



STÉFANY GONÇALVES DE MOURA

**APLICAÇÃO DO PÓ DE ACIARIA ELÉTRICA EM REAÇÕES
DE DESCONTAMINAÇÃO AMBIENTAL E NA
AGRICULTURA**

**LAVRAS – MG
2023**

STÉFANY GONÇALVES DE MOURA

**APLICAÇÃO DO PÓ DE ACIARIA ELÉTRICA EM REAÇÕES DE
DESCONTAMINAÇÃO AMBIENTAL E NA AGRICULTURA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte da exigência do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química/Bioquímica, para obtenção do título de Doutora.

Prof. Dr. Fabiano Magalhães
Orientador

**LAVRAS – MG
2023**

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

Moura, Stéfany Gonçalves de.

Aplicação do pó de aciaria elétrica em reações de
descontaminação ambiental e na agricultura / Stéfany Gonçalves de
Moura. - 2023.

103 p.: il.

Orientador(a): Fabiano Magalhães.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2023.

Bibliografia.

1. Preto Reativo 5. 2. Cromo Hexavalente. 3. Micronutriente. I.
Magalhães, Fabiano. II. Título.

O conteúdo desta obra é de responsabilidade do(a) autor(a) e de seu orientador(a).

STÉFANY GONÇALVES DE MOURA

**APLICAÇÃO DO PÓ DE ACIARIA ELÉTRICA EM REAÇÕES DE
DESCONTAMINAÇÃO AMBIENTAL E NA AGRICULTURA**

**APPLICATION OF ELECTRIC ARC FURNACE DUST IN ENVIRONMENTAL
DECONTAMINATION REACTIONS AND IN AGRICULTURE**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte da exigência do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química/Bioquímica, para obtenção do título de Doutora.

APROVADA em 17 de março de 2023.

Dra. Juliana Cristina Tristão (UFV)
Dra. Natalia Maira Braga Oliveira (UFLA)
Dra. Maria Lucia Bianchi (UFLA)
Dr. Jonas Leal Neto (UFLA)
Dr. Fabiano Magalhães (UFLA)

Prof. Dr. Fabiano Magalhães
Orientador

**LAVRAS – MG
2023**

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, por ser essencial em minha vida, ao meu pai José Augusto e a minha mãe Elena, que não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, pois sem Ele nada disso seria possível. Agradeço pelas oportunidades e pelas pessoas que caminham junto de mim, algumas delas me ajudam, outras me incentivam e encorajam e outras delas me desafiam, mas sempre de algum modo me ensinam alguma coisa.

Agradeço aos meus pais Elena e José, e todas as pessoas que estão sempre presentes em minha vida, principalmente a Gabrielle e o Rainer. Obrigada pelo amor, carinho, cuidado, compreensão, paciência, incentivo e por comentarem e revisarem as diferentes etapas do processo. Reconheço a importância que cada um de vocês neste período da minha vida. E eu quero que saibam que podem sempre contar comigo.

Sou grata também aos meus colegas da jornada acadêmica que muito me ajudaram. Ao Pedro, Gabrielle, Shirley, Adnéia, Evanise, Aline e Andrés, a eles o meu muito obrigada, por todo apoio e conhecimento compartilhado.

Gratidão ao meu orientador, Fabiano Magalhães, que esteve presente em grande parte da minha formação. Obrigada por aceitar a caminhar comigo por diversas áreas, pelo apoio e pelas contribuições. Aos professores Larissa, do Departamento de Biologia, e ao Leônidas, do Departamento de Ciências do Solo, que me ajudaram compartilhando seus conhecimentos, dispondo tempo e recursos para o enriquecimento desse trabalho

Também agradeço a minha tão querida universidade que me proporcionou muitos conhecimentos e me trouxe pessoas muito queridas, além de permitir e auxiliar na execução do presente trabalho. Obrigada as instituições de fomento, principalmente a CAPES, pela bolsa investida, e as universidades parceiras.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“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

RESUMO

No presente trabalho, o resíduo da siderurgia, pó de aciaria elétrica (PAE), rico em óxido de zinco (46,0%) foi utilizado como fotocatalisador em reações de degradação de contaminantes orgânicos e inorgânicos em efluentes aquosos e também foi aplicado como fertilizante no cultivo de feijão carioca. Para avaliar a eficiência do resíduo como fotocatalisador diferentes classes de contaminantes orgânicos foram utilizadas, entre elas o corante Preto Reativo 5 (PR5), o fármaco Oxitetraciclina (OTC) e o herbicida Atrazina (ATZ). Além do PAE puro, outros materiais foram utilizados como fotocatalisadores. O PAE também teve sua superfície modificada com diferentes teores de prata metálica (0,25; 0,5; 1,0; e 2,0 % Ag/PAE), para obtenção de materiais mais eficientes. O PAE e os materiais modificados com prata foram caracterizados por fluorescência de raios X, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva. Essas técnicas confirmaram o teor de zinco do resíduo e o de prata fotodepositada nos materiais (valores próximos aos calculados). Os resultados de degradação mostraram que quanto maior o teor de prata, maior a eficiência fotocatalítica. Uma vez que, na degradação do PR5, o material 2,0 Ag/PAE apresentou constante cinética três vezes maior quando comparado ao PAE. O PAE também foi utilizado na redução de Cr(VI) a Cr(III). Para isso, diferentes parâmetros foram avaliados, como: a presença de agente de sacrifício (ácido fórmico (AF) e ácido malônico (AM)), o pH do meio reacional (2; 4; 6 e 8), massa de fotocatalisador (0,05; 0,1; 0,2 e 0,4 g) e concentração inicial de Cr(VI) (5; 10 e 20 ppm). As reações de redução do metal mostraram que as melhores condições são na presença do agente de sacrifício AM, em pH 2, com 0,2 g de PAE e na concentração de 5 ppm, reduzindo 100% do Cr(VI) em aproximadamente 130 min de reação, com radiação UVC em 51 W. O PAE também foi aplicado como fertilizante no plantio de feijão carioca. Ele foi submetido a uma rota de extração de zinco, da qual obteve-se diferentes frações ricas nesse micronutriente. Essas foram aplicadas como tratamento no solo e demonstraram potencial como fertilizante a base de Zn. As aplicações das frações com maior disponibilidade de zinco, apresentaram resultados próximos aos obtidos com fertilizantes comerciais. Assim, com os resultados obtidos nas diferentes aplicações do PAE, observa-se que a reciclagem e utilização para processos de descontaminação ambiental (fotocatalisador) e no solo (fertilizante), traz vantagens, uma vez que proporcionam um destino nobre a um resíduo.

Palavras-chave: Preto Reativo 5. Oxitetraciclina. Atrazina. Cromo Hexavalente. Micronutriente. Feijão Comum.

ABSTRACT

In the present work, the waste from the steel industry, electric arc furnace dust (EAFD), rich in zinc oxide (46.0%) was used as a photocatalyst in degradation reactions of organic and inorganic contaminants and was also applied as a fertilizer in the cultivation of common beans. To evaluate the efficiency of the waste as a photocatalyst, different classes of organic contaminants were used, including the dye Reactive Black 5 (RB5), the drug Oxytetracycline (OTC) and the herbicide Atrazine (ATZ). Besides pure EAFD, other materials were used as photocatalysts. The EAFD also had its surface modified with different metallic silver contents (0.25; 0.5; 1.0; and 2.0% Ag/EAFD), to obtain more efficient materials. EAFD and silver-modified materials were characterized by X-ray fluorescence, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy. These techniques confirmed the zinc content of the residue and the photodeposited silver in the materials (values close to those calculated). The results showed that the higher the silver content, the greater the photocatalytic efficiency. Since, in the degradation of RB5, the 2.0 Ag/EAFD material showed three times higher kinetic constant than when compared to EAFD. EAFD was also used in the reduction of Cr(VI) to Cr(III). For this, different parameters were evaluated, such as: the presence of sacrifice agent (formic acid (FA) and malonic acid (MA)), the pH of the reaction medium (2; 4; 6 and 8), mass of photocatalyst (0.05; 0.1; 0.2 and 0.4 g) and initial concentration of Cr(VI) (5; 10 and 20 ppm). Metal reduction reactions showed that the best conditions are in the presence of the MA sacrifice agent, at pH 2, with 0.2 g EAFD and at a concentration of 5 ppm, reducing 100% Cr(VI) at approximately 130 min of reaction, with UVC radiation at 51 W. EAFD was also applied as fertilizer in the planting of common beans. It was submitted to a zinc extraction route, from which different fractions rich in this micronutrient were obtained. These were applied as a soil treatment and expressed potential as a Zn-based fertilizer. The application of PPT 5 and PPT 5C fractions presented results close to those obtained with commercial fertilizers. Thus, with the results obtained in the different applications of EAFD, it is observed that its recycling and use in environmental decontamination processes (photocatalyst) and in the soil (fertilizer), brings advantages since it provided a noble destination for a waste.

Keywords: Reactive Black 5. Oxytetracycline. Atrazine. Hexavalent Chromium. Micronutrient. Common Beans.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	10
2.	REFERENCIAL TEÓRICO	11
2.1.	Pó de Aciaria Elétrica (PAE).....	11
2.2.	Resíduo Industrial como Matéria Prima	15
2.3.	Processos Oxidativos Avançados (POAs).....	16
2.3.1.	Efeitos de Interferentes na Matriz do Efluente	17
2.3.2.	Matéria Orgânica Dissolvida (MOD)	18
2.3.3.	Íons Inorgânicos	18
2.4.	POAs Fotoquímicos.....	20
2.4.1.	Fotólise	21
2.4.2.	Fotocatálise	22
2.4.2.1.	Redução Fotocatalítica de Metais.....	26
2.4.2.2.	Fotocatalisador ZnO	27
2.4.2.3.	Fotodeposição da prata em semicondutores	29
2.5.	Contaminantes Orgânicos e Inorgânicos	30
2.5.1.	Corantes Têxteis	31
2.5.2.	Fármacos.....	33
2.5.3.	Defensivos Agrícolas.....	33
2.5.4.	Metais tóxicos.....	34
2.6.	Aplicação do PAE como fertilizante	35
	REFERÊNCIAS.....	37
	SEGUNDA PARTE	43
	ARTIGO I	43
	ARTIGO II.....	71
	ARTIGO III	88
	ANEXOS	108

1. INTRODUÇÃO

O rápido crescimento populacional e o progresso contínuo das indústrias e das tecnologias, provocam um aumento na economia mundial. Apesar da contribuição imensurável que o avanço industrial traz globalmente, as indústrias apresentam uma alta produção de resíduos sólidos e efluentes que causam efeitos agressivos ao ambiente (AHMAD, GHATAK, AHUJA, 2020, GODIYA, RUOTOLO, CAI, 2020).

A reutilização de resíduos como matéria-prima em diferentes processos seria a base da sustentabilidade. Isso porque esses resíduos podem ser usados na produção de novos materiais, produzidos com menor impacto ambiental, racionalizando matéria-prima, água e energia (MUSTAFA, HAYDER, JAGABA, 2021). Dentro desse cenário, um dos resíduos da siderurgia, proveniente do refino do aço, é o pó de aciaria elétrica (PAE). Ele é um resíduo complexo, pois sua composição química e mineral é bastante variável, o que possibilita inúmeras aplicações (NASUHA, ISMAIL, HAMEED, 2016, SALAMAT, YOUNESI, BAHRAMIFAR, 2017).

Esses resíduos podem ser ricos em ZnO, considerado um dos principais semicondutores aplicados em processos fotocatalíticos além de um importante micronutriente que deve estar presente no solo.

A fotocatalise surge como uma alternativa para aplicar esse resíduo da siderurgia em processos de degradação de contaminantes orgânicos e inorgânicos presentes em efluentes industriais, dado o alto teor de zinco. Essa corresponde a um dos muitos processos oxidativos avançados (POA) disponível para tratamento de efluentes (BRAME et al., 2015). Além disso, a utilização do PAE na agricultura, também é uma alternativa para aplicação do resíduo como matéria-prima. Uma vez, que esse pode fornecer nutrientes necessários como fertilizantes do solo (HOSSEINI et al., 2016).

Reaproveitar o resíduo da siderurgia, PAE, em reações de fotocatalise e como fertilizante de solo é uma maneira sustentável e econômica de inseri-lo em novo processo produtivo e agregar valor ao resíduo, o que se enquadra na economia circular.

Neste trabalho, a atividade fotocatalítica do PAE foi avaliada na degradação do corante modelo preto reativo 5 (PR5), do fármaco oxitetraciclina (OTC), do herbicida atrazina (ATZ) e na redução do cromo hexavalente. Além disso, foi avaliada a aplicação como fertilizante a base de zinco.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Pó de Aciaria Elétrica (PAE)

O Pó de Aciaria Elétrica (PAE) é um resíduo proveniente da indústria siderúrgica, derivado do processo de refino do aço. Para cada tonelada de aço bruto produzido, são gerados aproximadamente de 15 a 25 Kg desse resíduo, correspondendo a cerca de 1,5 – 2,5 % em massa da produção da fábrica, o que pode ser uma quantidade significativa, dependendo do tamanho da indústria (SAYADI, HESAMI, 2017).

A composição exata do PAE depende da qualidade e quantidade de sucata e de outros materiais de entrada no processo de obtenção do aço. Em princípio, o pó de aciaria elétrica consistiria em óxidos de ferro. No entanto, tendo em vista a presença de diferentes tipos de sucata, contendo vários elementos em sua constituição, sua composição se torna bastante complexa. Os mecanismos de formação do resíduo também interferem na especiação do PAE. Segundo Buzin e colaboradores (2017), a composição do pó pode variar de acordo com o calor do maquinário e na mesma siderúrgica essa composição pode variar de produção para produção (BUZIN et al., 2017).

O PAE é constituído principalmente por óxidos de metais, como o zinco, ferro, chumbo, cromo, cádmio, entre outros. O teor de metais tóxicos pode atingir até 25 % em massa, o que classifica o resíduo como perigoso, de acordo com a Agência de Proteção Ambiental. Além do nível de concentração, relativamente alto, de metais tóxicos, o PAE é um pó extremamente fino e de difícil manuseio o que também corrobora com a periculosidade desse resíduo (AL-HARAHSEH et al., 2019, LOZANO-LUNAR, 2019).

