%) presente nesta fonte de energia (sol). Utilizar uma fonte de radiação natural neste tipo de reação é economicamente e ambientalmente interessante, uma vez que além de economizar com a aquisição de lâmpadas especiais, é possível reduzir o consumo de energia. Sendo assim, algumas alternativas são possíveis para obter fotocatalisadores com valores de *bandgap*

menores, e para que os mesmos sejam mais eficientes na presença de radiação visível, sendo elas: formação de compósitos (WANG et al., 2016; ZHAO et al., 2018; CHENG et al., 2018) e dopagem com elementos metálicos (MANIKANDAN et al. 2017; LAM et al., 2012) e não metálicos (ZHANG et al., 2019b).

Wang et al. (2016) relataram em seus estudos que nanocompósitos de ZnO e Ag₃PO₄ apresentaram eficiência de 96,9 % da atividade fotocatalítica em luz visível para tratamento do corante rodamina B após 80 minutos de reação. Manikandan et al. (2017) relataram que a dopagem de ZnO com lantânio reduziu a energia de *bandgap* de 3,32 eV para 2,91 eV, permitindo a aplicação do material em testes de fotocatalise utilizando a radiação solar. Zhang et al. (2019b) prepararam estruturas carbono/ZnO calcinadas a 450°C por 2 horas e obtiveram resultados fotocatalíticos na degradação do corante rodamina B e de fenol em torno de 90% sob irradiação de luz visível. Com essa estrutura eles conseguiram uma redução do *bandgap* de 3,20 eV para 2,92 eV.

Outra dificuldade apresentada pelo ZnO é a dificuldade de separação das partículas presentes do meio reacional após a reação. Este problema é mais acentuado quando se trata grandes volumes de efluente, como os industriais. A preparação de compósitos com a capacidade de degradação fotocatalítica, adsorção e magnetismo tem sido bastante interessante (CHENG et al. 2018). Um material com essas características, denominado ZnO/carvão ativado/Fe₃O₄ foi preparado por Cheng et al. (2018) e obteve eficiência de 75% na remoção de cor de uma solução de azul de metileno.

A redução do valor de *bandgap* do ZnO é boa estratégia para ampliar sua aplicação em fotocatalise, porém isso pode ocasionar a rápida recombinação do par elétron/vacância. Isso leva a diminuição da quantidade de elétrons na banda de condução e das vacâncias na banda de valência disponíveis para reagir e gerar os radicais oxidantes. Esse problema pode ser solucionado pelo acoplamento do semicondutor com um metal ou carbono grafite. A presença de espécies condutoras na superfície do semicondutor aumenta o tempo de vida do par e^-/h^+ , uma vez que ele atua como uma armadilha de elétrons. Desta forma, ocorre uma separação de carga eficiente e maiores quantidades de elétrons são envolvidos na reação fotocatalítica, aumentando a eficiência do processo (ONG et al., 2018; LAM et al., 2012; FU et al, 2015; LEE et al., 2016).

O pó de aciaria elétrica (PAE) é um resíduo rico em metais e semicondutores (normalmente ZnO, Fe₃O₄, ZnFe₂O₄), e por isso pode apresentar eficiência fotocatalítica. No entanto, na literatura estão listados poucos trabalhos que utilizaram o PAE em reações

fotocatalíticas para degradação de contaminantes orgânicos. Sapiña et al. (2014) relataram que o uso de uma amostra de PAE como fotocatalisador para degradar o corante robamina B exibiu atividade fotocatalítica tanto na radiação UV quando na luz visível, apresentando 70% de eficiência na degradação do contaminante orgânico após 140 minutos de reação. Salamat et al. (2017) prepararam um compósito magnético com PAE revestido de TiO_2 para tratar águas residuárias de siderurgia, e obtiveram uma eficiência de 96% após 90 minutos de reação. A maioria dos trabalhos encontrados que utilizam os resíduos de aciaria elétrica nos Processos Oxidativos Avançados faz uso deles em reações tipo Fenton devido a presença de óxidos de ferro na sua composição (AMORIM et al., 2013; DINIZ et al., 2018; ALI; GAD-ALLAH; BADAWY et al., 2013; NASUHA; ISMAIL; HAMEED et al., 2017).

Portanto, conforme descrito anteriormente, fotocatalisadores a base de ZnO apresentam alta eficiência para degradação de contaminantes orgânicos por meio de reações fotocatalíticas. O resíduo da siderurgia utilizado neste trabalho possui alto teor de ZnO em sua composição e pode apresentar potencial para aplicação como fotocatalisador na remediação ambiental. No mais, seu destino para esse uso pode contribuir de maneira sustentável para a prática da reciclagem de resíduos sólidos gerados por indústrias siderúrgicas, agregando valor a esse material de forma a ser viável economicamente seu reuso, além de reduzir custos e quantidade enviada para aterros de resíduos industriais perigosos.

REFERENCIAS

ABIT, Associação brasileira da indústria têxtil e de confecções. Disponível em: <https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>. Acessado 20 de janeiro de 2020.

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

AL-HARAHSEH, M. et al. Treatments of electric arc furnace dust and halogenated plastic wastes: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.7, 2019.

AMORIM, C. C. et al. Performance of blast furnace waste for azo dye degradation through photo-Fenton-like processes. **Chemical Engineering Journal**, v.224, p.59-66, 2013.

ANTUNÃO, N.; CAMBRA, J. F.; ARIAS, P. L. Hydrometallurgical processes for Waelz oxide valorization – an overview. **Process Safety and Environmental Protection**, v.129, p.308-320, 2019.

ANBT NBR 10.004/2004, Associação Brasileira de Normas Técnicas. Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 77 p., 2004.

BACCAN, Nivaldo et al. Química Analítica Quantitativa Elementar. 3ª ed. São Paulo, Ed. Edgard Blücher, 324 p., 2001.

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.

BOYJOO, Y. et al. A review of greywater characteristics and treatment processes. **Water Science & Technology**, v.67, p.1403-1424, 2013.

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.; HECK, N. C.; VILELA, A. C. F. EAF dust: An overview on the influences of physical, chemical and mineral features in its recycling and waste incorporation routes. **Journal of Materials Research and Technology**, v.6, p.194-202, 2017.

CHAN, S. H. S. et al. Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye waste-water. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v.86, p.1130-1158, 2011.

CHENG, S. et al. Microwave one-pot production of ZnO/Fe₃O₄/activated carbon composite for organic dye removal and the pyrolysis exhaust recycle. **Journal of Cleaner Production**, v.188, p.900-910, 2018.

DINIZ, C. V. et al. Magnetic catalysts based on electric arc furnace dust used to remove pollutants. **Research on Chemical Intermediates**, v.44, p.4339-4351, 2018.

DSIKOWITZKY, L.; SCHWARZBAUER, J. Industrial organic contaminants: identification, toxicity and fate in the environment. **Environmental Chemistry Letters**, v.12, p.371-386, 2014.

FU, R. et al. Effect of different processes and Ti/Zn molar ratios on the structure, morphology, and enhanced photoelectrochemical and photocatalytic performance of Ti³⁺ self-doped titanium-zinc hybrid oxides. **Journal of Power Sources**, v.285, p.449-459, 2015.

GERDAU. Relatório anual 2007 - Crescendo com pessoas. Disponível em: <https://ri.gerdau.com/ptb/4535/RelatorioAnual2007.pdf>. Acessado em 20 de janeiro de 2020.

GHALY, A. E. et al. Production, characterization and treatment of textile effluents: A critical review. **Journal Chemical Engineering & Process Technology**, v.5, 2014.

GUÉZENNEC, A. et al. Dust formation in Electric Arc Furnace: Birth of the particles. **Powder Technology**, v.157, p.2-11, 2005.

HOLKAR, C. R. et al. A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches. **Journal of Environmental Management**, v.182, p.351-366, 2016.

HOSSEINI, S. et al. Production and applications of electric-arc-furnace slag as solid waste in environmental technologies: a review. **Environmental Technology Reviews**. v.5, 2016.

INSTITUTO AÇO BRASIL. Anuário estatístico 2019. ISSN 1806-3195. Rio de Janeiro, 99 p. 2019.

LAM, S. et al. Degradation of wastewaters containing organic dyes photocatalysed by zinc oxide: a review. **Desalination and Water Treatment**, v.41, p.131-169, 2012.

LANZERSTORFER, C. Electric arc furnace (EAF) dust: Application of air classification for improved zinc enrichment in in-plant recycling. **Journal of Cleaner Production**, v.174, p.1-6, 2019.

LEE, K. M. et al. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. **Water Research**, v.88, p.428-448, 2016.

LIN, X. et al. Pyrometallurgical recycling of electric arc furnace dust. **Journal of Cleaner Production**, v.149, p.1079-1100, 2017.

LOZANO-LUNAR, A. et al. Safe use of electric arc furnace dust as secondary raw material in self-compacting mortars production. **Journal of Cleaner Production**, v.211, 2019.

MANIKANDAN, A. et al. Rare Earth element (REE) lanthanum doped zinc oxide (La: ZnO) nanomaterials: Synthesis structural optical and antibacterial studies. **Journal of Alloys and Compounds**, v.723, p.1156-1161, 2017.

MAYRINCK, C. et al. Síntese, propriedades e aplicações de óxido de zinco nanoestruturado. **Revista Virtual de Química**, v.6, p.1185-1204, 2014.

MELO, S. A. S. et al. Degradation of residual pharmaceuticals by advanced oxidation processes. **Química Nova**, v.32, p.188-197, 2009.

MENG, F. et al. Temperature dependent photocatalysis of g-C₃N₄, TiO₂ and ZnO: Differences in photoactive mechanism. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.532, p.231-330, 2018.

MORCALI, M. H. et al. Carbothermic reduction of electric arc furnace dust and calcination of Waelz oxide by semi-pilot scale rotary furnace. **Journal of Mining and Metallurgy**, v.48, p.173-184, 2012.

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.

ONG, C. B. et al. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.81, p.536-551, 2018.

ÖZGÜR, Ü. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v.98, 2005.

PELEYEJU, M. G.; AROTIBA, O. A. Recent trend in visible-light photoelectrocatalytic systems for degradation of organic contaminants in water/wastewater. **Environmental Science: Water Research & Technology**, v.4, p.1389-1411, 2018.

PICKLES, C. A.; MARZOUGH, O. Thermodynamic analysis of metal speciation during the chlorosulphation of electric arc furnace dust. **Minerals Engineering**, v.140, 2019.

PIJARN, N. et al. Effect of White Charcoal on COD Reduction in Wastewater Treatment. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 216, 2017.

RENOU, S. et al. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. **Journal of Hazardous Materials**, v.150, p.468-493, 2008.

SALAMAT, S.; YOUNESI, H.; BAHRAMIFAR, N. Synthesis of magnetic core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ nanoparticles from electric arc furnace dust for photocatalytic degradation of steel mill wastewater. **RSC Advances**, v.7, p.19391–19405, 2017.