Posto que o PAE é classificado como um resíduo tóxico, perigoso e contaminante, ele é denominado como Resíduo Classe I. Essa classe é destinada a resíduos que apresentam periculosidade devido à presença de alguma das seguintes características: como inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade, segundo a NBR 10004 (ABNT, 2004).

O resíduo de pó de aciaria elétrica pode ser obtido em duas formas, na forma de pó seco e na forma de lodo (AL-HARAHSEH et al., 2019). Há diferentes destinos possíveis para o PAE entre eles o retorno do resíduo ao processo de produção do aço, disposição em aterros de resíduos industriais e a reciclagem e ou incorporação do PAE em outros processos (ALCARAZ et al., 2019).

O retorno do resíduo ao processo de produção do aço não é uma alternativa viável, pois o alto teor de zinco presente na composição do PAE, alteraria o processo de refino do aço (AL-

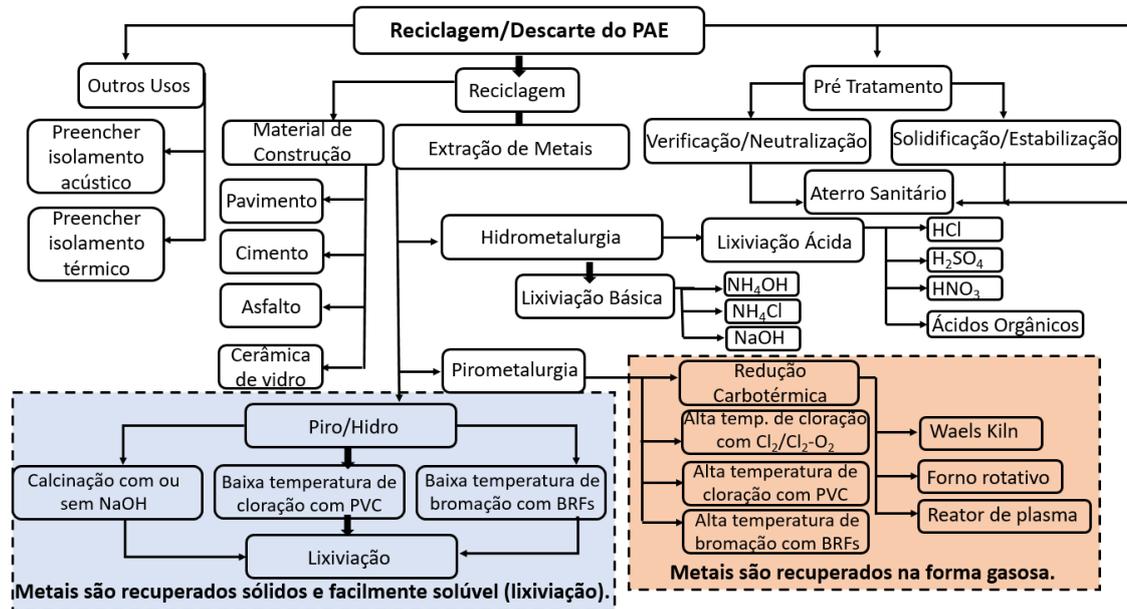
HARAHSEH et al., 2019). Portanto, para que este resíduo possa retornar ao processo, seria necessário que o PAE passasse por tratamentos que apresentam inúmeras limitações e dificuldades operacionais, exigindo investimentos e altos níveis de controle de processos para sua implementação (BUZIN et al., 2017).

Já o descarte do PAE em aterros sanitários não é uma solução ambientalmente correta e nem sequer economicamente satisfatória (LIN et al., 2017). No entanto, considerando essa alternativa, devido à natureza perigosa desse resíduo, o PAE deve ser destinado a aterros especiais e mais seguros. No entanto, os custos para dispor esse tipo de resíduo em aterros sanitários tiveram um acréscimo significativo nos últimos anos, devido ao aumento das exigências ambientais e da logística desses aterros (BUZIN et al., 2017). O envio desse resíduo ao aterro industrial também resulta no desperdício de elementos valiosos, como o zinco e o ferro (LIN et al., 2017).

A presença do zinco é a principal razão para a reciclagem do PAE, portanto a quantidade desse metal, em cada um dos processos, tem uma influência importante na viabilidade econômica (BUZIN et al., 2017). O PAE pode apresentar de 2 a 46 % em massa de zinco, em forma de óxido (ZnO) e em forma de ferrita ($ZnFe_2O_4$), esta porcentagem chama a atenção na questão custo benefício para a recuperação do zinco (AL-HARAHSEH et al., 2019). O alto teor de zinco pode ser justificado pelas sucatas galvanizadas adicionadas no início do processo (BUZIN et al., 2017).

A Figura 1 demonstra resumidamente algumas opções de descarte e ou reciclagem do PAE.

Figura 1 – Opções de descarte e reciclagem do PAE.



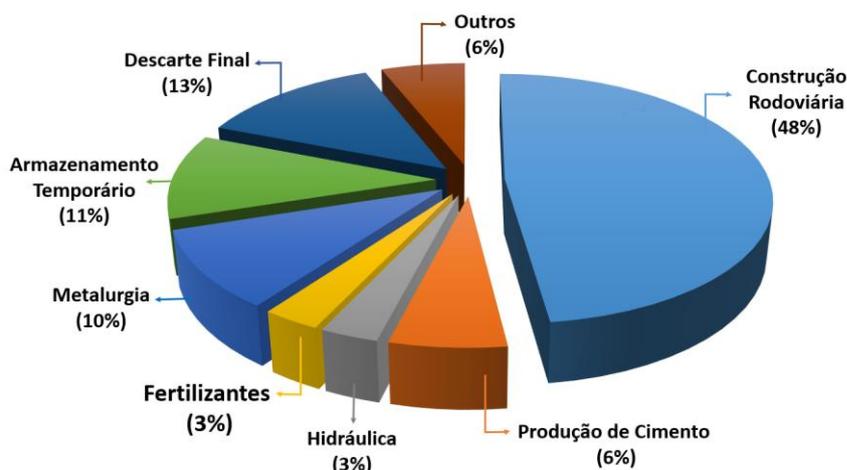
Fonte: AL-HARAHSEH et al., 2019.

Uma vez que a reciclagem do PAE, em sua maioria, tem o objetivo de recuperar o zinco, vale ressaltar que as principais formas de extração do zinco do resíduo consistem em técnicas hidrometalúrgicas e pirometalúrgicas (AL-HARAHSEH et al., 2019), como mostra a Figura 1. Segundo Buzin et al., (2017) e Salamat, Younesi e Bahramifar (2017), a reciclagem de metais em resíduos siderúrgicos é extremamente cara e ineficiente. Pesquisadores dos EUA relataram que nos últimos 25 anos, a maioria dos novos processos não tiveram êxito, deixando tecnologias confiáveis, como o processo de Waelz Kiln (um processo pirometalúrgico), em situação de questionamento. Isso se deve a vários fatores que exercem influência significativa nos processos de recuperação de metais, entre os quais estão as características físicas, composição química e mineral desses resíduos (BUZIN et al., 2017).

Contudo, há outras aplicações que podem contribuir para a reciclagem do resíduo de pó de aciaria elétrica. O PAE também pode ser reciclado como componente em elementos de construção civil, como por exemplo incorporados em misturas asfálticas e para preenchimento de isolamentos acústicos e térmicos, como mostra a Figura 1 (AL-HARAHSEH et al., 2019).

A Figura 2 apresenta alguns dados de aplicações para o reaproveitamento do PAE.

Figura 2 – Dados de aplicação do pó de aciaria elétrica.



Fonte: HOSSEINI et al., 2016.

Assim como Al-Harabsheh et al. (2019), Hosseini et al. (2016) também destacam o reaproveitamento de resíduos provenientes da indústria siderúrgica na construção civil. Segundo esses autores, o uso do PAE como aglutinante em materiais de construção pode melhorar a qualidade desses materiais e ainda dar um destino econômico e ambientalmente adequado para esses resíduos.

De acordo com Hosseini et al. (2016), o PAE pode ser usado na agricultura trazendo vantagens econômicas e ecológicas. O uso desse resíduo como matéria prima para fertilizantes pode ser uma fonte de controle do ácido fosfórico para as plantas e para o solo. Além de que o ferro, zinco e os minerais presentes nesses resíduos podem favorecer a nutrição das plantas e a qualidade do solo. No entanto, é incontestável a importância de se analisar adequadamente a quantidade de metais tóxicos existente no resíduo e possível lixiviação desses metais para o solo, o que pode acarretar sérios problemas ambientais (HOSSEINI et al., 2016).

Ademais, dentre as inúmeras aplicações do PAE, pode-se utilizar esse resíduo em Processos Oxidativos Avançados (POAs). Os POAs se apresentam como métodos alternativos de tratamento e disposição do pó de aciaria elétrica. Como os subprodutos das indústrias siderúrgicas são ricos em zinco e em ferro, esse resíduo pode ser promissor em reações que são capazes de gerar radicais e degradar contaminantes orgânicos e inorgânicos, como a fotocatalise e reação Fenton (NASUHA, ISMAIL, HAMEED, 2016 e SALAMAT, YOUNESI, BAHRAMIFAR, 2017).

Nesse sentido, a utilização do PAE em reações de fotodegradação do corante modelo preto reativo 5, do fármaco oxitetraciclina, do herbicida atrazina e do cromo hexavalente serão abordadas nesse trabalho. Considerando, que o ZnO apresenta algumas limitações, como rápida

recombinação do par e^-/h^+ (o que desativa o fotocatalisador), será adicionado ao PAE diferentes teores de prata, visando contornar esse efeito negativo. Além da aplicação do PAE e frações de zinco extraídas desse resíduo no solo, como corretivo de solo na agricultura. O objetivo é obter materiais com alta eficiência e agregar valor ao resíduo.

2.2. Resíduo Industrial como Matéria Prima

Uma série de estudos têm sido abordados na literatura para reduzir o custo dos fotocatalisadores e possibilitar a reciclagem de materiais valiosos (LIU et al., 2011). Nesse contexto, o ZnO pode ser encontrado em grandes quantidades em resíduos siderúrgicos e aplicado em reações fotocatalíticas. Dado que o resíduo gerado pela siderurgia, no processo do refino do aço, conhecido como pó de aciaria elétrica (PAE), pode apresentar de 2 a 46 % em massa de zinco, em forma de óxido (ZnO) e de ferrita ($ZnFe_2O_4$) (AL-HARAHSEH et al., 2019), a utilização desse, em processos fotocatalíticos, se mostra atraente para a aplicação em reações de fotodegradação (SALAMAT, YOUNESI E BAHRAMIFAR, 2017).

De acordo com a lei nacional vigente, Lei Nº 12.305 de 02 de agosto de 2010, a qual aborda a política nacional de resíduos sólidos, os municípios e as indústrias devem gerenciar os resíduos gerados conferindo uma destinação final ambientalmente adequada. Essa destinação final inclui a reutilização, a reciclagem, a compostagem, a recuperação e o aproveitamento energético. Os rejeitos devem ser dispostos em aterros, observando normas operacionais, de modo a evitar danos ou riscos à saúde pública e à segurança e minimizar os impactos ambientais adversos (BRASIL, 2010).

Além de atender às regulamentações ambientais, as indústrias que cumprem a lei, reaproveitando os subprodutos gerados durante os processos passíveis de reciclagem, podem receber incentivos estaduais segundo a Lei Nº 14.128 do estado de Minas Gerais. Dentre os incentivos, estão créditos especiais, deduções, isenções tributárias, tarifas diferenciadas, prêmios e empréstimos destinados a entidades e organizações que promovam ações relevantes na gestão de resíduos sólidos (MINAS GERAIS, 2001).

O uso de resíduos industriais aplicados em processos ambientais, como POAs, e aplicados na agricultura, como fertilizantes, torna a indústria geradora mais sustentável e essa realidade já existe em algumas siderúrgicas. A inserção do PAE, como semiconductor, em reações fotocatalíticas tem um potencial significativo para reduzir os custos de disposição de resíduos, proteger o meio ambiente e a saúde pública e agregar valor ao resíduo da siderurgia. Enquanto que a inserção do PAE aplicado como fertilizante em solos também proporciona um

destino nobre ao resíduo e reduz a quantidade de fertilizantes sintéticos utilizados na agricultura.

2.3. Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os POAs foram definidos, em 1987, por Glaze e colaboradores, como: “Processos de tratamento de água à temperatura e à pressão ambiente que envolvem a geração de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) em quantidades suficientes para efetuar a purificação da água” (STEFAN, 2017). Esses processos foram extensivamente estudados e hoje sabe-se que outras espécies reativas de oxigênio ou radicais livres podem iniciar reações POAs, além do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), como o radical hidroperoxila ($\bullet\text{OOH}$) e o radical superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$) (KANAKARAJU, GLASS, OELGEMÖLLER, 2018). Essas espécies reativas de oxigênio consistem em átomos ou moléculas que apresentam um número ímpar de valência, ou seja, apresentam ao menos um elétron desemparelhado, o que as tornam altamente reativas e não seletivas (TIAN et al., 2020 e WEON, KIM, CHOI, 2018). Além dessas espécies representarem oxidantes fortes, elas podem ser geradas *in situ* e são fáceis de produzir. Também podem ser obtidas por diferentes processos homogêneo ou heterogêneo, irradiado ou não (KANAKARAJU, GLASS, OELGEMÖLLER, 2018).

O radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) é um dos mais importantes dos POAs, isso porque esse possui maior reatividade química, devido ao alto potencial de redução ($E^\circ = 2,7 \text{ V}$) quando comparado à outras espécies reativas de oxigênio (COLMENARES, LUKE, 2014). Esse radical pode interagir com contaminantes orgânicos e inorgânicos de maneiras distintas (Equação 1 - 3) (OPPENLÄNDER, 2007).



As principais vias de degradação de poluentes orgânicos pelo $\bullet\text{OH}$ se dá por meio de abstração de hidrogênio e adição eletrofílica (WANG J., WANG S., 2020). A abstração de hidrogênio geralmente ocorre em compostos de ligações simples, enquanto que a adição eletrofílica em moléculas que apresentam ligações insaturadas. A reação de transferência eletrônica acontece quando as outras duas reações são desfavorecidas, como é o caso envolvendo compostos halogenados e metais (STEFAN, 2017). A predominância de uma dessas reações dependerá de vários fatores, entre eles a presença e a concentração do substrato

orgânico que vai ser degradado, assim como a recalcitrância (resistência a degradação) que esse apresentar.

O radical superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$) é facilmente transformado no radical hidroperoxila ($\bullet\text{OOH}$) em soluções ácidas. Eles são considerados radicais secundários, pois possuem menor potencial de redução que o $\bullet\text{OH}$, sendo 2,4 e 1,7 V, respectivamente (COLMENARES, LUKE, 2014). No entanto, esses radicais podem ser a principal espécie reativa na degradação de compostos orgânicos, podendo induzir a degradação de compostos orgânicos por meio de uma etapa inicial de abstração de hidrogênio (WANG J., WANG S., 2020).

Em condições apropriadas, as espécies reativas de oxigênio, geradas a partir de POAs, podem oxidar contaminantes biologicamente resistentes, tóxicos e recalcitrantes (TUFAIL, PRICE, HAI, 2020). Esses radicais podem atacar uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos, fornecendo caminhos para que os contaminantes possam diminuir a toxicidade ou atingir a mineralização completa, gerando CO_2 , H_2O e íons ou ácidos inorgânicos (KANAKARAJU, GLASS, OELGEMÖLLER, 2018, SALAMAT, YOUNESI E BAHRAMIFAR, 2017).

Dependendo do modo de ativação, os POAs podem ser divididos em dois grupos principais: o não fotoquímico e o fotoquímico. Pode-se também obter uma variação de ambos os métodos, no chamado processo híbrido (TUFAIL, PRICE e HAI, 2020).

Nesse contexto, é importante avaliar o impacto que certas espécies químicas, presentes na matriz do efluente, causam em tratamentos de contaminantes por processos oxidativos avançados. Uma vez que, diante dessas questões os tratamentos podem ser otimizados, diminuindo as limitações e aumentando a aplicabilidade desses processos em larga escala.

2.3.1. Efeitos de Interferentes na Matriz do Efluente

Os mecanismos de formação de radicais *in situ* e a ação da degradação dependem do processo selecionado para o tratamento, dos parâmetros adotados, da qualidade da água e de possíveis eliminadores de radicais que podem estar presentes no efluente (BHAT, GOGATE, 2020). De modo que os diferentes interferentes que estão presentes em águas residuais podem afetar a degradação de um contaminante orgânico por POAs (TUFAIL, PRICE, HAI, 2020).

Geralmente, os efluentes são compostos por matéria orgânica dissolvida, que incluem ácidos húmicos e fúlvicos, carboidratos, proteínas e íons inorgânicos, como por exemplo, carbonatos, nitritos, sulfatos e cloretos. Essas espécies presentes em efluentes podem diminuir a eficiência do POA (RIBEIRO et al., 2019). Portanto, para essas reações, deve-se levar em conta vários mecanismos de inibição em matrizes de água complexas para otimizar os processos

e permitir que a tecnologia adotada no tratamento de efluentes seja efetiva (BRAME et al., 2015).

2.3.2. Matéria Orgânica Dissolvida (MOD)

A matéria orgânica dissolvida (MOD) presente em efluentes é formada a partir da decomposição de produtos vegetais e microbianos (LYON, CORY, WEINBERG, 2014). A MOD é uma mistura heterogênea e complexa de ácidos húmicos e outras matérias orgânicas, hidrofóbicas e hidrofílicas de estruturas variadas, diferentes massas moleculares e propriedades químicas e físicas distintas (BRAME et al., 2015, STEFAN, 2017). Essa composição variável da MOD irá depender da fonte da água residual, localização, estação do ano e condições de operação (RIBEIRO et al., 2019). Em processos oxidativos avançados, a presença da MOD pode interferir de diversas maneiras.

Quando os POAs são aplicados em efluentes, a matéria orgânica dissolvida, que não é alvo do tratamento, reage com o radical $\bullet\text{OH}$ e, portanto, a MOD age como um composto inibidor, podendo competir com o contaminante orgânico (alvo de degradação) pelas espécies radicalares, eliminando-as ou gerando radicais com menor potencial de oxidação, diminuindo a eficiência do POA (TUFAIL, PRICE, HAI, 2020).

A MOD interfere, principalmente, em processos fotoquímicos, dado que ela absorve radiação UV, limitando a fração de luz absorvida pelo H_2O_2 (no processo de fotólise ou foto-Fenton) e pelo semicondutor (em processos fotocatalíticos), o que afeta no rendimento das espécies reativas de oxigênio. Além de que, a MOD pode adsorver na superfície de catalisadores, agindo como filtro interno de fótons o que irá interferir no processo de produção de radicais e diminuir a adsorção do contaminante na superfície dos catalisadores (BRAME et al., 2015).

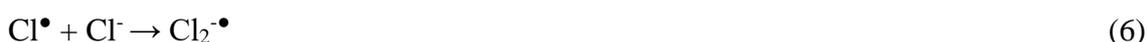
Além disso, durante a degradação da MOD por POAs ocorre a formação de subprodutos potencialmente tóxicos para o meio ambiente, como por exemplo, carbonilas de baixo peso molecular, compostos orgânicos halogenados e íons inorgânicos (IKE et al., 2019).

2.3.3. Íons Inorgânicos

Há uma grande variedade de íons inorgânicos presentes em águas residuais como, por exemplo, haletos, carbonatos (CO_3^{2-}), bicarbonatos (HCO_3^-), nitratos (NO_3^-), sulfatos (SO_4^{2-}) e íons metálicos. A presença desses íons em efluentes pode aumentar ou reduzir a eficiência em processos oxidativos avançados, principalmente, nos processos fotoquímicos (SOM, ROY, SAHA, 2020).

Os processos fotoquímicos podem ter a eficiência aumentada na presença de íons inorgânicos, pelo fato de que, os íons que podem estar presentes em águas residuais podem absorver radiação, formando novas espécies radicalares, chamadas de radicais secundários. Essas novas espécies podem auxiliar as espécies reativas de oxigênio, geradas durante o tratamento POAs, a degradar moléculas contaminantes. Por outro lado, os radicais secundários podem reagir entre si ou com os radicais oxigenados presentes no sistema e, como consequência, desativar os radicais e/ou formar espécies menos reativas, diminuindo a eficiência do processo (TUFAIL, PRICE, HAI, 2020).

Gao e colaboradores (2019) mostraram o efeito de vários íons inorgânicos (ânions e cátions) na degradação fotocatalítica do fármaco carbamazepina. Os autores relataram que o Cl^- poderia reagir com o radical hidroxila e com a vacância, h^+ (em processos fotocatalíticos), formando o radical Cl^\bullet (2,03 V) (Equação 4 e 5). Esse novo radical também poderia reagir com o íon Cl^- , formando o radical $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ (2,0 V) (Equação 6) (GAO et al., 2019). Os novos radicais formados podem apresentar reatividade relativamente alta, por outro lado podem apresentar seletividade, como é o caso do Cl^\bullet , seletivo para ácido benzoico, fenol, dentre outros (RIBEIRO et al., 2019).



Gao e sua equipe também destacam o efeito do NO_3^- , que da mesma maneira que o Cl^- pode reagir com o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) (Equação 7) e, em reações fotocatalíticas, pode reagir com as vacâncias (h^+) e com os radicais (Equação 8) (GAO et al., 2019). Também foi observado que o íon nitrato age como um filtro absorvedor de radiação, o que também limita a formação de espécies reativas (LIANG et al., 2020). O íon bicarbonato (HCO_3^-) também pode reagir com a espécie reativa (Equação 9 e 10) e acaba por eliminar o radical (GAO et al., 2019).



Além de todas as influências que os ânions destacados podem trazer aos POAs, esses também podem influenciar na formação de subprodutos tóxicos. Por exemplo, se haletos, como o cloreto e o brometo, estiverem presentes na matriz do efluente, pode-se observar a formação de subprodutos bromados e clorados, respectivamente. Sabe-se que esses compostos apresentam baixa taxa de degradabilidade e podem ser mais tóxicos que os contaminantes primários (TUFAIL, PRICE, HAI, 2020).

Os íons metálicos mais comumente encontrados no ambiente aquático e em águas residuais são o Al^{+3} , Ca^{+2} e Mg^{+2} . Esses tendem a estar no estado de oxidação mais alto e são estáveis, portanto não reagem com os radicais disponíveis no sistema de tratamento POA e nem com as vacâncias em reações de fotodegradação (WANG et al., 2012). No entanto, esses cátions induzem um mecanismo diferente, uma vez que essas espécies podem adsorver na superfície de catalisadores afetando a adsorção dos contaminantes e como consequência interferindo de maneira negativa no processo de tratamento do efluente (GAO et al., 2019).

A formação das espécies reativas de oxigênio depende de várias condições experimentais, bem como os constituintes da água e suas características físico-químicas e a natureza do contaminante. Para gerar essas espécies oxidantes por POAs, tem-se a reação Fenton clássico, Fenton heterogêneo, cupro-Fenton, foto Fenton, ozonólise, sonólise, oxidação eletroquímica, fotólise e a fotocatalise (KANAKARAJU, GLASS, OELGEMÖLLER, 2018).

As reações de POAs híbridos, ou seja, as reações POAs combinadas têm o objetivo de maximizar a eficiência dos processos isolados. Essa maximização se deve ao sinergismo que ocorre entre os processos fotoquímicos e os não fotoquímicos, aumentando a quantidade de espécies radicalares disponíveis (KANAKARAJU, GLASS, OELGEMÖLLER, 2018).

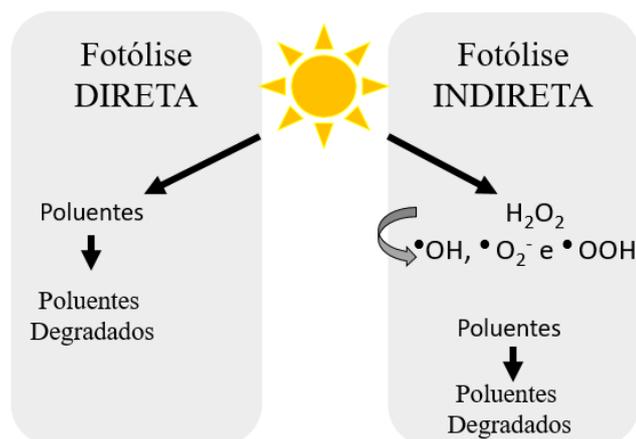
2.4. POAs Fotoquímicos

A fotoquímica estuda processos químicos que são iniciadas pela absorção de radiação luminosa. Diferentes espécies absorvem energia dos fótons e, com isso, pode ocorrer a excitação eletrônica, desencadeando um processo fotoquímico. A reatividade química de moléculas excitadas é diferente da reatividade dessas moléculas no estado fundamental, propiciando uma grande variedade de reações (BUZZETTI, CRISENZA, MELCHIORRE, 2019). As reações que englobam os processos oxidativos avançados pelo grupo fotoquímico incluem a fotólise e a fotocatalise (KANAKARAJU, GLASS, OELGEMÖLLER, 2018).

2.4.1. Fotólise

A fotólise é a aplicação de luz, natural ou simulada, em um sistema, que possui potencial para tratar uma ampla gama de contaminantes orgânicos e inorgânicos. A fotólise é dividida em dois grupos, direta e indireta (Figura 3) (GOPAL et al., 2020).

Figura 3 – Fotólise direta e indireta



Fonte: Adaptado de KRAL et al., 2019.

A fotólise direta, ou seja, a reação de fotólise sem a adição de um oxidante, catalisador ou semicondutor ocorre quando a transformação de uma molécula acontece pela irradiação de grupos cromóforos e não por espécies reativas produzidas por radiação luminosa. Essas reações devem ser realizadas como reações de controle, quando se estuda os POAs dos grupos fotoquímicos, uma vez que, a fotólise direta é a base de outras tecnologias que usam radiação (WANG et al., 2020).

A fotólise indireta se refere a uma reação na presença de um oxidante, catalisador ou semicondutor que gera, intencionalmente, espécies radiculares na presença de radiação. O objetivo das espécies radiculares, formadas durante as reações de fotólise, é oxidar moléculas alvo, geralmente contaminantes orgânicos (WANG et al., 2020), o que caracteriza como uma reação dos processos oxidativos avançados (KANAKARAJU, GLASS, OELGEMÖLLER, 2018).

De todos os oxidantes, o mais utilizado é o peróxido de hidrogênio, visto que, ele é relativamente fácil de transportar, armazenar e operar (WANG et al., 2020). O primeiro estudo de decomposição do H_2O_2 na presença de radiação UV, foi realizado em 1910, por Tian, observando uma cinética unimolecular. Em 1929, Urey e colaboradores determinaram que a faixa de comprimento de onda em que ocorre a dissociação fotoquímica do peróxido de

hidrogênio é entre 215 e 375 nm, na região da radiação ultravioleta (luz natural ou simulada). Os autores também mostraram que com a energia adequada, é possível a ocorrência de qualquer uma das três reações (Equação 11 - 13) (STEFAN, 2017).



Atualmente, a decomposição fotoquímica do H_2O_2 , com o objetivo de descontaminação ambiental, é bastante consolidada. Uma vez que, as reações de fotólise são bem conhecidas e as técnicas experimentais e analíticas bem avançadas, este é o POA mais aplicado comercialmente (STEFAN, 2017).