SAMADI, M. et al. Design and tailoring of one-dimensional ZnO nanomaterials for photocatalytic degradation of organic dyes: a review. **Research on Chemical Intermediates**, v.45, p.2197-2254, 2019.

SAMADI, M. et al. Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis. **Thin Solid Films**, v.605, p.2-9, 2016.

SANDRI, C. et al. Pontos quânticos ambientalmente amigáveis: destaque para o óxido de zinco. **Química Nova**, v.40, p.1215-1227, 2017.

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

VON SPERLING, Marcos. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 4 ed. Belo Horizonte, Ed. UFMG, v.1, 470 p., 2017.

WANG, J.; ZHUAN, R. Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview. **Science of the Total Environment**, v.701, 2019.

WANG, J. et al. Defect-rich ZnO nanosheets of high surface area as an efficient visible-light photocatalyst. **Applied Catalysis B-Environmental**, v.192, p.8-16, 2016.

WORLD STEEL ASSOCIATION. Associação industrial sobre o aço. Disponível em: <https://www.worldsteel.org/>. Acessado 15 de janeiro de 2020.

ZANONI, Maria V. B.; YAMANAKA, Hideko. Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento. 1 ed. São Paulo, Ed. Cultura Acadêmica, 347 p., 2016.

ZHANG, M. et al. An experimental study on the reduction behavior of dust generated from electric arc furnace. **Applied Science**, v.9, 2019a.

ZHANG, Y. et al. MOF-derived C-doped ZnO composites for enhanced photocatalytic performance under visible light. **Journal of Alloys and Compounds**, v.777, p.109-118, 2019b.

ZHAO, X. X. et al. Metal–organic framework-derived ZnO-ZnS heteronanostructures for efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production. **Advanced Science**, v.5, 2018.

SEGUNDA PARTE - ARTIGO

**CARACTERIZAÇÃO DO PÓ DE ACIARIA ELÉTRICA E SUA APLICAÇÃO EM
REAÇÕES FOTOCATALÍTICAS**

Autores: Maysa Martins Almeida, Amanda de Souza Teixeira, Adelir Aparecida Saczk,
Fabiana da Silva Felix, Tatiana Aparecida Ribeiro Santos, Fabiano Magalhães

Artigo redigido para submissão na revista Journal Hazardous Materials

RESUMO

Neste trabalho uma amostra do resíduo da siderurgia pó de aciaria elétrica (PAE) foi caracterizada e utilizada como fotocatalisador para descoloração da solução de corante têxtil preto remazol (PR). Os resultados da caracterização por fluorescência de raio X e difração de raio X mostraram que os principais óxidos presentes no PAE são: ZnO (46,2%), MgO (41,4%), Fe₂O₃ (6,4%) e SiO₂ (3,6%). A área superficial específica obtida foi de 2 m² g⁻¹ e o valor do *bandgap* 3,26 eV. Imagens de MEV e de mapeamento, mostraram que o PAE é constituído por partículas de formatos e tamanhos distintos, com aglomerados de zinco e magnésio, além de partículas esféricas de ferro. Resultados obtidos por espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier e análise térmica, mostraram que o resíduo possui uma pequena fração de matéria orgânica presente em sua composição. Gráficos de superfície de resposta e de Pareto mostraram que a variação da massa de fotocatalisador e da potência da radiação UV possuem maior influência na eficiência fotocatalítica do PAE do que o pH da solução. Todas as reações fotocatalíticas para descoloração do PR apresentaram cinética de pseudo-ordem zero e os melhores resultados foram obtidos com 120 mg de PAE, lâmpada de Hg de 51 watts e pH 4 ou 10, apresentando eficiência de 81 e 84% de descoloração de PR, respectivamente. Os resultados dos testes de reutilização do PAE mostraram que até 10 ciclos (40 horas de reação) o fotocatalisador não apresentou perdas significativas em sua eficiência. Sendo assim, pode-se inferir que o resíduo siderúrgico, pó de aciaria elétrica, apresentou ótimos resultados nas reações para degradação do corante PR, estabilidade térmica e pode ser reutilizado em várias reações. O alto potencial da aplicação do PAE em processos fotocatalíticos agregou valor ao resíduo que usualmente é destinado para aterros.

Palavras-chave: Resíduo industrial, Fotocatalisador, Óxido de zinco, Corantes têxteis.

1. Introdução

O pó de aciaria elétrica (PAE) é um subproduto de siderurgia, considerado um resíduo industrial com potencial poluidor (El-Azim et al., 2019). É gerado durante o processo de fabricação do aço via forno elétrico a arco, como material particulado que se aglomera facilmente (Zhang et al., 2019). É classificado de acordo com os diferentes parâmetros de processamento e matérias-primas de carga, contendo uma variedade de compostos de óxidos metálicos e silicatos (Lozano-Lunar et al., 2019). A composição química do PAE consiste principalmente, por Fe, Zn, Ca, Mg, Si, Mn, Cr, Pb e Cd (Magalhães et al., 2019, Lozano-Lunar et al., 2019). A presença de metais pesados o classifica como resíduo sólido perigoso Classe I de acordo com a ABNT NBR 10.004/2004.

Estima-se que no processo de fabricação do aço via forno elétrico a arco são gerados cerca de 10 a 30 kg de PAE por tonelada de aço produzido, e mundialmente é gerado em torno de 8,5 milhões de toneladas por ano (Lanzerstorfer, 2018; Lozano-Lunar et al., 2019). Devido a sua periculosidade a disposição adequada do PAE deve ser em aterros de resíduos perigosos, acarretando custos dispendiosos com transporte especializado até o destino final (El-Azim et al., 2019). Como alternativa para reduzir despesas e a quantidade destinada para aterros, ele tem sido estudado como matéria-prima na construção civil pela incorporação em argamassas (Magalhães et al., 2019, Lozano-Lunar et al., 2019, Jiang et al., 2018), na recuperação de metais (Zhang et al., 2019, Lin et al., 2017, Buitrago et al., 2018), reações tipo Fenton (Diniz et al., 2018; Ali et al., 2013; Nasuha et al., 2017) e redução de Cr(VI) (Paula et al., 2013) e de nitrobenzeno (Paula et al., 2015). Embora PAE que contém alto teor de zinco em sua composição possa ser um potencial catalisador em reações fotocatalíticas, há somente um estudo relatado na literatura científica (Sapiña et al., 2014).

Vários compostos orgânicos tóxicos e recalcitrantes são encontrados em águas residuárias (Dsikowitzky & Schwarzbauer, 2014). A indústria têxtil é uma das maiores consumidoras de água e geradora de grande quantidade de efluentes contendo corante e pigmentos de baixa biodegradabilidade (Lee et al., 2016). O corante preto remazol (PR) do tipo diazo, por exemplo, apresenta alta estabilidade química devido à ressonância das ligações π na sua molécula, atribuindo cor intensa e recalcitrância em condições naturais (Ghaly et al., 2014). Estima-se que cerca de 20 a 50% do corante utilizado no processo é perdido durante o tingimento (Ghaly et al., 2014). Substâncias como essa, além de afetarem a fauna e flora do corpo d'água receptor são mutagênicas para os seres humanos, por isso necessitam de um

tratamento eficiente antes de serem liberadas no meio ambiente (Diniz, et al., 2018; Rodríguez-Chueca et al., 2015).

Diante disso, o presente estudo tem como objetivo avaliar a eficiência fotocatalítica do PAE em reações para descoloração da solução de corante têxtil PR, utilizado como contaminante modelo. Estudos de FRX, DRX, FTIR, MEV/EDS, TGA, área superficial específica e UV-vis DRS foram utilizados para caracterizar o resíduo. O planejamento fatorial 2^3 foi utilizado para avaliar a influência da massa de catalisador, pH da solução e potência da radiação UV na resposta do processo fotocatalítico.

2. Materiais e métodos

2.1. Material

O pó de aciaria elétrica (PAE) foi cedido por uma empresa da região sudeste de Minas Gerais, Brasil, e utilizado como fotocatalisador sem nenhum tratamento prévio. Os reagentes hidróxido de sódio (98%), ácido clorídrico (37%) e corante preto remazol (PR) (55%) utilizados foram adquiridos da Sigma-Aldrich.

2.2. Caracterização

A composição elementar do PAE foi determinada por espectroscopia de fluorescência de raio X (FRX) utilizando o equipamento Malvern PANalytical, modelo Axios FRX. Para confecção da pastilha foi pesado 2,20 g de PAE e 0,44 g de cera C Hoechst micropulverizada, os quais foram homogeneizados e prensados juntamente com ácido bórico.

As estruturas cristalinas presentes no PAE foram identificadas por difração de raio X (DRX), utilizando o difratômetro de raios-X Rigaku, modelo Ultima IV, com $\text{Cu K}\alpha = 1,54051 \text{ \AA}$. As varreduras foram realizadas entre os ângulos $15 < 2\theta < 80^\circ$ com velocidade de 4° min^{-1} .

A espectrometria 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 $4000 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$. O PAE foi pressionado em uma matriz de KBr.

A morfologia do PAE foi analisada 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 análise térmica (TG) foi realizada em termobalança – T.A. Instruments – SDTQ600 utilizando cadinho de alumina. A razão de aquecimento empregada foi de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera de ar sintético (100 mL min^{-1}).

A área superficial específica foi determinada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.) com isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K usando o equipamento Quantachrome 2.0 do Autosorb1-MP. A amostra foi degaseificada a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 12 horas antes da análise.

A análise de refletância difusa foi realizada utilizando um espectrofotômetro UV-2550 (Shimadzu). Para estimar o valor do gap de energia, foi aplicado o método Tauc com função de Kubelka-Munk original e modificada. Os espectros foram coletados na região do ultravioleta ($200\text{-}400\text{ nm}$) e visível ($400\text{-}800\text{ nm}$).

A investigação do efeito de matriz foi realizada com a água coletada de um córrego nas proximidades da Universidade Federal de Lavras ($21^{\circ}13'53''\text{S}$, $44^{\circ}59'32''\text{W}$). Antes do ensaio fotocatalítico, uma amostra foi filtrada e determinado os valores de pH, condutividade elétrica, turbidez, sólidos solúveis e oxigênio dissolvido utilizando pHmetro de bancada pH-2602 (pHmeter), condutivímetro mCA-150 (MS TecnoPON), turbidímetro HI98703-02 (HANNA instruments), medidor de sólidos solúveis totais HI98301 (HANNA instruments) e oxímetro portátil MO-900 (DIGITAL instruments), respectivamente.

A lixiviação dos metais zinco, magnésio, ferro, manganês e chumbo na solução tratada foi detectada por um espectrofotômetro de absorção atômica AA-7000 da marca Shimadzu.