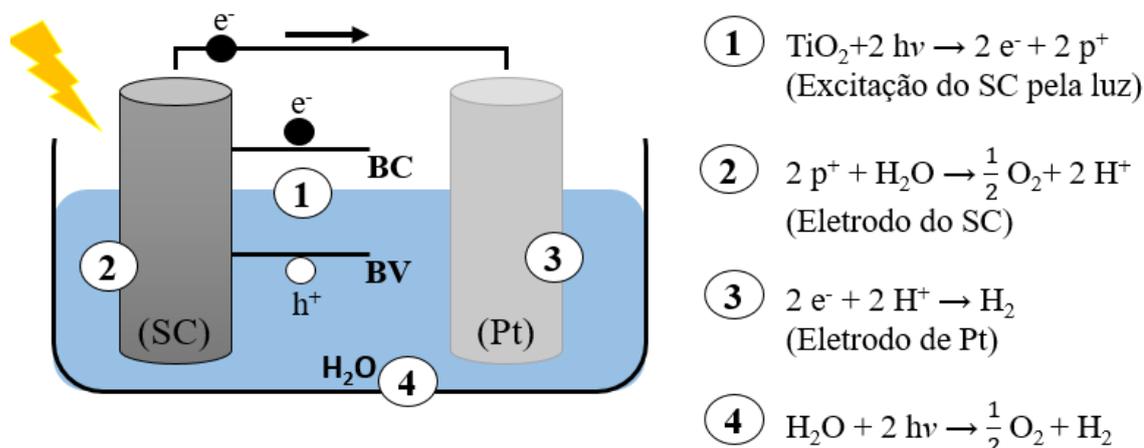
2.4.2. Fotocatálise

O termo fotocatálise é composto por duas palavras em que, *foto* está relacionada a fóton (luz) e *catálise* que se refere ao efeito que uma substância apresenta, em uma determinada reação, de alterar a velocidade do processo de obtenção dos produtos. Portanto, fotocatalisadores são materiais que aumentam a velocidade de uma reação química com exposição à luz (AMETA et al., 2018).

Desde 1911, a fotocatálise começou a ser estudada por alguns grupos de cientistas e, em 1921, o TiO_2 foi utilizado como fotocatalisador pela primeira vez. Havia cerca de 25 artigos de pesquisa nessa área entre os anos de 1925 e 1970. No entanto, somente mais tarde, após 1972, os estudos da fotocatálise foram impulsionados. Nesse ano, Fujishima e Honda descreveram a oxidação da água em suspensão de TiO_2 irradiado em uma célula fotoeletroquímica (Figura 4), gerando hidrogênio e oxigênio, o que estimulou mais pesquisas nesta área (AHMAD, GHATAK, AHUJA, 2020).

No experimento de fotoeletrocatalise realizado, Fujishima e Honda descrevem que quando o eletrodo de um semicondutor (SC) fosse irradiado (1), uma corrente elétrica iria fluir do eletrodo do SC para o eletrodo de platina (Pt), através de um circuito externo.

Figura 4 – Célula fotoeletroquímica aplicada na oxidação da água.



Fonte: Adaptado de FUJISHIMA, HONDA, 1972.

A direção da corrente mostra a reação de oxidação do eletrodo do SC, evolução de oxigênio (2) e a evolução de hidrogênio (3) no eletrodo de platina. Estes autores sugeriram, então, que a água poderia ser decomposta em H_2 e O_2 (4) sem a aplicação de nenhuma voltagem externa (FUJISHIMA, HONDA, 1972). A partir desse estudo, muitas pesquisas foram dedicadas aos processos fotocatalíticos.

Atualmente, a fotocatalise abrange várias áreas científicas, como fotoquímica, radioquímica, eletroquímica, química ambiental, ciência dos materiais e de superfícies (AHMAD, GHATAK, AHUJA, 2020). Das diferentes reações que foram abordadas, somente em 1983 que reações de fotodegradação de contaminantes orgânicos foram realizadas na presença do TiO_2 pela primeira vez (YARGEAU, METCALFE, 2017). A degradação fotoquímica de compostos orgânicos poluentes por meio da fotocatalise é realizada para tentar obter compostos menos tóxicos ou promover a mineralização de poluentes, diminuindo assim a toxicidade de águas contaminadas (CHEN et al., 2019, KANAKARAJU, GLASS, OELGEMÖLLER, 2018).

A condutividade elétrica é uma das propriedades físicas mais importantes para a atividade fotocatalítica de materiais. Uma vez que sem essa propriedade, não seria possível a formação das espécies radiculares responsáveis pela degradação de moléculas orgânicas (LUGO-VEGA, SERRANO-ROSALES e LASA, 2016). De acordo com a física do estado sólido, a condução elétrica é dada pela teoria de bandas. Essa teoria é baseada na noção de transferência de carga, isto é, elétrons e vacâncias (TSIDILKOVSKI, 2016).

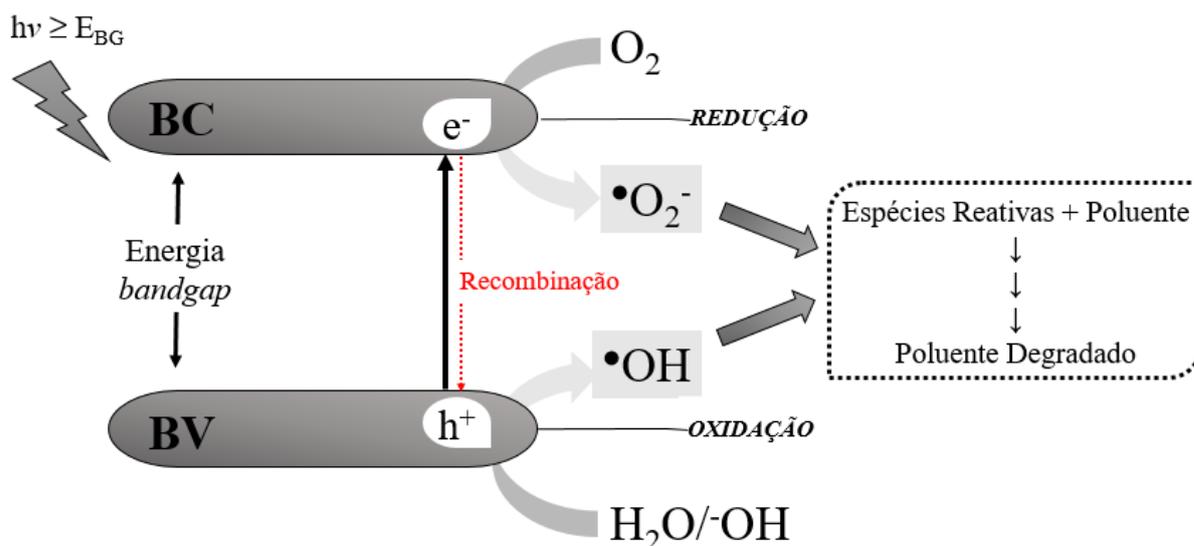
A diferença de energia entre a banda de valência (menor energia), BV, e a banda de condução (maior energia), BC, é conhecida como energia de bandgap (E_{BG}). Com base nessa

energia os materiais são caracterizados em três categorias. A primeira é chamada de metal ou de condutor, que apresentam uma E_{BG} próxima a 1 eV. Na segunda categoria estão os materiais semicondutores, apresentando E_{BG} entre 1,5 e 3,0 eV, aproximadamente. Por último, têm-se os materiais isolantes, nos quais a E_{BG} é próxima de 5 eV (AMETA et al., 2018).

A E_{BG} corresponde à energia mínima necessária para excitar o elétron da BV para a BC. Quando um semicondutor é irradiado, absorve fótons, com energia igual ou maior a E_{BG} , resultando assim na promoção de um elétron da BV para a BC, formando, ao mesmo tempo, o par elétron/vacante (e^-/h^+), respectivamente (LUGO-VEJA, SERRANO-ROSALES, LASA, 2016, XU et al., 2019). Essa E_{BG} intermediária permite que os semicondutores funcionem como fotocatalisadores. O processo ocorre, geralmente, em temperatura ambiente e na presença de luz. (AMETA et al., 2018).

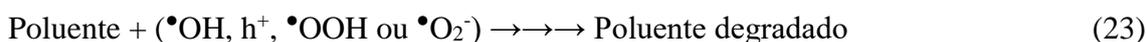
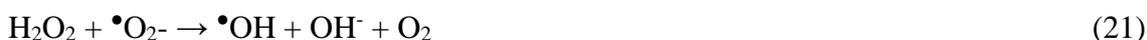
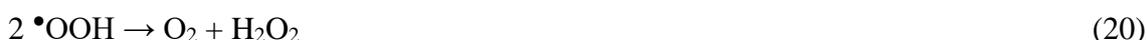
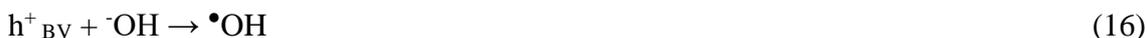
Semicondutores com baixa E_{BG} podem sofrer recombinação do par e^-/h^+ facilmente. Essa recombinação ocorre quando os elétrons que estavam na banda de condução retornam para a banda de valência, esse fato impede que as reações redox ocorram, desativando o fotocatalisador (AHMAD, GHATAK, AHUJA, 2020, VAIANO et al., 2018). Assim, o processo fotocatalítico envolve reações químicas fotoinduzidas na superfície de materiais semicondutores (fotocatalisador) após a exposição a fótons com energia igual ou superior a E_{BG} (Figura 5).

Figura 5 – Modelo do processo de ativação de um semicondutor.



Fonte: Adaptado de COLMENARES, LUKE, 2014.

Após a excitação eletrônica que gera o par e^-/h^+ , uma variedade de reações acontece para produzir as espécies reativas (Equação 14 – 23) (AHMAD, GHATAK, AHUJA, 2020).



A vacância (sítio oxidante), formada na banda de valência após a excitação do elétron, tem um potencial positivo o suficiente para gerar $\bullet\text{OH}$ a partir de moléculas de água ou íons hidroxilas adsorvidos na superfície do semicondutor. O elétron na banda de condução é transferido para um agente oxidante, normalmente o oxigênio molecular, formando radicais superóxidos, o que pode diminuir o processo de recombinação do par elétron/vacante. Essas espécies radicalares geradas durante o processo são capazes de degradar matéria orgânica (TIAN et al., 2020, XU et al., 2019).

Diferentes semicondutores podem ser utilizados na fotocatalise para o tratamento de águas residuais, os mais utilizados são TiO_2 , ZnO , ZnS , WO_3 e Fe_3O_4 , no entanto, o TiO_2 é o mais empregado em processos de fotodegradação, uma vez que exibe alta reatividade, estabilidade, eficiência fotocatalítica e não é tóxico, assim como o ZnO (SACCO et al., 2019). A atividade fotocatalítica de qualquer semicondutor é determinada pela E_{BG} , estrutura cristalina, área de superfície, densidade de grupos hidroxilas presentes na superfície e características de adsorção e dessorção. Na Tabela 1, estão apresentadas algumas características que distinguem os fotocatalisadores, como energia de bandgap, comprimento de onda de excitação e densidade (AHMAD, GHATAK, AHUJA, 2020).

Tabela 1 – Propriedades dos diferentes semicondutores.

Semicondutor	Bandgap (eV)	Comprimento de Onda (nm)
TiO ₂ (Anatase)	3,20	<385
TiO ₂ (Rutilo)	3,00	≤410
ZnO	3,37	388
ZnS	3,60	344
WO ₃	2,80	564
Fe ₃ O ₄	2,34	~ 532

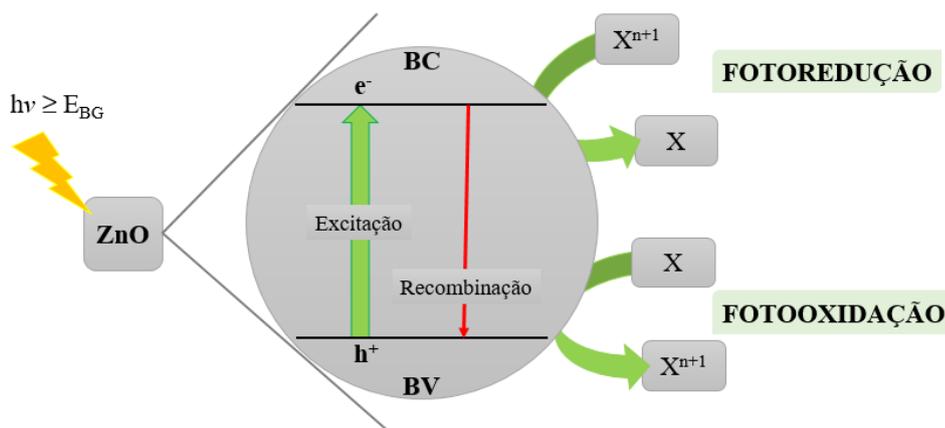
Fonte: AHMAD, GHATAK, AHUJA, 2020.

Além da escolha do semicondutor adequado, alguns outros parâmetros são importantes para uma alta eficiência em reações fotocatalíticas, como a fonte de energia de excitação, bem como a intensidade da luz, uma vez que essa está relacionada ao comprimento de onda em que o fotocatalisador irá absorver energia e gerar os portadores de cargas responsáveis pelas reações redox. Outro parâmetro que interfere é a quantidade de semicondutor, que pode alterar velocidade da reação. O pH do meio reacional, que também controla a velocidade e pode influenciar na recombinação de radicais livres. O tempo de reação também é um importante parâmetro a ser avaliado, uma vez que, se o tempo reacional não for adequado, pode-se obter subprodutos mais tóxicos que os contaminantes iniciais. E, por último, a presença de interferentes como matéria orgânica dissolvida e os íons presentes na matriz do efluente (BUENO et al., 2019).

2.4.2.1. Redução Fotocatalítica de Metais

A redução fotocatalítica dos íons Cr (VI) para os íons Cr (III) utilizando os semicondutores, como ZnO, TiO₂ e WO₃, com luz UV tem sido amplamente relatada na literatura. A redução ocorre após irradiar o semicondutor com energia apropriada, ou seja, energia maior ou igual a energia de bandgap. As reações fotocatalíticas ocorrem em três etapas. A primeira etapa é excitação eletrônica, que é a transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução, levando à formação dos portadores de carga, conhecidos como pares elétron/vacante (e^-/h^+). O segundo passo envolve o movimento dos portadores de carga para a superfície do fotocatalisador. Por último, os pares fotogerados são capazes de reduzir ou oxidar espécies em solução com potencial redox adequado (Figura 6) (AJIBOYE, OYEWO, ONWUDIWE, 2020, ZHAO et al., 2019).

Figura 6 – Mecanismo fotocatalítico.



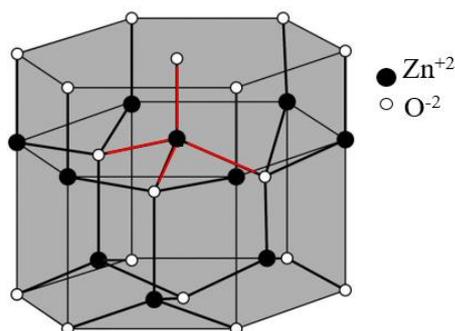
Fonte: AJIBOYE, OYEWO, ONWUDIWE, 2020.

Em reações fotocatalíticas, quando um íon metálico existe em solução aquosa, ele pode passar por reações de oxidação ou redução. Metais com potenciais redox menos positivos que a vacância (h^+) podem ser oxidados, enquanto que com os que apresentam potenciais redox mais positivos que o elétron (e^-) podem ser reduzidos. No caso do Cr (VI), a espécie não pode ser alterada para um estado de oxidação superior, mas pode ser reduzido, para Cr (III). Porém, como o potencial de redução do Cr (VI) torna-se mais negativo em pH mais alto, a redução fotocatalítica do íon Cr (VI) é favorecida em uma faixa de pH mais baixa (AJIBOYE, OYEWO, ONWUDIWE, 2020).

2.4.2.2. Fotocatalisador ZnO

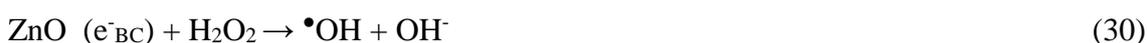
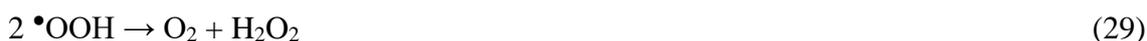
O óxido de zinco é um semicondutor que apresenta E_{BG} de 3,37 eV, próxima a do TiO_2 (3,37 eV), e com isso ambos os semicondutores absorvem radiação ultravioleta em comprimentos de ondas parecidos (Tabela 1). Trata-se de um óxido metálico abundante, quimicamente estável, biologicamente seguro e que apresenta alto potencial fotocatalítico, assim como o TiO_2 , porém o ZnO apresenta menor custo quando comparado ao semicondutor mais utilizado em processos de fotodegradação. A fase cristalográfica mais comum do ZnO é a wurtzita hexagonal, na qual o cátion Zn^{+2} está rodeado por quatro ânions de O^{-2} (Figura 7) e os átomos estão arranjados de forma tetraédrica (LE, AHMADIPOUR, PUNG, 2020, VAIANO et al., 2018).

Figura 7 – Estrutura cristalina da wurtzita hexagonal



Fonte: GALVIN, 2019.

Embora o TiO_2 seja o fotocatalisador mais conhecido, o ZnO é um semicondutor que também tem sido amplamente utilizado em processos fotocatalíticos. As reações redox e a geração das espécies reativas de oxigênio pelo semicondutor, ZnO , são dadas pelas Equações 24 – 34 (AHMAD, GHATAK, AHUJA, 2020).



Apesar do ZnO ser um dos óxidos de metais mais aplicados em processos de fotocatalise, esse semicondutor apresenta uma energia de bandgap considerada elevada, uma vez que só absorve radiação ultravioleta, que corresponde a aproximadamente 4,0% de todo espectro solar. Além disso, o ZnO , apresenta alta taxa de recombinação do par elétron/vacante, o que ocasiona na desaceleração do processo de fotodegradação (LIU et al., 2021, PATHANIA et al., 2020). Essas limitações não comprometem o uso desse semicondutor em reações de fotodegradação, uma vez que outros semicondutores, como o TiO_2 , também apresentam

problemas com a absorção de radiação ultravioleta. No entanto, é importante observar essas limitações para buscar maximizar a eficiência desses materiais.

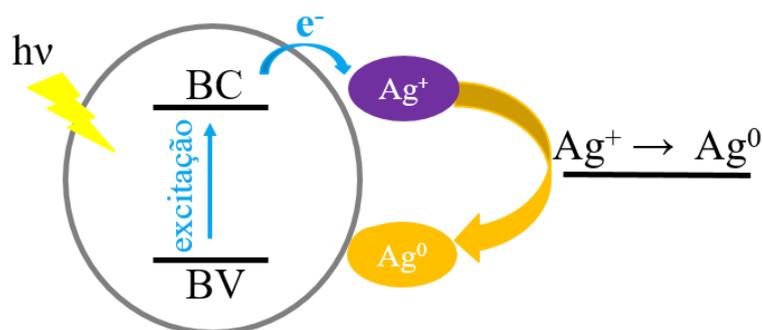
Muitos estudos têm sido realizados para superar essas limitações, e uma das muitas estratégias eficazes para melhorar a atividade fotocatalítica do ZnO é utilizar armadilhas eletrônicas para eliminar ou desacelerar a recombinação do par e^-/h^+ (LIU et al., 2021). Vários materiais podem ser adicionados ao ZnO com o objetivo de separar os portadores de carga, como realizar a dopagem de ZnO com metais ou não metais PATHANIA et al., 2020. Além disso, pode-se adicionar ao semicondutor nanotubos de carbono, óxidos de grafenos, pontos de carbono e metais nobres, que agem como dissipadores de elétrons. Outras maneiras que podem ser adotadas incluem a heterojunção de semicondutores com outros semicondutores e metais de transição, como níquel, cobalto e ferro ($Fe_3O_4/ZnO/NiWO_4$, $Fe_3O_4/ZnO/CoWO_4$) (VAIANO et al., 2018).

A adição de metais nobres é uma das abordagens mais comumente utilizada por cientistas. Os metais nobres (Au, Pt, Pd e Ag) apresentam uma energia de bandgap baixa, e como consequência atuam como dissipadores de elétrons, sendo assim os metais são responsáveis por melhorar a separação de cargas e também possibilitam o deslocamento da banda de absorção para a região do visível, aumentando a fotoeficiência geral dos semicondutores. Comparado com outros metais nobres, a prata é a menos onerosa, portanto, materiais Ag-ZnO tendem a receber maior atenção para aplicação em grande escala (LIU et al., 2021, SACCO et al., 2019).

2.4.2.3. Fotodeposição da prata em semicondutores

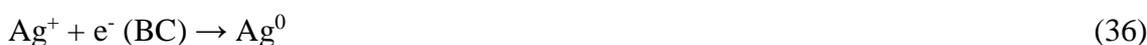
A adição de metais nobres em semicondutores pode ser realizada por diferentes métodos, como deposição química, método sol-gel, hidrotérmico, assistido por ultrassom, dentre outros. No entanto, a maioria desses métodos apresentam limitações que dificultam a aplicação, por exigir altas temperaturas, altas pressões, equipamentos caros, reagentes tóxicos ou um longo tempo de reação. Diante disso, o método de fotodeposição, como ilustrado para a prata (Figura 8), se torna uma alternativa para obtenção de fotocatalisadores modificados com metais nobres (VAIANO et al., 2018).

Figura 8 – Mecanismo de fotodeposição da prata em semicondutores.



Fonte: VAIANO et al., 2018.

Nesse método, reações redox acontecem simultaneamente, uma vez que o ZnO é semicondutor. Ao ser irradiado, ocorre excitação eletrônica, ou seja, o elétron que estava na banda de menor energia (BV) é provido para uma banda mais energética (BC). Este elétron é capaz de reduzir os íons de prata (Ag^+) presentes na solução. A prata reduzida (Ag^0) é, então, fotodepositada na superfície de semicondutores. As reações fotoquímicas que ocorrem durante essa síntese, estão descritas nas Equações 35 - 37.



A obtenção de fotocatalisadores modificados com metais produzidos pelo método de fotodeposição é simples, rápida e de baixo custo, além de produzir materiais que apresentam alta cristalinidade.

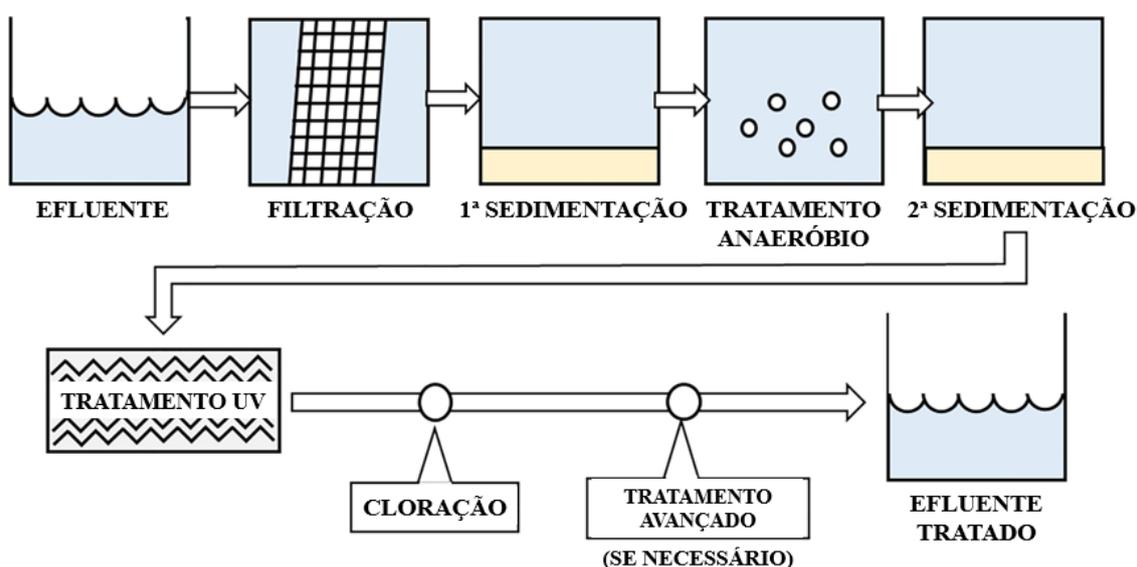
2.5. Contaminantes Orgânicos e Inorgânicos

Tanto o crescimento populacional quanto o estilo de vida atual envolvem um alto consumo de recursos naturais e o descarte de um grande número de contaminantes. Durante os processos industriais, vários contaminantes orgânicos e inorgânicos podem entrar no meio ambiente e contaminar os recursos hídricos. Nesse contexto, o uso generalizado de corantes, defensivos agrícolas e metais tóxicos ocasiona maior contaminação de corpos d'água. A água contaminada tem efeito adverso na saúde humana e dos animais e esses fatores fornecem boas razões para controlar e monitorar a caracterização e o destino de efluentes contaminados (KUMAR et al., 2017).

2.5.1. Corantes Têxteis

Corantes sintéticos são produzidos em todo mundo, para uso em indústria de couro, alimentos, fármacos, cosméticos, tintas, plásticos, papéis e tecidos (PABA, AVILA, BALDIRIS, 2021). Diante disso, a indústria têxtil é um dos setores que enfrenta grandes desafios em relação à gestão de efluentes. Os protocolos de tratamento adotados por micro, pequena e médias empresas, atualmente, utilizam os processos físico, químico e/ou biológico para tratar os efluentes gerados (Figura 9) (BAHADUR, BHARGAVA, 2019).

Figura 9 – Tratamento convencional de água residuais.



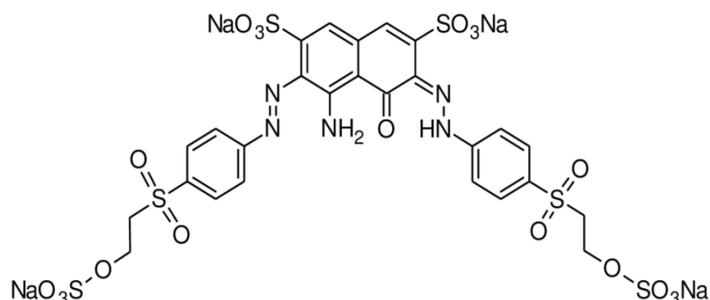
Fonte: HAN et al., 2020.

Em geral, o tratamento convencional de águas residuais se inicia pelos métodos físicos, como filtração e sedimentação. No tratamento biológico, quando aplicado, microrganismos degradam contaminantes por meio de tratamento anaeróbio. Para a desinfecção do efluente, cloração, radiação UV e ozônio são aplicados como métodos químicos (HAN et al., 2020). Esse tratamento apresenta baixa eficiência na descoloração de corantes reativos e geram uma quantidade significativa de lodo, que pode ser altamente tóxico (BAHADUR, BHARGAVA, 2019).

A maioria dos corantes produzidos anualmente são classificados como azo, pois possuem cores vivas e são mais resistentes à degradação (CHUNG, 2016, PABA, AVILA, BALDIRIS, 2021). Um exemplo de azo corante popular na indústria têxtil é o preto reativo 5 (PR5), também chamado como preto remazol (Figura 10). Esse é um corante diazo, considerado reativo e aniônico, possuindo alta massa molecular ($991,82 \text{ g.mol}^{-1}$) e comprimento de onda de

máxima absorção em 598 nm. É aplicado no tingimento de fibras de algodão, viscose, lã e poliamida (JÓŹWIAK et al., 2017).

Figura 10 – Fórmula estrutural do corante preto reativo 5.



Fonte: JÓŹWIAK et al., 2017.

O azo corante pode ser quimicamente representado como $R - N = N - R'$, em que $N = N$ é o grupo azo e o R ou R' são cadeias carbônicas aromáticas ou não (CHUNG, 2016). Além de serem recalcitrantes em vários processos de degradação, esses corantes produzem substâncias químicas perigosas, como aminas aromáticas, conhecidas por seus efeitos tóxicos, carcinogênicos e mutagênicos (PABA, AVILA, BALDIRIS, 2021).

Quando efluentes contendo azo corantes são despejados em corpos d'água, sem o tratamento apropriado, vários problemas ambientais graves podem ser desencadeados. Isso porque, esses corantes possuem uma alta estabilidade em condições ambientais, o que dificulta a degradação (CHEN et al., 2017). Sendo assim, um sistema de tratamento de efluente apropriado é necessário para remover com eficiência esses contaminantes e melhorar a qualidade da água.

Vários outros métodos são investigados para a degradação de corantes, como coagulação, tratamento por membrana, tratamento biológico e adsorção. Porém, esses métodos podem não destruir completamente os contaminantes, podendo gerar poluição secundária devido à transformação do corante em intermediários tóxicos, ou apenas transferir o corante da solução para o adsorvente (CHEN et al., 2017). No entanto, tratamentos mais eficientes podem ser aplicados, como os processos oxidativos avançados (POAs) (HAN et al., 2020).