2.3. Planejamento experimental

O planejamento experimental fatorial 2^3 foi empregado para avaliar a eficiência fotocatalítica do PAE. Os parâmetros avaliados foram massa de fotocatalisador, pH do meio e potência da radiação UV. A concentração inicial de PR foi 40 mg L^{-1} e a porcentagem de descoloração foi considerada como variável resposta.

O software Chemoface foi utilizado para elaborar o planejamento fatorial de três níveis e analisar os dados estatisticamente. Com base no design do tipo Full Factorial, que permitiu testar o nível baixo (-1) e alto (+1) de cada fator, juntamente com três pontos centrais (0), o número total de experimentos foram 11 (Nunes et al., 2012). Os parâmetros estudados com seus respectivos níveis estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Informações do planejamento fatorial 2³.

Parâmetro	Nível e intervalo		
	-1	0	+1
Massa de catalisador (mg)	20	70	120
pH da solução	4	7	10
Potência da radiação UV (watts)	15	36	51

A Tabela 2 apresenta a matriz do planejamento experimental obtida pelo Chemoface com as condições que foram utilizadas para realizar as 11 reações fotocatalíticas com o PAE.

Tabela 2: Matriz do planejamento experimental.

Ensaio (n)	Massa de catalisador (mg)	pH da solução	Potência da radiação UV (watts)	Resposta (Y)
1	-1	-1	-1	Y1
2	-1	-1	+1	Y2
3	-1	+1	-1	Y3
4	-1	+1	+1	Y4
5	+1	-1	-1	Y5
6	+1	-1	+1	Y6
7	+1	+1	-1	Y7
8	+1	+1	+1	Y8
9	0	0	0	Y9
10	0	0	0	Y10
11	0	0	0	Y11

2.4. Ensaio fotocatalítico

A atividade fotocatalítica do PAE foi investigada utilizando um reator provido de duas lâmpadas de mercúrio de baixa pressão de 15 e 36 watts (51W no total), com intensidade luminosa de 0,600 mW cm⁻², fixadas na parte superior do reator a uma distância de aproximadamente 20 cm da solução do corante e PAE. A reação ocorreu em um recipiente com área de incidência de 143,1 cm². Antes de iniciar as reações fotocatalíticas, 200 mL de solução do corante PR 40 mg L⁻¹ foi misturada com o fotocatalisador e mantida no escuro por 30 minutos em constante agitação para atingir o equilíbrio da adsorção. Em seguida, as lâmpadas foram ligadas e em diferentes intervalos de tempo uma alíquota foi coletada, centrifugada e a descoloração da solução sobrenadante foi quantificada por medidas de absorvância em 598 nm utilizando um espectrofotômetro Uv-vis (Genesys 10S UV-Vis)

(Pereira et al., 2019). A eficiência fotocatalítica do PAE foi monitorada em diferentes condições propostas pelo planejamento experimental, tais como: massa de catalisador (20, 70 e 120 mg), pH da solução (4, 7 e 10 – ajustados com solução de HCl ou NaOH) e potência da radiação UV (15, 36 e 51 watts). Também foi avaliada a eficiência fotocatalítica do PAE para vários ciclos de reação, utilizando a melhor condição experimental para descoloração da solução de PR (120 mg PAE, 51 watts e pH 7 – natural). Nestes experimentos, após cada reação, o catalisador foi recuperado por centrifugação, lavado com água destilada, seco em estufa a 60 °C e reutilizado.

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização

Difração de raios X

A Figura 1 apresenta o difratograma obtido para o PAE e os padrões teóricos JCPDS de ZnO, MgO e Fe₃O₄.

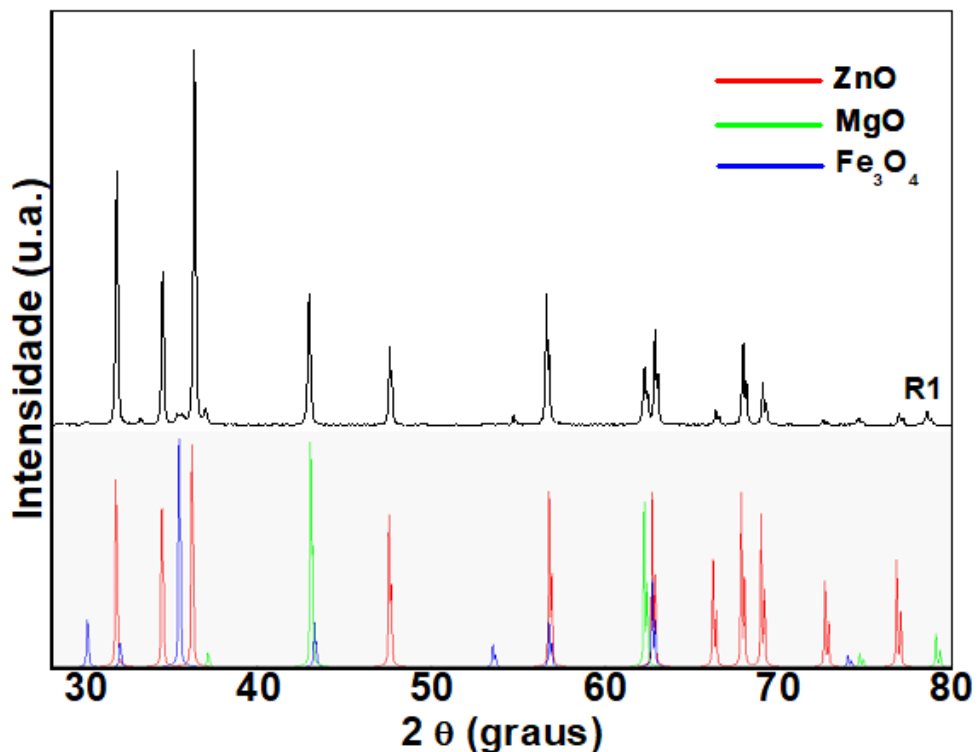


Figura 1: Difratogramas do PAE e padrões teóricos de ZnO (JCPDS, 3-888), MgO (JCPDS, 1-1235) e Fe₃O₄ (JCPDS, 3-8630).

Verifica-se que o difratograma do PAE apresenta linhas de difração bem definidas e intensas, indicando que sua composição está formada por fases cristalinas. Pode-se identificar claramente a presença de zincita – ZnO (JCPDS, 3-888) e periclásio – MgO (JCPDS, 1-1235). A presença de discretos sinais em 30,3 e 35,3° e o alargamento do sinal em 62,7° indicam a presença de magnetita – Fe₃O₄ (JCPDS, 3-8630) e/ou da ferrita de zinco – ZnFe₂O₄ (JCPDS, 1-1108) e/ou maghemita – γ-Fe₂O₃ (JCPDS, 4-775), o que justifica a propriedade magnética do resíduo. A presença destas fases no PAE é bastante comum e foi observado em vários trabalhos da literatura (Zhang et al., 2019; Lozano-Lunar et al., 2019; Sapiña et al., 2014; Morcali et al., 2012; Buitrago et al., 2018). Vale ressaltar que a composição desse tipo de resíduo industrial depende fortemente dos parâmetros de fabricação do aço e da matéria prima utilizada (Lozano-Lunar et al., 2019).

O tamanho médio do cristalito do PAE foi estimado usando o método de Debye-Scherrer conforme a equação (Equação 1):

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

onde D representa o tamanho do cristalino (nm), λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada (1,54051 Å, valor referente á radiação característica emitida pelo Cu), θ é o ângulo de Bragg e β é a contribuição dada pelo tamanho do cristalito à largura a meia-altura do pico de difração. Sendo assim, utilizando os dados das linhas de difração mais intensas das fases ZnO e MgO foram obtidos os seguintes valores de D: 45 e 41 nm, respectivamente. Estes valores mostram que o PAE é constituído por partículas manométricas.

Fluorescência de raios X

O resultado da análise quantitativa obtida por FRX mostrou que o PAE é constituído por diversos óxidos metálicos, principalmente por ZnO (46,2%), MgO (41,4%), Fe₂O₃ (6,4%) e SiO₂ (3,6%). Os óxidos Al₂O₃, Bi₂O₃, SO₃, CaO, K₂O, PbO, CuO, NiO, e MnO, estão presentes em menores quantidades, representando os 2,7% restantes. Com base na sua composição química, o PAE é classificado como resíduo perigoso Classe I. No entanto, o alto teor de ZnO o torna um potencial material para ser aplicado em reações fotocatalíticas, uma vez que este óxido possui alta eficiência neste tipo de reação (Varma et al., 2020; Lee et al., 2016; Lam et al., 2012).

Espectrometria na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 2 mostra o espectro de FTIR do PAE registrado de 4.000 a 400 cm^{-1} . As bandas de absorção observadas em 1.090 cm^{-1} (pouco intensa) e 793 cm^{-1} (muito intensa) podem ser atribuídas às vibrações assimétrica e simétrica de estiramento do grupo Si-O-Si, respectivamente (Salamat et al., 2017; Lozano-Lunar et al., 2019). A banda ampla de alta intensidade observada entre 660 a 440 cm^{-1} foi atribuída às vibrações assimétricas de estiramento das ligações Fe-O e Zn-O, que ocorrem em torno de 600 cm^{-1} e 480 cm^{-1} , respectivamente (Nasuha et al., 2017; Atla et al., 2018). Estes resultados indicam a presença das fases ZnO, SiO₂ e Fe₃O₂, conforme também identificadas por DRX e FRX. Na região entre 1.680 a 1.342 cm^{-1} , nota-se uma banda larga pouco definida que pode ser atribuída a grupos aromáticos (C=C entre 1.600 a 1.436 cm^{-1}), bem como C=O (1.680 cm^{-1}) (Salamat et al., 2017), os quais indicam a presença de matéria orgânica no PAE.