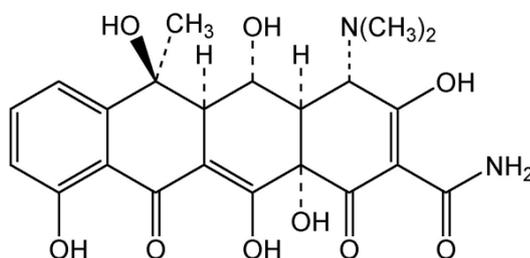
A degradação de corantes por POAs continua sendo um tópico que é pesquisado continuamente para melhorar a eficiência em tratamentos de efluentes. Vários autores relatam o uso de POAs para remover inúmeras substâncias recalcitrantes de águas residuais. Os POAs associados aos métodos convencionais podem aumentar a eficiência no tratamento de efluentes (AHMAD, GHATAK, AHUJA, 2020).

2.5.2. Fármacos

Os antibióticos são fármacos poderosos, que podem ser usados para prevenir ou tratar doenças, quando usados adequadamente. Quando esses são liberados no meio ambiente, podem trazer graves consequências a saúde dos seres vivos. Uma vez que podem promover a resistência de bactérias e fungos e restringir o crescimento de microorganismos, além de provocar outros efeitos ecotoxicológicos (YANG et al., 2020).

A oxitetraciclina (OTC) (Figura 11), é um antibiótico de amplo espectro, pertencente à classe das tetraciclinas, sendo selecionada como um poluente representativo para determinar o desempenho fotocatalítico, devido às suas amplas aplicações no campo farmacêutico (REGULSKA et al., 2022).

Figura 11 – Fórmula estrutural do fármaco oxitetraciclina.



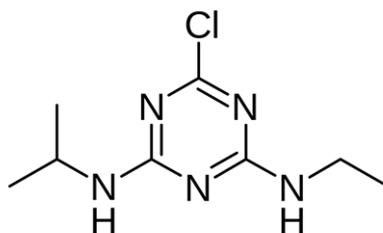
Fonte: REGULSKA et al., 2022.

2.5.3. Defensivos Agrícolas

O uso de defensivos agrícolas nas últimas décadas cresceu consideravelmente, isso se deve ao aumento na demanda por alimentos (RANCAÑO et al., 2021). Esses são amplamente utilizados pelas agroindústrias para controle de pragas, já que seu uso garante que exista segurança alimentar sustentável no mundo. No entanto, os defensivos agrícolas podem causar efeitos prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana se não forem usados corretamente, uma vez que são considerados persistentes em águas superficiais e subterrâneas (MUSARURWA, TAVENGWA, 2020, ORGE, PEREIRA, FARIA, 2017).

A atrazina, 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina (Figura 12), é uma classe de herbicida amplamente utilizada. Ela é caracterizada por uma solubilidade relativamente alta em água e persistência no meio ambiente (MOREIRA et al., 2022).

Figura 12 – Fórmula estrutural do herbicida atrazina.



Fonte: MOREIRA et al., 2022.

A remoção da atrazina dos efluentes inclui principalmente tratamentos físicos, químicos e biológicos, no entanto, esses são considerados ineficazes. Assim sendo, processos de alto desempenho como Processos Oxidativos Avançados (POAs) se apresentam como uma alternativa para a degradação eficiente deste defensivo agrícola (HE, BIN, CHUNPING, 2019).

2.5.4. Metais tóxicos

Devido à descarga de grandes quantidades de águas residuais contaminadas com metais tóxicos sem o tratamento adequado, a concentração de íons metálicos em corpos d'água continua a aumentar. Metais como Hg, Pb, Cd, As e Cr são muito tóxicos para o homem, vidas aquáticas e todo o ambiente, porque são cancerígenos e podem danificar, facilmente, os órgãos vitais (AJIBOYE, OYEW, ONWUDIWE, 2020).

O cromo é um dos metais tóxicos que está presente no meio ambiente de forma natural em diferentes estados de oxidação, que variam de +2 a +6. O estado de oxidação mais estável é o Cr (VI), seguido pelo estado de oxidação do Cr (III). Entre eles, o Cr (VI) é mais solúvel, móvel e tóxico (KAMARAJ et al., 2020). O cromo hexavalente (Cr (VI)) possui várias aplicações industriais e tem sido amplamente utilizado em processos de curtimento do couro, siderúrgicos, galvanoplastia, tingimento, fábrica de vidros e de equipamentos eletrônicos (RAJA et al., 2020). No entanto, esse metal é um dos poluentes mais perigosos, devido à sua carcinogenicidade e alta toxicidade para seres humanos, animais e plantas (COELHO et al., 2020).

No meio ambiente, Cr (VI) altera a estrutura dos microorganismos aquáticos e do solo, reduzindo o crescimento microbiano e suas atividades e, portanto, perturbando o funcionamento normal do ecossistema. É relatado que Cr (VI) induz toxicidade aguda e crônica, neurotoxicidade, dermatotoxicidade, genotoxicidade, carcinogenicidade e imunotoxicidade em humanos e animais (BHATTACHARYA et al., 2019).

Em seres humanos, o órgão mais afetado pelo Cr (VI) é o pulmão e a principal via de exposição é a inalação. O metal tóxico encontrado nessa valência pode induzir câncer no trato respiratório, bem como causar asma, alergias e danos renais. A ingestão de Cr (VI) pode causar efeitos neurológicos, renais, hepáticos, hematológicos, gastrointestinais, cardiovasculares e respiratórios (AJIBOYE, OYEW, ONWUDIWE, 2020).

O Cr (VI) chega a ser de 10 a 1000 vezes mais tóxico que o Cr (III) (KARTHIKEYAN et al., 2020). Além de apresentar uma toxicidade menor, o cromo trivalente não causa danos aos seres humanos como o Cr (VI) e possui um papel essencial na manutenção do metabolismo de carboidratos em mamíferos. No entanto, algumas pessoas podem ser sensíveis a ambos estados de oxidação e observariam efeitos menores, como por exemplo inchaço da pele e, às vezes, a pele fica notavelmente vermelha (AJIBOYE, OYEW, ONWUDIWE, 2020).

Inúmeros métodos físicos e químicos podem ser adotados para tratar efluentes contendo o Cr (VI), como precipitação química, troca iônica, filtração, coagulação, extração por solvente, eletroquímica, adsorção, processos biológicos, dentre outros. Essas técnicas são pouco econômicas e com a desvantagem de produzir resíduos sólidos adicionais. Sendo assim, as introduções de novas tecnologias avançadas estão sendo desenvolvidos para superar as limitações das técnicas tradicionais (COELHO et al., 2020, KAMARAJ et al., 2020, KUMAR, THAKUR, PANESAR, 2019).

A adsorção do Cr (VI) em carvões ativados é extensivamente aplicada, no entanto a técnica possui inúmeras desvantagens que ainda devem ser superadas, por exemplo, a formação de grande quantidade de lodo. Com isso, a redução fotocatalítica, um tipo de POA, vem despertando interesse para o tratamento de efluentes que contém esse metal tóxico, na sua forma hexavalente (COELHO et al., 2020, KAMARAJ et al., 2020).

2.6. Aplicação do PAE como fertilizante

O zinco é um micronutriente importante tanto para a produtividade agrícola, nas culturas, quanto para a nutrição humana e animal. Na planta, o zinco é necessário para a produção de clorofila, função do pólen, fertilização e germinação (RASHID et al., 2019).

A deficiência de Zn nos seres humanos pode estar relacionada ao estado nutricional dos solos, o que resulta em baixa disponibilidade de nutrientes em culturas alimentares básicas, como o feijão. O feijão é o grão mais consumido em todo mundo. Essa leguminosa é fonte primária de proteínas e de micronutrientes, como o Zn e o Fe. Sendo assim, a fertilização com Zn em solos pobres nesse micronutriente é essencial para fornecer alimentos nutritivos. Além de aumentar o valor nutricional, a fertilização pode influenciar na preparação de alimentos,

como imersão, fervura, torrefação, descascamento, germinação, fermentação, dentre outros (HUERTAS et al., 2022).

Portanto, a adição de nutrientes e micronutrientes no solo, às vezes, é necessária no manejo das culturas quando há déficit dos mesmos (KANWAL et al., 2020). Isso faz com que haja estudo de substâncias ricas nos nutrientes e micronutrientes de interesse, como alternativa de fertilizante.

Para solos pobres em Zn, um composto que pode ser considerado é o pó de aciaria elétrica (PAE), que é um resíduo industrial heterogêneo, com grande variação na sua composição, contendo uma quantidade significativa de Zn. O que torna o resíduo promissor para reciclagem, além de possibilitar diversas aplicações, uma vez que o Zn é considerado um metal valioso (MATSUKEVICH, KULINICH, ROMANOVSKI, 2022). Portanto, uma das potenciais aplicações é na agricultura trazendo vantagens econômicas e ecológicas (HOSSEINI et al., 2016), pois o Zn presente nesses resíduos pode favorecer a nutrição das plantas e a qualidade do solo. No entanto, é necessário analisar adequadamente a quantidade de metais tóxicos existente no resíduo, visando seu uso como fertilizante em solo (RADIC' et al., 2022).

REFERÊNCIAS

- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004: **Resíduos Sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.
- AHMAD, Kaleem; GHATAK, Himadri Roy; AHUJA, S. M. Photocatalytic Technology: A review of environmental protection and renewable energy application for sustainable development. **Environmental Technology & Innovation**, p. 100893, 2020.
- AJIBOYE, Timothy O.; OYEWO, Opeyemi A.; ONWUDIWE, Damian C. Conventional and Current Methods of Toxic Metals Removal from Water Using gC 3 N 4-Based Materials. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, p. 1-24, 2020.
- ALCARAZ, Lorena et al. Photocatalytic activity of electric-arc furnace flue dusts. **Journal of Materials Research and Technology**, 2019.
- AL-HARAHSEH, Mohammad et al. Treatments of electric arc furnace dust and halogenated plastic wastes: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 102856, 2019.
- AMETA, Rakshit et al. Photocatalysis. In: **Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment**. Academic Press. p. 135-175, 2018 .
- BAHADUR, Nupur; BHARGAVA, Nipun. Novel pilot scale photocatalytic treatment of textile & dyeing industry wastewater to achieve process water quality and enabling zero liquid discharge. **Journal of Water Process Engineering**, v. 32, p. 100934, 2019.
- BHAT, Akash P.; GOGATE, Parag R. Degradation of nitrogen-containing hazardous compounds using advanced oxidation processes: A review on aliphatic and aromatic amines, dyes, and pesticides. **Journal of Hazardous Materials**, p. 123657, 2020.
- BHATTACHARYA, Amrik et al. Alívio do cromo hexavalente com o uso de microrganismos: visão das estratégias e complicações. **Water Science and Technology**, v. 79, n. 3, pág. 411-424, 2019.
- BRAME, Jonathon et al. Inhibitory effect of natural organic matter or other background constituents on photocatalytic advanced oxidation processes: Mechanistic model development and validation. **Water Research**, v. 84, p. 362-371, 2015.
- BRASIL, PNRS. Lei nº 12.305, de 02 de agosto de 2010. **Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS)**. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF**, v. 3, 2010.
- BUENO, Romero T. et al. Semicondutores heteroestruturados: uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos. **Química Nova**, v. 42, n. 6, p. 661-675, 2019.
- BUZIN, Pedro Jorge Walburga Keglevich; HECK, Nestor Cezar; VILELA, Antônio Cezar Faria. 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, n. 2, p. 194-202, 2017.

BUZZETTI, Luca; CRISENZA, Giacomo EM; MELCHIORRE, Paolo. Mechanistic studies in photocatalysis. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 58, n. 12, p. 3730-3747, 2019.

CHEN, Xiaoqing et al. Preparation of ZnO photocatalyst for the efficient and rapid photocatalytic degradation of azo dyes. **Nanoscale research letters**, v. 12, n. 1, p. 143, 2017.

CHUNG, King-Thom. Azo dyes and human health: a review. **Journal of Environmental Science and Health, Part C**, v. 34, n. 4, p. 233-261, 2016.

COELHO, Fabrício Eduardo B. et al. Photocatalytic Reduction of Cr (VI) in the Presence of Humic Acid Using Immobilized Ce–ZrO₂ under Visible Light. **Nanomaterials**, v. 10, n. 4, p. 779, 2020.

COLMENARES, Juan Carlos; LUQUE, Rafael. Heterogeneous photocatalytic nanomaterials: prospects and challenges in selective transformations of biomass-derived compounds. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 3, p. 765-778, 2014.

FUJISHIMA, Akira; HONDA, Kenichi. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **nature**, v. 238, n. 5358, p. 37-38, 1972.

GALSIN, Joginder S. (1^a Ed). **Solid State Physics: An Introduction to Theory**. Academic Press, Elsevier Inc., 2019.

GAO, Xiaoya et al. Effects of inorganic ions on the photocatalytic degradation of carbamazepine. **Journal of Water Reuse and Desalination**, v. 9, n. 3, p. 301-309, 2019.

GODIYA, Chirag Batukbhai; RUOTOLO, Luis Augusto Martins; CAI, Weiquan. Functional biobased hydrogels for the removal of aqueous hazardous pollutants: current status, challenges, and future perspectives. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 8, n. 41, p. 21585-21612, 2020.

GOPAL, Geetha et al. A review on tetracycline removal from aqueous systems by advanced treatment techniques. **RSC Advances**, v. 10, n. 45, p. 27081-27095, 2020.

HAN, Ye-Lim et al. The role of terminal groups in dendrimer systems for the treatment of organic contaminants in aqueous environments. **Journal of Cleaner Production**, v. 250, p. 119494, 2020.

HE, H., BIN W., and CHUNPING Y. Effects of fulvic acids and electrolytes on colloidal stability and photocatalysis of nano-TiO₂ for atrazine removal. **International Journal of Environmental Science and Technology**, 16, 7275-7284, 2019.

HOSSEINI, Soraya et al. Production and applications of electric-arc-furnace slag as solid waste in environmental technologies: a review. **Environmental Technology Reviews**, v. 5, n. 1, p. 1-11, 2016.