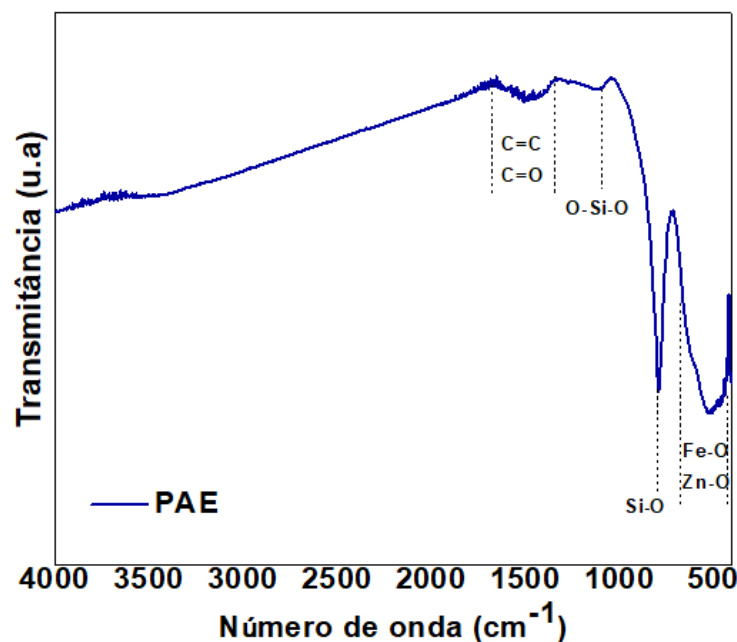


Figura 2: Espectro FTIR do PAE.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A morfologia da superfície do PAE foi investigada por microscopia eletrônica de varredura, conforme é mostrado nas Figuras 3A e 3B. As micrografias obtidas mostram partículas de diferentes formas e tamanhos, com uma distribuição bastante irregular, de aspecto fino e adensado. As imagens de mapeamento (Figuras 3C e 3D) indicam a predominância de Zn no material (cor vermelha), alguns aglomerados de Mg (cor azul) e

partículas esféricas, que aparecem em menores quantidades, compostas por Fe (cor amarela). A análise semiquantitativa obtida por EDS (Figura 3E) mostra que as porcentagens atômicas dos elementos Zn, Mg e Fe são 29, 19 e 3%, respectivamente. A alta porcentagem de oxigênio, 49%, sugere a presença de estruturas da forma metal-oxigênio. Estes valores são menores do que aqueles obtidos por FRX pois foram calculados em relação ao elemento químico e não em função do óxido metálico, mas mesmo assim mostram que zinco e magnésio são os metais que apresentam os maiores teores na constituição da amostra.

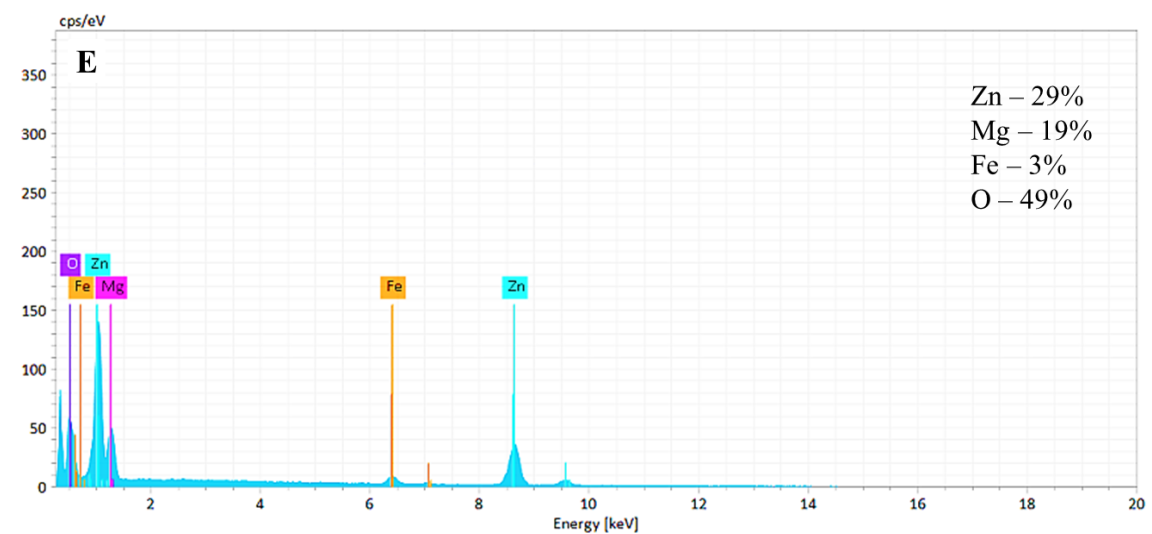
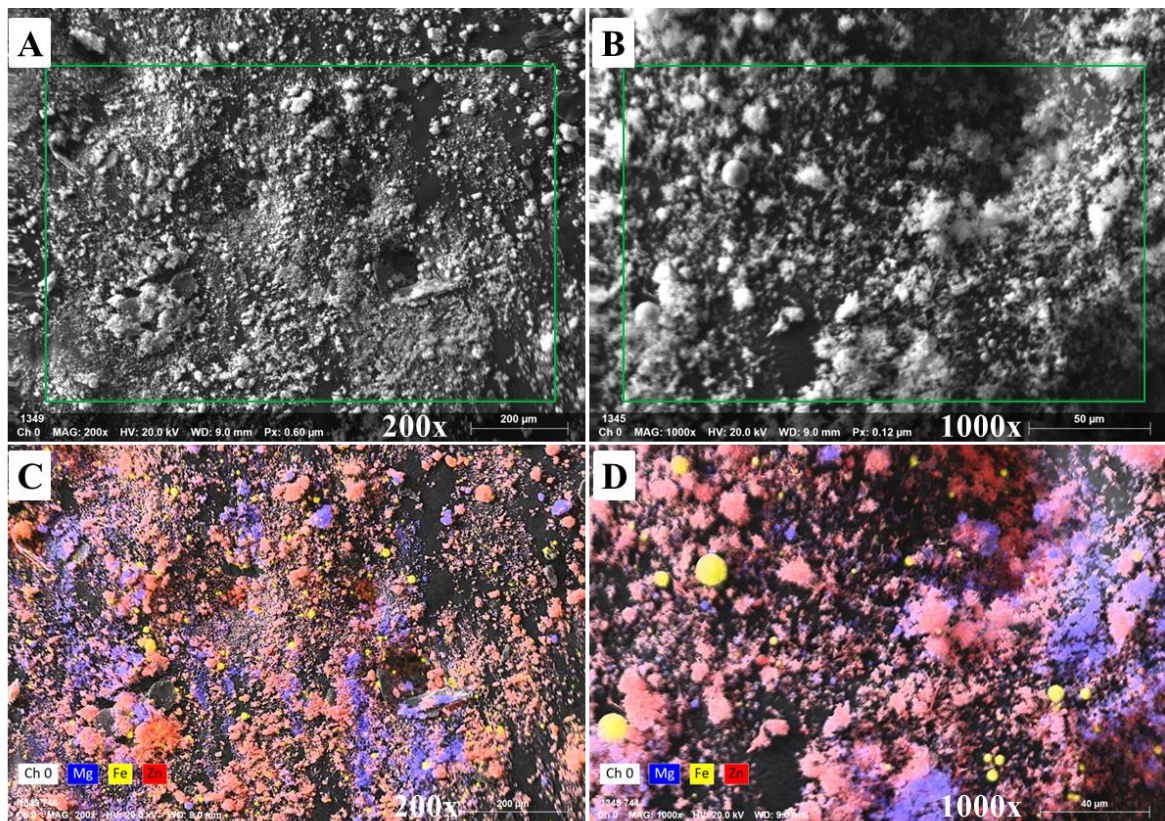


Figura 3: Imagens obtidas por MEV (A e B), mapeamento (C e D) e EDS (E) da amostra de PAE.

Análise térmica

A estabilidade térmica do PAE foi estudada por análise termogravimétrica (TGA) (Figura 4). A curva TG mostra que o PAE perde massa durante todo o intervalo de aquecimento, sendo que a partir de 730 °C ocorre uma perda mais acentuada. Nota-se também que a perda total de massa é baixa (2,85%) o que comprova que o PAE possui boa estabilidade térmica. De acordo com a curva DTG, o PAE possui cinco eventos térmicos bem definidos. O primeiro evento corresponde à evaporação/dessorção de moléculas de água ligadas à superfície do material (Lin et al., 2017). Os eventos 2, 3 e 4 podem estar relacionados com a vaporização de cloretos metálicos, como $ZnCl_2$ (Lin et al., 2017), e decomposição de matéria orgânica (observado por FTIR) juntamente com a oxidação do carbono presente no PAE, uma vez que durante a produção do ferro gusa, precursor do aço, teores de carvão/coque é adicionado ao minério ou sucata para promover a formação do ferro metálico (Jiang et al., 2018). O quinto evento observado na DTG (650 a 890 °C) foi atribuído ao início da vaporização do zinco devido à redução do ZnO por carbono presente na amostra (Equação 2) (Buitrago et al., 2018; Omran et al., 2019; Lin et al., 2017).

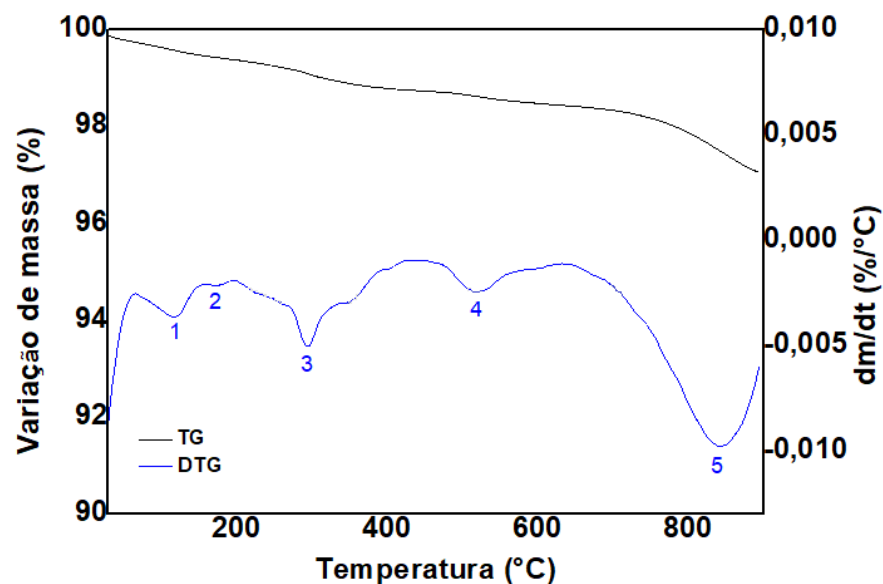
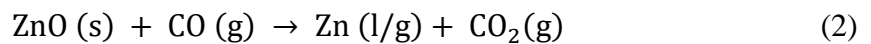


Figura 4: Curva TG e DTG obtidos para o PAE em atmosfera oxidante.

Área superficial específica

O valor da área superficial específica obtida pelo método B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller), que leva em consideração a formação de multicamadas do adsorvato (N_2) sobre o adsorvente sólido (PAE), mostrou que o PAE possui área extremamente baixa ($2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Este resultado certamente está relacionado com a alta cristalinidade das fases presentes no resíduo conforme observado no difratograma, e também devido ao processo pelo qual este resíduo é gerado. Este baixo valor de área superficial específica está coerente com resultados obtidos em outros trabalhos da literatura, onde autores obtiveram valores de 3,7 a $4,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para diferentes amostras de PAE (Paula et al., 2013; Lozano-Lunar et al., 2019).

Espectroscopia de refletância difusa

A análise por espectroscopia de refletância difusa em UV-vis (UV-vis DRS) contribui para a compreensão de propriedades ópticas do material, bem como para determinar o intervalo de banda por meio das equações de Kubelka-Munk e pelo método Tauc (Tauc, J. 1970). A Figura 5 apresenta o gráfico de Kubelka-Munk obtido a partir do espectro de refletância difusa do PAE. O valor do *bandgap* obtido foi de 3,26 eV, valor muito próximo ao do ZnO (3,2 eV), o qual apresenta alta eficiência fotocatalítica (Varma et al., 2020; Lee et al., 2016). O ZnO tem *bandgap* semelhante ao do TiO_2 , ambos semicondutores com características ideais para aplicação em fotocatalise (Lee et al., 2016; Lam et al., 2012).

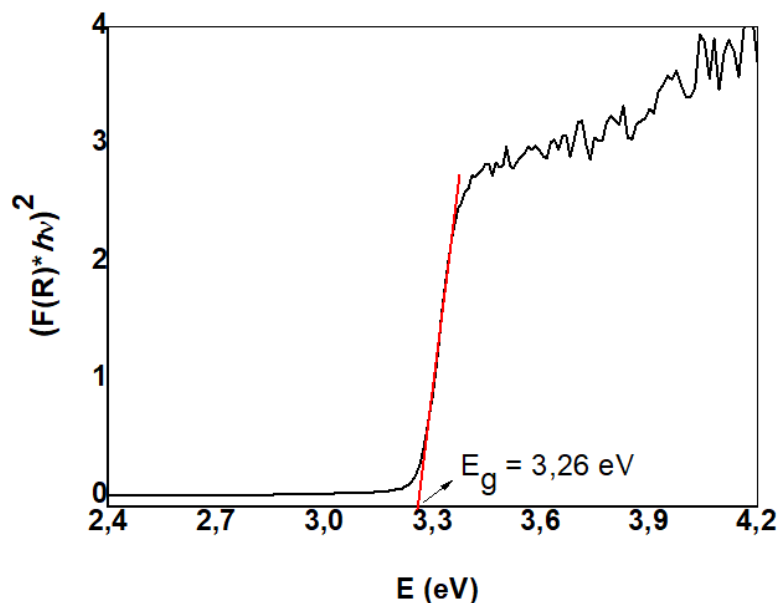


Figura 5: Gráfico de Kubelka-Munk obtido a partir do espectro de refletância difusa do PAE.

3.2. Ensaios fotocatalíticos

Estudo do design experimental

Os gráficos de superfície de resposta do planejamento experimental apresentados na Figura 6 mostram as porcentagens de descoloração da solução de PR em função dos parâmetros avaliados (massa de fotocatalisador, pH da solução de PR e potência da radiação UV). Nota-se nas Figuras 6A e 6B que a variação da massa de PAE e potência da radiação, apresentaram melhores respostas de porcentagem de descoloração do que a variação do pH da solução, uma vez que a inclinação da superfície correspondente a este último é menor. Na Figura 6C, observa-se que a inclinação da superfície de resposta para ambos os fatores (massa de PAE e potência da radiação UV) aumenta de forma similar e acentuada. Estes resultados mostram que os fatores massa de fotocatalisador e potência da radiação, possuem maior sinergismo e contribuição para aumentar a descoloração da solução de PR.

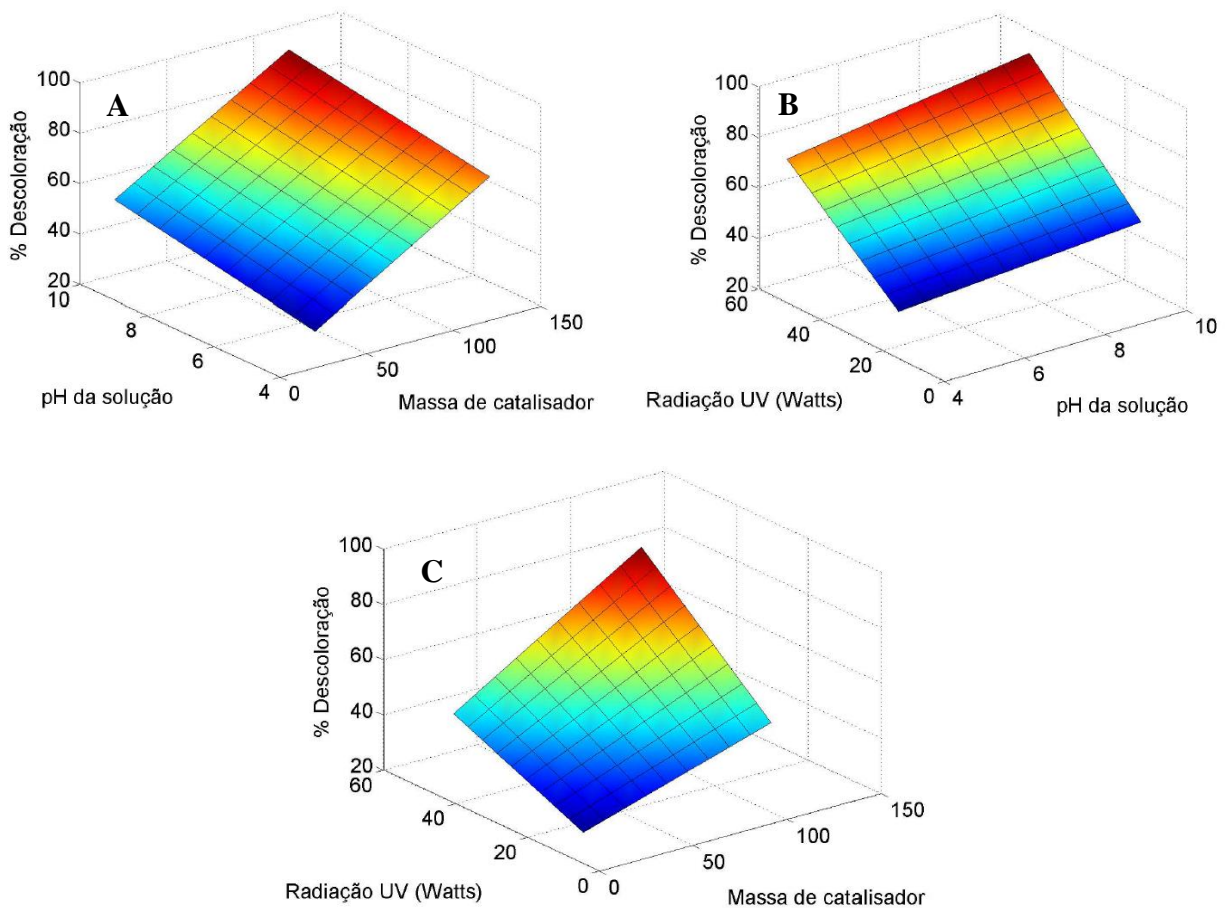


Figura 6: Gráficos de superfície de resposta para avaliação dos efeitos da massa de catalisador (mg), pH da solução e potência da radiação UV (watts) nas reações fotocatalíticas para descoloração do PR (40 mg L^{-1}) utilizando PAE.

A Figura 7 apresenta o gráfico de Pareto obtido para a eficiência do PAE em descolorir a solução do corante PR (40 mg L^{-1}) nas reações realizadas variando a massa do fotocatalisador, pH da solução e potência da radiação UV. Os efeitos dos fatores significativos foram avaliados com base em um intervalo de confiança de 95%. Observa-se na Figura 7 que quando a massa de catalisador aumenta de 20 para 120 mg tem-se um aumento de aproximadamente 31,25% na resposta. O mesmo resultado foi observado quando a potência da radiação UV aumenta de 15 para 51 watts. Por outro lado, a diferença na resposta entre as reações realizadas com pH 4 e 10, foi de apenas 11,25%. Este valor baixo não justifica estatisticamente a alteração do pH da solução para se obter melhor eficiência nas reações fotocatalíticas. Desta forma, pode-se inferir que os fatores individuais massa de catalisador e potência da radiação UV foram significativos, enquanto que o pH da solução e a interação entre as variáveis não foram.

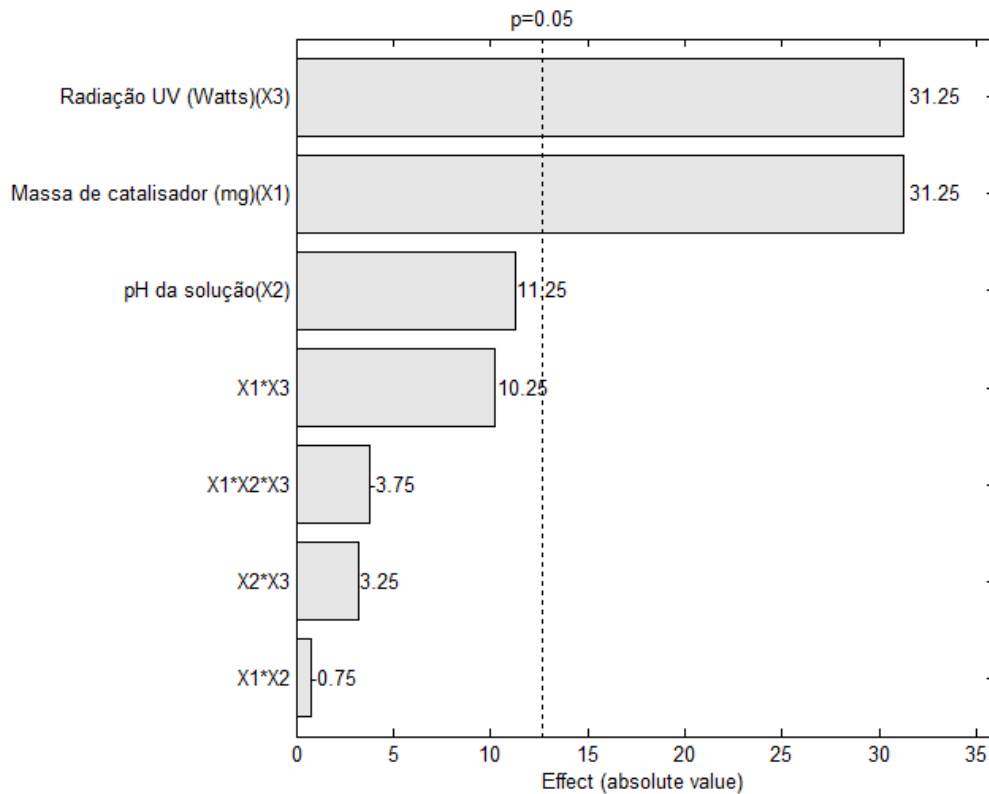


Figura 7: Gráfico de Pareto para avaliação dos efeitos da massa de catalisador (mg), pH da solução e potência da radiação UV (watts) nas reações fotocatalíticas para descoloração do PR (40 mg L^{-1}) utilizando PAE.