HUERTAS, Raul et al. Biofortification of common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) with iron and zinc: Achievements and challenges. **Food and Energy Security**, p. e406, 2022.

IKE, Ikechukwu A. et al. Oxidation byproducts from the degradation of dissolved organic matter by advanced oxidation processes—A critical review. **Water Research**, v. 164, p. 114929, 2019.

JÓZWIAK, Tomasz et al. Effect of ionic and covalent crosslinking agents on properties of chitosan beads and sorption effectiveness of Reactive Black 5 dye. **Reactive and Functional Polymers**, v. 114, p. 58-74, 2017.

KAMARAJ, M. et al. Facile development of sunlit ZnO nanoparticles-activated carbon hybrid from pernicious weed as an operative nano-adsorbent for removal of methylene blue and chromium from aqueous solution: Extended application in tannery industrial wastewater. **Environmental Technology & Innovation**, v. 17, p. 100540, 2020.

KANAKARAJU, Devagi; GLASS, Beverley D.; OELGEMÖLLER, Michael. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: a review. **Journal of environmental management**, v. 219, p. 189-207, 2018.

KANWAL, Aroosa et al. Basal Application of Zinc to Improve Mung Bean Yield and Zinc-Grains Biofortification. **Phyton**, v. 89, n. 1, p. 87, 2020.

KARTHIKEYAN, Perumal et al. Mechanistic performance of polyaniline-substituted hexagonal boron nitride composite as a highly efficient adsorbent for the removal of phosphate, nitrate, and hexavalent chromium ions from an aqueous environment. **Applied Surface Science**, v. 511, p. 145543, 2020.

KRAL, Andrew E. et al. Photochemical transformations of dichloroacetamide safeners. **Environmental science & technology**, v. 53, n. 12, p. 6738-6746, 2019.

KUMAR, Amit et al. Facile hetero-assembly of superparamagnetic Fe₃O₄/BiVO₄ stacked on biochar for solar photo-degradation of methyl paraben and pesticide removal from soil. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 337, p. 118-131, 2017.

KUMAR, Anil; THAKUR, Avinash; PANESAR, Parmjit Singh. Extração de cromo hexavalente por membrana líquida de emulsão verde benigna do meio ambiente usando tridodecamina como extratante. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 70, p. 394-401, 2019.

LE, Anh Thi; AHMADIPOUR, Mohsen; PUNG, Swee-Yong. A review on ZnO-based piezoelectric nanogenerators: Synthesis, characterization techniques, performance enhancement and applications. **Journal of Alloys and Compounds**, p. 156172, 2020.

LIANG, Danhui et al. Fenton-based technologies as efficient advanced oxidation processes for microcystin-LR degradation. **Science of The Total Environment**, p. 141809, 2020.

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

- LIU, Hang; WANG, Chengyin; WANG, Guoxiu. Processos fotocatalíticos de oxidação avançada para tratamento de água: avanços e perspectivas recentes. **Chemistry – An Asian Journal**, 2020.
- LIU, Hong et al. Preparation of titania-containing photocatalysts from metallurgical slag waste and photodegradation of 2, 4-dichlorophenol. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 17, n. 3, p. 461-467, 2011.
- LIU, Jinsong et al. Enhanced visible-light photocatalytic performances of ZnO through loading AgI and coupling piezo-photocatalysis. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 852, p. 156848, 2021.
- LOZANO-LUNAR, Angélica et al. Performance and durability properties of self-compacting mortars with electric arc furnace dust as filler. **Journal of Cleaner Production**, v. 219, p. 818-832, 2019.
- LUGO-VEGA, Cristina S.; SERRANO-ROSALES, Benito; DE LASA, Hugo. Energy efficiency limits in Photo-CREC-Air photocatalytic reactors. **Chemical Engineering Science**, v. 156, p. 77-88, 2016.
- LYON, Bonnie A.; CORY, Rose M.; WEINBERG, Howard S. Changes in dissolved organic matter fluorescence and disinfection byproduct formation from UV and subsequent chlorination/chloramination. **Journal of hazardous materials**, v. 264, p. 411-419, 2014.
- MATSUKEVICH, Iryna; KULINICH, Natalia; ROMANOVSKI, Valentin. Direct reduced iron and zinc recovery from electric arc furnace dust. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 97, n. 12, p. 3453-3458, 2022.
- MINAS GERAIS. Lei n. ° 14.128, de 19 de dezembro de 2001. **Dispõe sobre a Política Estadual de Reciclagem de Materiais e sobre os instrumentos econômicos e financeiros aplicáveis à Gestão de Resíduos Sólidos. Diário Oficial de Minas Gerais–Diário do Executivo, Belo Horizonte, MG**, v. 20, 2001.
- MOREIRA, Ailton J., et al. UV–Vis spectrophotometry coupled to chemometric analysis for the performance evaluation of atrazine photolysis and photocatalysis. **Environmental Science and Pollution Research**, 1-14, 2022.
- MUSARURWA, Herbert; TAVENGWA, Nikita Tawanda. Green aspects during synthesis, application and chromatographic analysis of chiral pesticides. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, p. e00093, 2020.
- MUSTAFA, Hauwa Mohammed; HAYDER, Gasim; JAGABA, Ahmad Hussaini. Microalgae: A Renewable Source for Wastewater Treatment and Feedstock Supply for Biofuel Generation. **Biointerface Res. in Appl. Chem**, n. 11, p. 7431-7444, v. 2021.
- NASUHA, N.; ISMAIL, S.; HAMEED, B. H. Activated electric arc furnace slag as an efficient and reusable heterogeneous Fenton-like catalyst for the degradation of Reactive Black 5. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 67, p. 235-243, 2016.

OPPENLÄNDER, Thomas. **Photochemical purification of water and air: advanced oxidation processes (AOPs)-principles, reaction mechanisms, reactor concepts**. John Wiley & Sons, 2007.

ORGE, C. A.; PEREIRA, M. F. R.; FARIA, J. L. Photocatalytic-assisted ozone degradation of metolachlor aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 318, p. 247-253, 2017.

PABA, G. Manjarrez; ÁVILA, R. Baldiris; BALDIRIS, D. Baena. Application of environmental bacteria as potential methods of azo dye degradation systems. **Global Journal of Environmental Science and Management**, v. 7, n. 1, p. 131-154, 2021.

PATHANIA, Deepak et al. Studies on anticancerous and photocatalytic activity of carboxymethyl cellulose-cl-poly (lactic acid-co-itaconic acid) /ZnO-Ag nanocomposite. **Arabian Journal of Chemistry**, 2020.

RADIĆ, Sandra et al., Recycling Electric Arc Furnace Slag into Fertilizer: Effects of “Waste Product” on Growth and Physiology of the Common Bean (*Phaseolus vulgaris* L.). **Agronomy** 12, no. 9: 2218, 2022.

RAJA, A. et al. Fabrication of effective visible-light-driven ternary Z-scheme ZnO-Ag-BiVO₄ heterostructured photocatalyst for hexavalent chromium reduction. **Separation and Purification Technology**, v. 252, p. 117446, 2020.

RANCAÑO, Laura et al. Comprehensive Kinetics of the Photocatalytic Degradation of Emerging Pollutants in a LED-Assisted Photoreactor. S-Metolachlor as Case Study. **Catalysts**, v. 11, n. 1, p. 48, 2021.

RASHID, Abdul et al. Effect of zinc-biofortified seeds on grain yield of wheat, rice, and common bean grown in six countries. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 182, n. 5, p. 791-804, 2019.

REGULSKA, Elzbieta, et al. Photocatalytic degradation of oxytetracycline with the REMs (Er, Tm, Yb)-doped nickel and copper aluminates. **Materials Science and Engineering: B**, 285:115959, 2022.

RIBEIRO, Ana R. Lado et al. Impact of water matrix on the removal of micropollutants by advanced oxidation technologies. **Chemical Engineering Journal**, v. 363, p. 155-173, 2019.

SACCO, O. et al. Ag modified ZnS for photocatalytic water pollutants degradation: Influence of metal loading and preparation method. **Journal of colloid and interface science**, v. 537, p. 671-681, 2019.

SALAMAT, Saeid; YOUNESI, Habibollah; BAHRAMIFAR, Nader. Synthesis of magnetic core-shell Fe₃O₄@TiO₂ nanoparticles from electric arc furnace dust for photocatalytic degradation of steel mill wastewater. **RSC Advances**, v. 7, n. 31, p. 19391-19405, 2017.

SAYADI, Mina; HESAMI, Saeid. Performance evaluation of using electric arc furnace dust in asphalt binder. **Journal of cleaner production**, v. 143, p. 1260-1267, 2017.

SOM, Ipsita; ROY, Mouni; SAHA, Rajnarayan. Advances in nanomaterial based water treatment approaches for photocatalytic degradation of water pollutants. **ChemCatChem**, 2020.

STEFAN, Mihaela I. (Ed.). **Advanced oxidation processes for water treatment: fundamentals and applications**. IWA publishing, 2017.

TIAN, Jing-Jing et al. Augmentation of Photocatalytic Degradation of Oxytetracycline by Cu–CdS and Deciphering the Contribution of Reactive Oxygen Species. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 20, n. 10, p. 6245-6256, 2020.

TSIDILKOVSKI, Isaak Mikhailovich. **Band Structure of Semiconductors: International Series on the Science of the Solid State**. Elsevier, 2016.

TUFAIL, Arbab; PRICE, William E.; HAI, Faisal I. A critical review on advanced oxidation processes for the removal of trace organic contaminants: A voyage from individual to integrated processes. **Chemosphere**, v. 260, p. 127460, 2020.

VAIANO, V. et al. Enhanced photocatalytic removal of phenol from aqueous solutions using ZnO modified with Ag. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 225, p. 197-206, 2018.

WANG, Chunying et al. Photolytic reaction mechanism and impacts of coexisting substances on photodegradation of bisphenol A by Bi₂WO₆ in water. **Water research**, v. 46, n. 3, p. 845-853, 2012.

WANG, Jianlong; WANG, Shizong. Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction A. **Chemical Engineering Journal**, p. 126158, 2020.

WANG, Lei et al. Photolysis and photocatalysis of haloacetic acids in water: A review of kinetics, influencing factors, products, pathways, and mechanisms. **Journal of Hazardous Materials**, v. 391, p. 122143, 2020.

WEON, Seunghyun; KIM, Jungwon; CHOI, Wonyong. Dual-components modified TiO₂ with Pt and fluoride as deactivation-resistant photocatalyst for the degradation of volatile organic compound. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 220, p. 1-8, 2018.

XU, Chunping et al. Nanostructured materials for photocatalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 48, n. 14, p. 3868-3902, 2019.

YANG, Yang, et al. Molecular engineering of polymeric carbon nitride for highly efficient photocatalytic oxytetracycline degradation and H₂O₂ production. **Applied Catalysis B: Environmental**, 272:118970, 2020.

YARGEAU, Viviane; METCALFE, Chris D. Photocatalytic Degradation of Contaminants with Titanium Dioxide: A 40-Year Retrospective on the Paper by John Carey and Colleagues Published in BECT. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 98, n. 2, p. 147-148, 2017.

ZHAO, Zengying et al. Progress on the photocatalytic reduction removal of chromium contamination. **The Chemical Record**, v. 19, n. 5, p. 873-882, 2019.

SEGUNDA PARTE**ARTIGO I****PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF ORGANIC CONTAMINANTS BY
SILVER-MODIFIED ELECTRIC ARC FURNACE DUST**

Autores: Stéfany Gonçalves de Moura, Maria Eduarda da Silva Ferreira, Larissa Fonseca Andrade Vieira, Ester Vilela Miranda, Carlos Giovani Oliveira Bruziquesi, Ariana de Campos, Fabiano Magalhães.

Artigo submetido na revista **Environmental Research**

ABSTRACT

In the present study, electric arc furnace dust (EAFD) was modified by the photodeposition of different amounts of silver on its surface (0.25, 0.5, 1.0 and 2.0% wt./wt. Ag/EAFD). The photocatalytic activity of these materials was studied by analyzing the degradation of various pollutants, as reactive black (RB5), oxytetracycline (OTC) and atrazine (ATZ). Characterizations showed that the main phases of EAFD are ZnO, MgO, SiO₂ and Fe₃O₄, in which ZnO and MgO represent 60.6 and 32.0% of the composition, respectively. The presence of Ag in the photocatalysts was also confirmed by scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy. The bandgap values were 2.0 eV for all materials. The results of the photocatalytic degradation of RB5, OTC and ATZ showed that the efficiency of the photocatalysts increased with the photodeposited Ag content. The photocatalyst with the highest Ag content (2.0 Ag/EAFD) degraded approximately 95, 97 and 67% of RB5, OTC and ATZ, respectively. Reactions in the presence of radical scavengers showed that $\bullet\text{O}_2^-$ contributes the most to the degradation of contaminants. Phytotoxicity tests using *Lactuca sativa* seeds showed that solutions after photocatalytic reaction did not show toxicity to plant germination and growth.

KEYWORDS

Industrial waste, Reactive black 5, Oxytetracycline, Atrazine, Photodeposition, ZnO.

1. INTRODUCTION

With increasing industrial development, many pollutants are being released into the environment, significantly damaging water, soil and air. Among these pollutants, most organic contaminants, such as dyes, drugs, pesticides, and personal hygiene products, present risks to animals and humans, even in small amounts. In addition, these contaminants tend to persist in the ecosystem and are resistant to conventional treatments. Photocatalysis is a promising method to treat effluents containing organic pollutants that are difficult to degrade (GE et al., 2021, LI et al., 2022).

In photocatalysis, reactions are conducted through electronic excitation on the surface of a semiconductor with a certain bandgap energy (the minimum energy required to excite an electron from the valence band (VB) to the conduction band (CB)). When a semiconductor is irradiated by light with an energy equal to or greater than the bandgap energy, an electron in the VB (lower energy) is promoted to the CB (higher energy), forming an electron/hole pair (e^-/h^+). The hole formed in the VB can react with water molecules or hydroxyl ions in the reaction medium and form hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$). The electron in the CB can react with molecular oxygen and form superoxide radicals ($\bullet\text{O}_2^-$) (ZHU et al., 2021). The reactive species generated during the process can break down harmful molecules into smaller molecules, which may decrease the toxicity of persistent pollutants (PASINI et al., 2021).