Conforme relatado em outros trabalhos da literatura, a massa de fotocatalisador, potência da radiação e pH do meio influenciam a eficiência fotocatalítica devido os seguintes motivos: (i) O aumento da massa de fotocatalisador aumenta o número de sítios ativos disponíveis e conseqüentemente mais radicais são gerados para reagir com o poluente orgânico. No entanto, o excesso de catalisador pode provocar acentuada turbidez da mistura, impedindo que a luz penetre no meio e alcance as partículas do fotocatalisador que estão mais distantes da fonte de radiação, reduzindo a eficiência fotocatalítica. Sendo assim, é interessante otimizar a massa de fotocatalisador, a fim de maximizar a degradação fotocatalítica de contaminantes orgânicos (Salamat et al., 2017; El-Azim et al., 2019; Lee et al., 2016). (ii) A quantidade de fótons emitidos pela fonte de radiação aumenta com sua potência, o que contribui para que mais sítios ativos sejam irradiados e assim promova a geração de maior quantidade de radicais (Lee et al., 2016; Rodríguez-Chueca et al., 2015). Desta forma, pode-se inferir que a eficiência fotocatalítica possui forte dependência da massa de catalisador e da potência da radiação, uma vez que ambos interagem para formar os radicais responsáveis pela degradação da matéria orgânica. (iii) O pH afeta tanto a carga superficial do fotocatalisador quanto das moléculas do contaminante, influenciando na adsorção e interação eletrostática entre ambos (Salamat et al., 2017; Lee et al., 2016). Geralmente as reações fotocatalíticas apresentam melhor eficiência em valores maiores de pH, uma vez que a presença de íons hidroxilas no meio reacional, contribui com a geração de radicais $\bullet\text{OH}$ pela transferência de um elétron para a vacância presente na banda de valência (BV) do semiconductor excitado (Equação 3) (Lam et al., 2012). Sabe-se que o radical $\bullet\text{OH}$ é considerado como uma das principais espécies oxidantes responsáveis pela degradação de moléculas orgânicas.



Tratamento cinético dos resultados e avaliação da eficiência fotocatalítica do PAE

A Figura 8 mostra os espectros UV-vis de absorbância do corante PR durante 150 minutos de reação fotocatalítica em pH 4 (8A) e pH 10 (8B) usando o PAE.

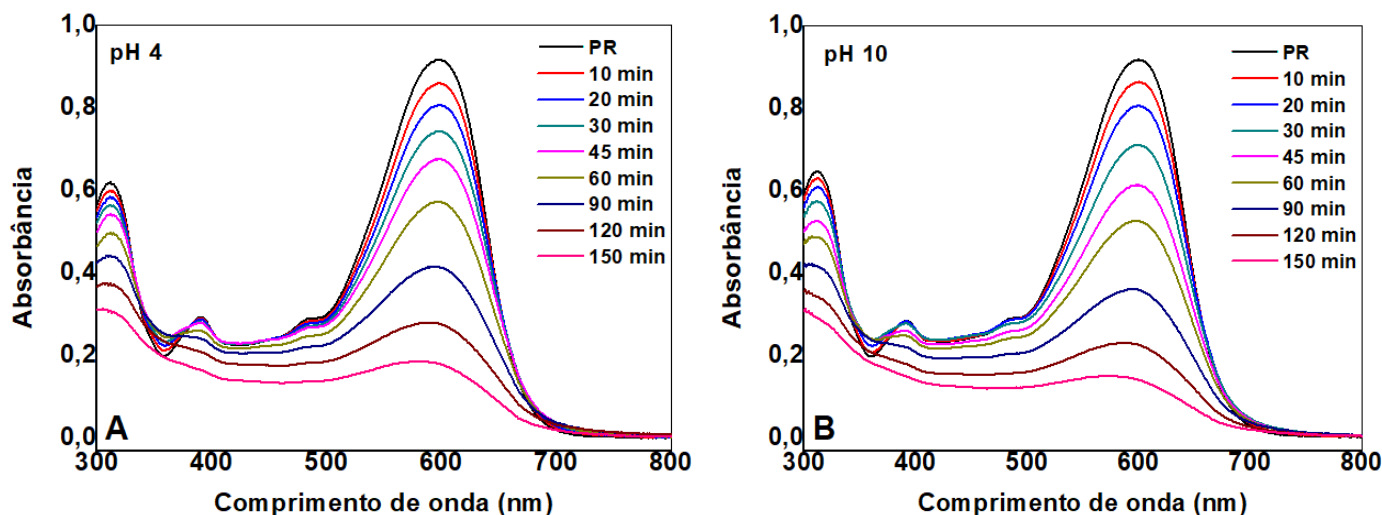


Figura 8: Espectros de UV-vis obtidos durante as reações fotocatalíticas para descoloração de PR usando 120 mg de PAE, 51 watts de potência e pH 4 (A) e pH 10 (B).

O corante PR apresenta quatro bandas de absorção molecular no espectro UV-vis, sendo elas em 310, 400, 490 e 598 nm (Figura 8). Devido à banda mais intensa representar o grupo cromóforo da molécula ela foi escolhida para monitorar o estudo das reações fotocatalíticas utilizando PAE para degradação do PR. Em 598 nm se manifesta a ligação $-N=N-$ do grupo azo, e a sua quebra promove a descoloração da solução indicando que os radicais hidroxilas formados durante a fotocatalise reagiram com a molécula orgânica (Pereira et al., 2019). Nota-se claramente na Figura 8 que a absorbância da solução de PR diminui com o tempo de reação e não é possível observar a formação de novas bandas de absorção, o que indica que os intermediários produzidos não absorvem radiação na região entre 300 e 800 nm.

As Figuras 9A, 9C e 9E apresentam gráficos da variação da concentração de PR em função do tempo, e as Figuras 9B, 9D e 9F as porcentagens de descoloração do corante e suas respectivas constantes de velocidade de descoloração (k) em função da massa utilizada nas reações realizadas em diferentes condições experimentais.

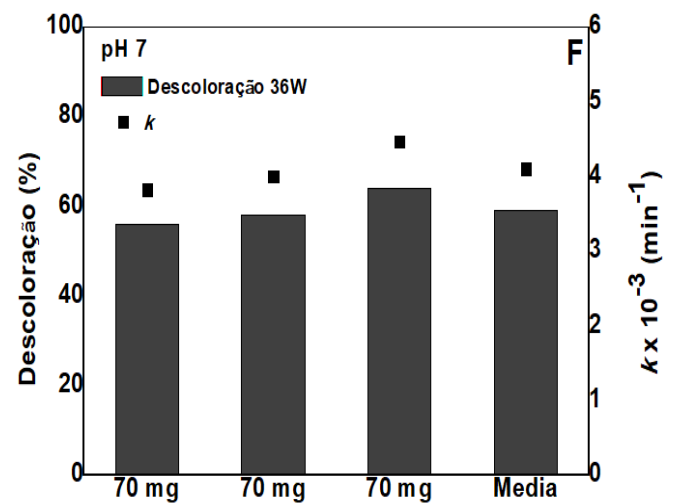
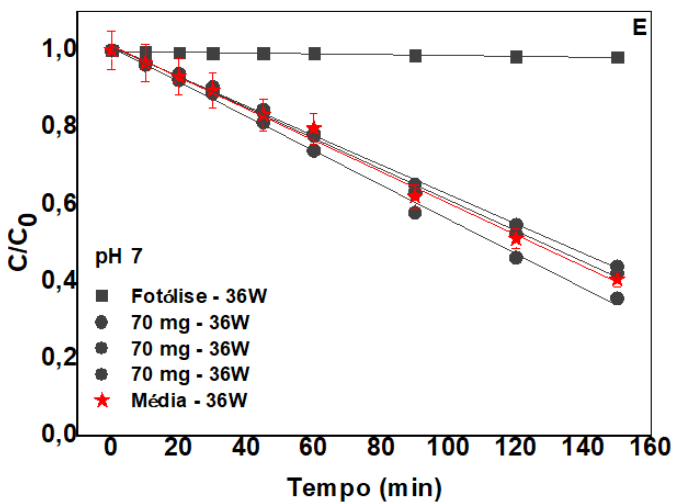
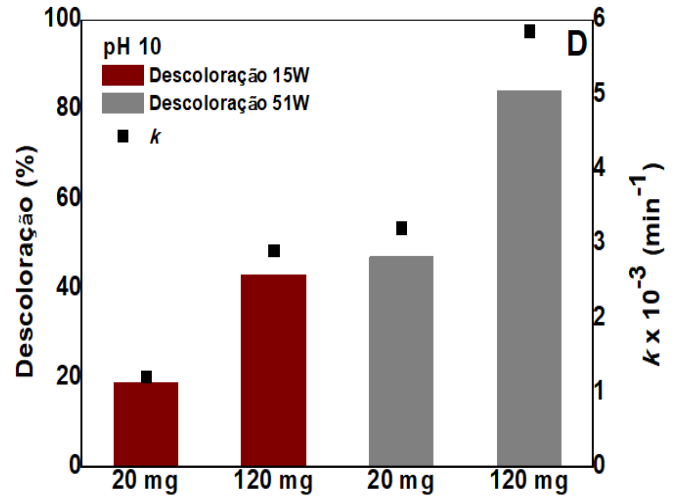
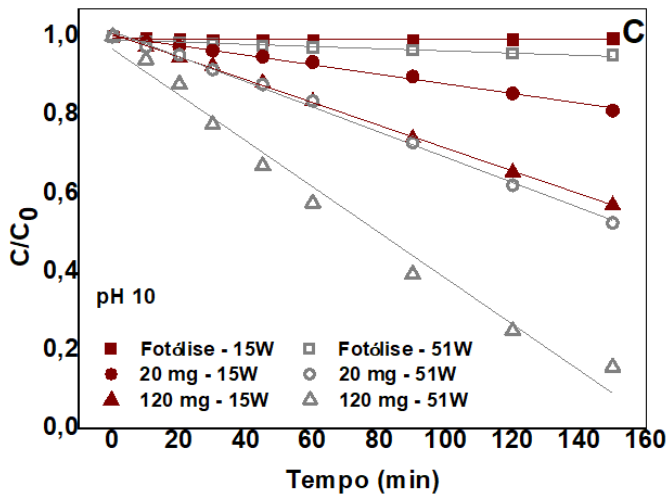
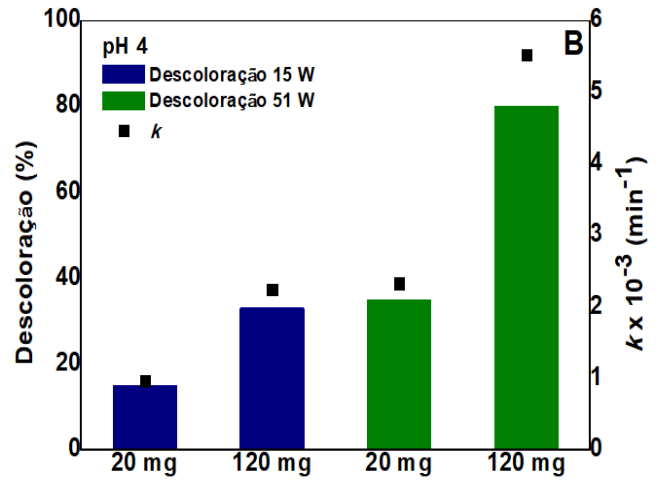
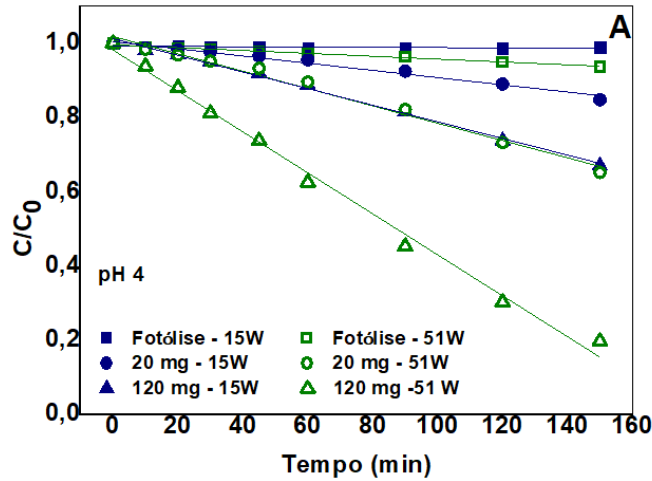


Figura 9: Cinética das reações fotocatalíticas em diferentes condições (A, C e E) com suas respectivas constantes de reação e porcentagem de descoloração (B, D e F).

Testes de adsorção realizados antes das reações fotocatalíticas mostraram que o PAE adsorve muito pouco o corante PR (máximo 5%) nas condições estudadas. Este resultado está relacionado com a baixa área superficial do resíduo utilizado como fotocatalisador. Os resultados das reações de fotólise (solução de PR + radiação) (Figuras 9A, 9B e 9C) mostraram que o corante possui boa estabilidade à radiação UV, onde o mesmo sofreu pequena descoloração durante as reações realizadas em pH 4 (6%), pH 7 (4%) e pH 10 (4%).

Os gráficos das Figuras 9A e 9C mostraram que as eficiências fotocatalíticas aumentam com a massa de fotocatalisador e potência da radiação em todos os valores de pH estudados. A linearidade dos resultados obtidos sugere uma cinética de pseudo-ordem zero para as reações fotocatalíticas realizadas. Desta forma, a constante de velocidade de descoloração do corante PR (k) foi obtida a partir do coeficiente angular da reta após linearização.

Os valores de k e porcentagem de descoloração obtidos nas reações estudadas são apresentados nas Figuras 9B, 9D e 9F. Observa-se que em pH 4, as constantes de velocidade de reação nas condições 120 mg PAE (15 watts) e 20 mg PAE (51 watts) foram bem próximas, $2,24 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e $2,33 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectivamente, assim como as respostas de descoloração, que apresentaram valores iguais a 33% e 35%, respectivamente. Resultado similar foi observado para as reações realizadas em pH 10, nessas mesmas condições, os valores de k e de descoloração obtidos foram $2,9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e $3,2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, e 43% e 47%, respectivamente. Estes resultados mostram que as reações realizadas com 120 mg de PAE e lâmpada com potência de 15 watts, os fótons emitidos não foram suficientes para ativar todos os sítios ativos presentes no PAE. Por outro lado, as reações realizadas com 20 mg de PAE e 51 watts de potência, não haviam sítios ativos (partículas do fotocatalisador) suficiente para absorver todos ou a maioria dos fótons emitidos pela fonte de radiação. Desta forma, pode-se inferir que estes dois fatores, possuem uma dependência muito forte e precisam ser otimizados para se ter resultados eficientes com melhor aproveitamento de catalisador e radiação.

De forma geral, quando se compara a eficiência das reações realizadas em pH 4 e 10, nota-se que aquelas realizadas em meio alcalino apresentaram melhores resultados. Porém as reações realizadas com 120 mg de PAE e 51 watts de potência, apresentam resultados similares (pH 4 e 10) e maiores eficiências que as demais. Sendo assim, pode-se sugerir que para a maior massa de PAE (120 mg) e potência de radiação UV (51 watts) utilizados, o valor de pH não apresentou diferença significativa na eficiência destas reações. Portanto, as demais

reações foram realizadas utilizando 120 mg de PAE, radiação UV de 51 watts e pH natural da solução de PR (pH~7), uma vez que este fator apresenta pouca influência na eficiência fotocatalítica quando estas condições são utilizadas.

É importante ressaltar que após as reações fotocatalíticas, os teores de Zn, Mg, Fe, Mn e Pb presentes no sobrenadante foram quantificados por espectrofotometria de absorção atômica por chama. Os resultados obtidos mostraram que não houve lixiviação significativa destes metais para a solução e os valores encontrados estão abaixo do limite estabelecido pela Resolução CONAMA n° 430/2011.

Reuso do catalisador e efeito de matriz

Com o objetivo de avaliar a estabilidade fotocatalítica do PAE foram realizadas dez reações utilizando a mesma amostra (Figura 10). Nas duas primeiras reações (Figura 10A), a descoloração da solução de PR se manteve próxima à 72% e depois tende a aumentar e se estabilizar com eficiência próxima a 95% após a sétima reação. A menor eficiência fotocatalítica observada nas duas primeiras reações pode estar relacionada com a presença de matéria orgânica na superfície do PAE, conforme observado nos resultados de FTIR e TG. A matéria orgânica presente no PAE pode provocar reações paralelas (competição) com os radicais gerados durante a fotocatalise e diminuir a eficiência na descoloração do corante presente na solução. Após o segundo ciclo, a eficiência aumenta certamente porque a matéria orgânica presente no PAE possivelmente foi mineralizada pelas reações anteriores. Estes resultados mostram que o resíduo, PAE, possui alta estabilidade e não apresenta perda de eficiência (até 40 horas de reação) nas reações para degradação do corante PR. Sua eficiência e tempo de vida neste tipo de reação são melhores do que catalisadores comerciais e sintéticos, conforme relatado em outros trabalhos científicos (Diniz, et al., 2018; Ali et al., 2013).

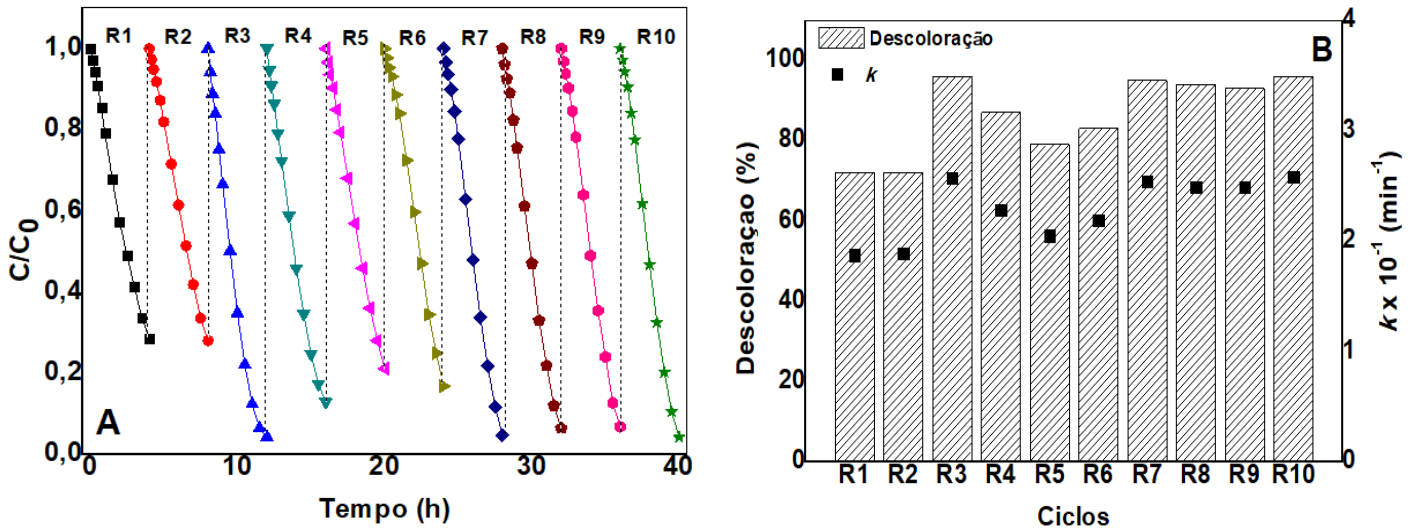


Figura 10: (A) Reuso do PAE em dez reações consecutivas (120 mg de PAE, radiação de 51 watts, pH natural da solução, $[\text{PR}] 40 \text{ mg L}^{-1}$) e (B) porcentagem de descoloração e constantes de velocidade de descoloração do PR.

Para investigar a eficiência fotocatalítica do PAE em diferentes matrizes de água, foi realizado um ensaio com água de rio nas mesmas condições que em água destilada. O resultado obtido mostrou que a eficiência fotocatalítica do PAE para descolorir a solução de PR preparada com água de rio foi de 64% durante 150 minutos de reação. Este valor foi pouco menor do que aquele obtido na reação realizada com solução preparada com água destilada (72%). Esta diferença está relacionada com as características físicas e químicas das duas matrizes utilizadas, onde a água de rio apresenta maior turbidez, concentração de sólidos solúveis e condutividade (Tabela 3). Estes por sua vez, mostraram que a água de rio possui maior quantidade de partículas em suspensão, o que reduz a penetração da radiação na solução e maior concentração de espécies químicas dissolvidas.

Tabela 3: Características das matrizes de água utilizadas.

Parâmetros	Água de rio	Água destilada
pH	7,4	8,0
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	25	25
Turbidez (NTU)	2,84	0,10
Sólidos solúveis (PPM)	115	0
Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	128	2,6
O_2 dissolvido (mg L^{-1})	8,1	8,1

Como já foi relatado, a composição química do PAE pode variar de uma siderúrgica para outra, dependendo da sucata utilizada e das condições do processo de fabricação do aço. Portanto, os resultados obtidos neste trabalho podem qualificar o PAE analisado com características únicas, e enfatizar que esse resíduo não deve ser generalizado.

Na Tabela 4 está apresentado alguns trabalhos da literatura que utilizaram os resíduos de aciaria elétrica e ZnO em processos oxidativos avançados (POA).

Tabela 4: Trabalhos semelhantes ao desenvolvido neste artigo encontrados na literatura.

Catalisador	Contaminante	POA	Massa catalisador	pH do meio	Tempo de reação	Eficiência fotocatalítica	Referência
PAE	Preto Remazol (40 mg L ⁻¹)	Fotocatálise Hg/ 51W	120 mg	4 e 10	150 min	81% e 84%	Este trabalho
PAE	Rodamina B (1 mg L ⁻¹)	Fotocatálise Hg/ 300W	150 mg	pH natural 7,5	140 min	70%	Sapiña et al., 2014
PAE	Pentaclorofenol (100 mg L ⁻¹)	Reação tipo Fenton	125 mg	2	1440 min	50%	Mecozzi et al., 2006
PAE	Azul de metileno (AM - 50 mg L ⁻¹) e Índigo carmine (IC -50 mg L ⁻¹)	Reação tipo Fenton	30 mg	-	360 min (AM) 205 min (IC)	26% AM 82% IC	Diniz, et al., 2018
PAE@TiO ₂	Águas residuais de siderurgia	Fotocatálise Hg/ 9 W	500 mg	3	90 min	96%	Salamat et al., 2017
Poeira de alto forno	Vermelho reativo 195 (100 mg L ⁻¹)	Foto-Fenton-Hg/ 80W	1000 mg	3	14 min	99%	Amorim et al., 2013
Escória de forno de arco elétrico	Laranja de metila (20 mg L ⁻¹)	Reação tipo Fenton	50 mg	2	30 min	99%	Ali et al., 2013
Escória de forno de arco elétrico ativada	Azul de metileno (50 mg L ⁻¹)	Foto-Fenton-fluorescente 8W	200 mg	3	210 min	94%	Nasuha et al., 2017
ZnO/óxido de grafeno/sílica	Azul de metileno (20 mg L ⁻¹)	Fotocatálise – Radiação solar	10 mg	-	60 min	90%	Chauhan et al., 2019
ZnO sintetizado	Azul de metileno (20 mg L ⁻¹)	Fotocatálise – Radiação solar	10 mg	-	60 min	66%	Chauhan et al., 2019

Devido às dificuldades de se encontrar na literatura cinética, trabalhos com PAE aplicado em fotocatalise, a Tabela 4 também apresenta dados de estudos com PAE modificado e catalisadores com composição similar aplicados em reações fotocatalíticas ou Fenton. Ao se fazer uma comparação direta, percebe-se que o PAE estudado neste trabalho apresenta eficiência similar a de outros catalisadores. Portanto, infere-se que este resíduo possui valor tecnológico, pois apresentou excelentes resultados para degradação do PR e demonstra alto potencial para aplicação em reações fotocatalíticas no tratamento de efluentes industriais contaminados com matéria orgânica.

4. Conclusão

Os resultados deste trabalho mostraram que o resíduo, pó de aciaria elétrica (PAE) contém alto teor de ZnO e MgO, área superficial específica baixa ($2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e *bandgap* de 3,26 eV. Os resultados das reações fotocatalíticas para descoloração do corante têxtil preto remazol (PR), mostraram que a variação da massa de PAE e da potência da radiação UV, possuem maior influência na eficiência das reações do que o pH. Sendo assim, obteve-se como melhor condição experimental para a degradação do PR (84% de descoloração) reações realizadas com 120 mg de PAE, radiação UV de 51 watts e pH da solução entre 4 e 10. Nestas condições o PAE não apresentou perdas de eficiência até 10 ciclos de reação (40 horas). Sendo assim, pode-se dizer que o PAE possui potencial tecnológico para aplicação em processos fotocatalíticos.

5. Referências bibliográficas

ANBT NBR 10.004/2004, Associação Brasileira de Normas Técnicas. Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 77 p., 2004.

Ali, M. E. M., Gad-Allah, T. A., Badawy, M. I., 2013. Heterogeneous Fenton process using steel industry wastes for methyl orange degradation. *Appl. Water Sci.* 3, 263–270.

Amorim, C. C., Leão, M. M. D., Moreira, R. F. P. M., Fabris, J. D., Henriques, A. B., 2013. Performance of blast furnace waste for azo dye degradation through photo-Fenton-like processes. *Chemical Engineering Journal.* 224, 59–66.

Atla, S. B., Lin, W., Chien, T., Tseng, M., Shu, J., Chen, C., Chen, C., 2018. Fabrication of Fe₃O₄/ZnO magnetite core shell and its application in photocatalysis using sunlight. *Materials Chemistry and Physics.* 216, 380–386.

Buitrago, L. J. H., Prada, I. D., Amaral-Labat, G., Neto, F. B., Lenz, G. F. B., 2018. Microstructural, thermochemistry and mechanical evaluation of self-reducing pellets using electric arc furnace (EAF) dust containing zinc for Waelz process. *Revista Matéria*. 23, 1-13.

Chauhan, P. S., Kant, R., Rai, A., Gupta, A., Bhattacharya, S. Facile synthesis of ZnO/GO nanoflowers over Si substrate for improved photocatalytic decolorization of MB dye and industrial wastewater under solar irradiation, 2019. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 89, 6-17.

Diniz, C. V., Fonseca, M. E., Binatti, I., Ardisson, J. D., Lorençon, E., Mambrini, R. V., 2018. Magnetic catalysts based on electric arc furnace dust used to remove pollutants. *Res Chem Intermed*. 44, 4339–4351.

Dsikowitzky, L., Schwarzbauer, J., 2014. Industrial organic contaminants: identification, toxicity and fate in the environment. *Environ Chem Lett*. 12, 371–386.

El-Azim, H. A., Seleman, M. M. E., Saad, E. M., 2019. Applicability of water-spray electric arc furnace steel slag for removal of Cd and Mn ions from aqueous solutions and industrial wastewaters. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 7, 1-12.

Ghaly, A. E., Ananthashankar, R., Alhattab, M., Ramakrishnan, V. V., 2014. Production, characterization and treatment of textile effluents: A critical review. *J. Chem Eng Process Technol*. 5, 1-18.

Jiang, Y., Ling, T., Shi, C., Pan, S., 2018. Characteristics of steel slags and their use in cement and concrete – A review. *Resources, Conservation & Recycling*. 136, 187-197.

Lam, S., Sin, J., Abdullah, A. Z., Mohamed, A. R., 2012. Degradation of wastewaters containing organic dyes photocatalysed by zinc oxide: a review. *Desalination and Water Treatment*. 41, 131-169.

Lanzerstorfer, C., 2018. Electric arc furnace (EAF) dust: Application of air classification for improved zinc enrichment in in-plant recycling. *Journal of Cleaner Production*. 174, 1-6.

Lee, K. M., Lai, C. W., Ngai, K. S., Juan, J. C., 2016. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. *Water Research*. 88, 428-448.

Lin, X., Peng, Z., Yan, J., Li, Z., Hwang, J., Zhang, Y., Li, G., Jiang, T., 2017. Pyrometallurgical recycling of electric arc furnace dust. *Journal of Cleaner Production*. 149, 1079-1100.

Lozano-Lunar, A., Silva, P. R., Brito, J., Fernández, J. M., Jiménez, R., 2019. Safe use of electric arc furnace dust as secondary raw material in self-compacting mortars production. *Journal of Cleaner Production*. 211, 1375-1388.

Magalhães, M. S., Faleschini, F., Pellegrino, C., Brunelli, K., 2019. Influence of alkali addition on the setting and mechanical behavior of cement pastes and mortars with electric arc furnace dust. *Construction and Building Materials*. 214, 413-419.

Mecozzi, R., Palma, L. Di., Pilone, D., Cerboni, L., 2006. Use of EAF dust as heterogeneous catalyst in Fenton oxidation of PCP contaminated wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*. 137, 886-892.

Morcali, M. H., Yucel, O., Aydin, A., Derin, B., 2012. Carbothermic reduction of electric arc furnace dust and calcination of Waelz oxide by semi-pilot scale rotary furnace. *J. Min. Metall. Sect. B-Metall.* 48, 17-184.

Nasuha, N., Ismail, S., Hameed, B. H., 2017. Activated electric arc furnace slag as an effective and reusable Fenton-like catalyst for the photodegradation of methylene blue and acid blue 29. *J. Envir. Management*. 196, 323-329.

Nunes, C.A., Freitas, M.P., Pinheiro, A.C.M., Bastos, S. C., 2012. Chemoface: a novel free user-friendly interface for chemometrics. *J. Braz. Chem. Soc.* 23, nº11, 2003-2010.

Omran, M., Fabritius, T., Heikkinen, E., 2019. Selective Zinc Removal from Electric Arc Furnace (EAF) Dust by Using Microwave Heating. *Journal of Sustainable Metallurgy*. 5, 331-340.

Paula, L. N., Giusto, L. A. R., Ardisson, J. D., Magalhaes, F., 2015. Efficient reduction of nitrobenzene into aniline using Fe-rich waste from electric furnace dust. *Environ Chem Lett*. 13, 347-351.

Paula, L. N., Giusto, L. A. R., Filho, R. C. R., Castilho, L. R., Magalhães, F., 2013. Modificação e caracterização do resíduo pó de aciaria elétrica (PAE) para aplicação em reações de redução de Cromo (VI). *Quím. Nova*. 36, 1332-1337.

Pereira, L. O., Moura, S. G., Coelho, G. C. M., Oliveira, L. C. A., Almeida, E. T., Magalhães, F., 2019. Magnetic photocatalysts from industrial residues and TiO₂ for the degradation of organic contaminants. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 7, 102826.

RESOLUÇÃO CONAMA N° 430, de 13 de maio de 2011. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: 20 de Janeiro de 2020.

Rodríguez-Chueca, J., Ferreira, L. C., Fernandes, J. R., Tavares, P. B., Lucas, M. S., Peres, J. A., 2015. Photocatalytic discolouration of Reactive Black 5 by UV-A LEDs and solar radiation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 3, 2948-2956.

Salamat, S., Younesi, H., Bahramifar, N., 2017. Synthesis of magnetic core-shell Fe₃O₄@TiO₂ nanoparticles from electric arc furnace dust for photocatalytic degradation of steel mill wastewater. *RSC Adv*. 7, 19391-19405.

Sapiña, M., Jimenez-Relique, E., Castellone, M., 2014. Turning waste into valuable resource: potential of electric arc furnace dust as photocatalytic material. *Environ Sci Pollut Res*. 21, 12091-12098.

Tauc, J., 1970. Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors. *Mat. Res. Bull.* 5, 721-729.

Wang, J., Zhuan, R., 2019. Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview. *Science of the Total Environment*. 701, 135023.

Varma, S., Dasha, P., Manna, A., Mishrac, N. C., 2020. Synthesis and characterization of aligned ZnO nanorods for visible light Photocatalysis. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 107, 38-46.

Zhang, M., Li, J., Zeng, Q., Mou, Q., 2019. An experimental study on the reduction behavior of dust generated from electric arc furnace. *Appl. Sci.* 9, 3604.