Photocatalysts derived from waste are increasingly attracting the interest of the scientific community from both an economic and environmental point of view. Such materials are being pursued to add value to waste by incorporating it into other production processes, in addition to reducing disposal problems and fostering a circular economy (ALCARAZ et al., 2020, RODRÍGUEZ-PADRÓN, LUQUE, MUÑOZ-BATISTA, 2021).

Electric arc furnace dust (EAFD) is a solid waste that is commonly generated during the steel refining process and has a complex composition, and the main oxides in the waste are zinc and iron (ALCARAZ et al., 2020). The substantial content of ZnO, a semiconductor that has been widely used in photocatalytic processes due to its high activity and chemical stability, implies that the application of EAFD in the photodegradation of organic contaminants may be promising (KAMALI, SHEIBANI, ATAIE, 2021).

Therefore, in this study, EAFD was modified to support metallic silver particles (Ag^0) on the surface using the photodeposition method. In this process, a semiconductor is exposed to radiation, which promotes the excitation of electrons from the VB to the CB, forming an electron/hole pair (e^-/h^+). The excited electrons are transferred to metal ions in aqueous solution,

promoting the reduction and photodeposition of metal (M^0) on the semiconductor surface. The photochemical reactions that occur in this process are described in Equations 1-3.



The presence of a noble metal on the semiconductor surface can effectively improve the charge separation of the e^-/h^+ pair, providing an increase in photocatalytic performance (LIU et al., 2021). For this reason, different amounts of silver were deposited on the EAFD surface, and the efficiency of the obtained photocatalysts was evaluated in the photocatalytic degradation of the dye reactive black 5 (RB5), oxytetracycline (OTC) and atrazine (ATZ) in the presence of UV light.

2. METHODOLOGY

2.1. Photocatalyst Source and Preparation

2.1.1. EAFD

Waste EAFD with a high zinc oxide content was provided by a steel mill located in Minas Gerais.

The EAFD was sieved using a 200-mesh sieve superimposed on a 500-mesh sieve. Only the material retained in the 500-mesh sieve was used in this study.

2.1.2. Modification of EAFD with Ag

Ag/EAFD photocatalysts were obtained through the photodeposition method according to the methodology of Vaiano et al. (2018), with modifications.

To obtain the Ag/EAFD photocatalysts, different amount of EAFD and AgNO_3 were added to 100 mL of distilled water. The mixture was kept under constant stirring and irradiated with a UV-A lamp (8 W, 365 nm) for 60 minutes. Throughout the reaction time, N_2 was bubbled into the reaction medium. After photodeposition, the suspension was filtered, washed several times with distilled water and finally dried in an oven at 90 °C.

Different amounts of the metal were photodeposited on the surface (0.25, 0.5, 1.0 and 2.0% wt./wt.), and the photocatalysts were named as follows: 0.25 Ag/EAFD, 0.5 Ag/EAFD, 1.0 Ag/EAFD and 2.0 Ag/EAFD. Table 1 shows the amounts of AgNO_3 and EAFD used to obtain the Ag/EAFD photocatalysts.

Table 1: Masses of AgNO₃ and EAFD used to obtain Ag/EAFD photocatalysts.

Catalyst	Mass (g)		Ag/EAFD ratio
	AgNO ₃	EAFD	
0.25 Ag/EAFD	0.005 g	1.995 g	0.25 x 10 ⁻²
0.5 Ag/EAFD	0.010 g	1.990 g	0.50 x 10 ⁻²
1.0 Ag/EAFD	0.020 g	1.980 g	1.00 x 10 ⁻²
2.0 Ag/EAFD	0.040 g	1.960 g	2.00 x 10 ⁻²

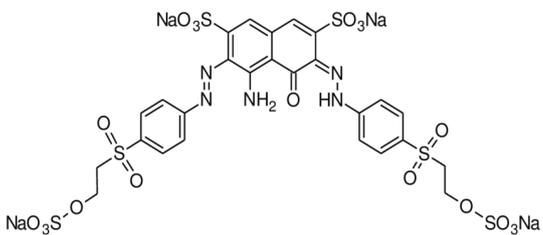
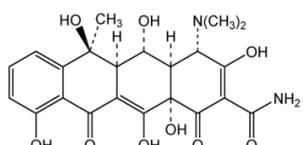
2.2. Characterization

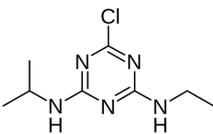
The different characterization techniques used to analyze EAFD and the Ag/EAFD photocatalysts included X-ray fluorescence spectrometry (XRF), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-vis DRS).

2.3. Photocatalytic Reactions

The EAFD and the photocatalysts obtained in this study were applied to the degradation of different classes of organic contaminants: the dye reactive black 5 (RB5 - 50 mg/L), the antibiotic oxytetracycline (OTC - 20 mg/L) and the herbicide atrazine (ATZ - 5 mg/L). Table 2 shows the structural formulas, molecular weight and maximum absorption wavelengths of the organic contaminants used in this study.

Table 2: Organic contaminants used in the photodegradation reactions.

Contaminant	Molecular and Structural Formula	Molecular Weight (g/mol)	λ _{max} (nm)
Dye - Reactive black 5 (RB5)	$C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$ 	991.82	598
Drug - Oxytetracycline (OTC)	$C_{22}H_{24}N_2O_9 \cdot 2H_2O$ 	496.46	354

Herbicide - Atrazine (ATZ)	$C_8H_{14}ClN_5$ 	215.68	222
----------------------------------	---	--------	-----

The photodegradation reactions were performed in a batch photoreactor with dimensions of 55 x 40 x 50 cm. The apparatus contained two low-pressure mercury lamps with powers of 15 and 36 W (1,200 mW/cm²), a cylindrical container 12.5 cm in diameter and a magnetic stirrer. The internal walls were covered with mirrored paper to improve radiation scattering.

The photocatalytic tests were performed with 200 mL of contaminant solution (RB5, OTC and ATZ) and 60 mg of photocatalyst (EAFD; 0.25, 0.5, 1.0 and 2.0 Ag/EAFD) under constant stirring and at the natural pH of the solution (pH ~ 5.0). The solutions were left in the dark for 60 minutes to evaluate the adsorption of the contaminant by the photocatalyst, and then the Hg lamps were turned on to start the photodegradation process. During the reactions, the contaminant solution containing the photocatalyst was located 20 cm from the radiation source.

For kinetic analysis of contaminant degradation during the photocatalytic reactions, aliquots (3.0 mL) were removed at regular intervals (every 15 minutes in the first 60 minutes of the reaction and every 30 minutes until the end of the reaction). These aliquots were centrifuged, and the absorbance of the supernatant was analyzed in a UV–vis spectrophotometer (Genesys 10S UV–Vis) at wavelengths of 598, 354 and 222 nm for RB5, OTC and ATZ, respectively.

2.4. Effect of Radical Scavengers on Photodegradation

Photocatalytic tests were performed in the presence of radical scavengers to determine the main radical responsible for the degradation of the contaminants using the methodology of Yu et al., 2019. The tests performed using the same photodegradation conditions and the material with the highest efficiency (2.0 Ag/EAFD). Solutions (1 mmol/L) of the scavengers methanol (\bullet OH scavenger), NaN₃ (\bullet O₂ scavenger) and p-benzoquinone (1 O₂ scavenger) were applied in reactions with the contaminants RB5, OTC and ATZ. The contaminant solutions were prepared at initial concentrations of RB5 - 50 mg/L, OTC - 20 mg/L and ATZ - 5 mg/L and mixed with each scavenger solution.

2.5. Evaluation of the Toxicity of Degradation Products

Phytotoxicity tests were performed for solutions of RB5 (initial concentration 50 mg/L), OTC (initial concentration 20 mg/L) and ATZ (initial concentration 5 mg/L) and the same solutions treated with the photocatalyst 2.0 Ag/EAFD for 300 minutes of reaction. In this test, commercial seeds of the lettuce *Lactuca sativa* (bioindicator organism) were exposed to the above solutions to analyze the phytotoxic effects of the selected contaminants.

The tests were performed with commercial *L. sativa* (ISLA, germination > 90%, analysis date < 6 months from the date of the experiment). During the study, 20 lettuce seeds (*L. sativa*) were placed in each sterile Petri dish. Each test was performed in quintuplicate. The plates contained qualitative filter paper and were covered with aluminum foil to avoid the influence of light. The filter paper was moistened with approximately 5 mL of the solution to be evaluated, and the seeds were placed on it. To maintain the humidity of the filter papers during the test, the Petri dishes were wrapped with transparent plastic film and incubated in the absence of light at constant temperature of 24 ± 2 °C for 96 hours. Every 24 hours, when necessary, they were moistened again with the same solution.

The percentage of germinated seeds was recorded after 24, 36, 48, 60, 72, 84 and 96 hours of exposure to the treatments, while root and shoot growth was determined with a digital caliper after 96 hours of exposure to the solutions.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Characterization of Materials

3.1.1. X-ray Fluorescence Spectrometry (XRF)

EAFD and the Ag/EAFD photocatalysts were subjected to XRF analysis, which allowed accurate determination of their composition. The percentages of the major elements in EAFD obtained by XRF are shown in Table 3.

Table 3: Results of XRF analysis of EAFD and the Ag modified materials.

Material	Element Content (%)				
	Zn	Mg	Ag	Fe	Si
EAFD	60.6	32.1	-	3.9	3.4
0.25 Ag/EAFD	75.8	17.8	0.2	4.1	2.1
0.5 Ag/EAFD	74.5	18.3	0.5	4.2	2.5
1.0 Ag/EAFD	75.6	17.7	0.7	4.1	1.9
2.0 Ag/EAFD	76.0	16.5	1.6	4.1	1.7

High levels of ZnO (60.6%) and MgO (32.1%) were observed in the XRF elemental analysis results (Table 3). The high ZnO content in the residue enables its application in photocatalytic reactions, since it is one of the most applied semiconductors in these reactions (NASUHA, ISMAIL, HAMEED, 2016, SALAMAT, YOUNESI, BAHRAMIFAR, 2017).

These results show that Ag⁰ particles were deposited on the EAFD surface during the synthesis. Regarding Ag content, the values obtained for the 0.25 and 0.5 Ag/EAFD catalysts are very close to the theoretical values. However, the values obtained for the 1.0 and 2.0 Ag/EAFD catalysts are lower than the expected by theory revision. These results suggest that the photochemical reduction of Ag⁺ ions in solution was incomplete when the Ag/EAFD ratio was greater than 0.50×10^{-2} . This may be related to the exposure time to UV radiation during the photodeposition reaction, which may have been insufficient to promote the silver reduction. However, the silver content effectively deposited on EAFD gradually increases according to the nominal Ag content. The same result was observed by Vaiano et al. (2018), whom photodeposited silver on commercial ZnO.

The reduction in MgO (32.1%) and SiO₂ (3.4%) contents to approximately 17.6 and 2.1%, respectively, indicates that these phases were leached during the silver photodeposition reaction.

3.1.2. X-ray Diffraction (XRD)

The crystalline phases in EAFD and in the silver modified materials were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and are shown in Figure 1.

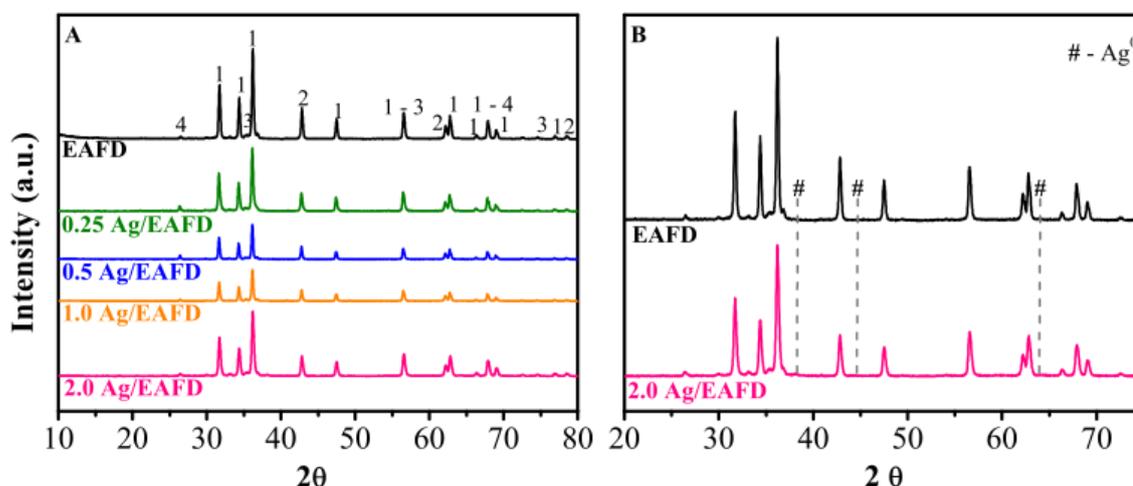


Figure 1: Diffractograms of EAFD and 0.25, 0.5, 1.0 and 2.0 Ag/EAFD (A). Expanded view of the diffractograms of EAFD and 2.0 Ag/EAFD (B). (Identified crystalline phases - 1: ZnO, 2: MgO, 3: Fe₃O₄ and 4: SiO₂).

The intense and well-defined signals observed in Figure 1 (A) clearly show the presence of crystalline phases of ZnO (JCPDS 36-1451) and MgO (JCPDS 43-1022) in the EAFD and Ag/EAFD photocatalysts. Discrete lower intensity diffraction lines can be observed at 35.5, 57.1 and 74.2, suggesting the presence of Fe₃O₄ (JCPDS 19-629), and at 26.5 and 67.9, indicating the presence of SiO₂ (JCPDS 1-649) in the studied materials. These results corroborate those obtained by XRF.

However, diffraction lines corresponding to metallic silver are not visible in the diffractograms of the Ag/EAFD samples (Figure 1 (B)), which can be explained by the low content of the metal in the photocatalysts.

3.1.3. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

Figure 2 shows the FTIR spectra obtained for the materials (EAFD and 0.25, 0.5, 1.0 and 2.0 Ag/EAFD) in the range of 4000 to 400 cm⁻¹.

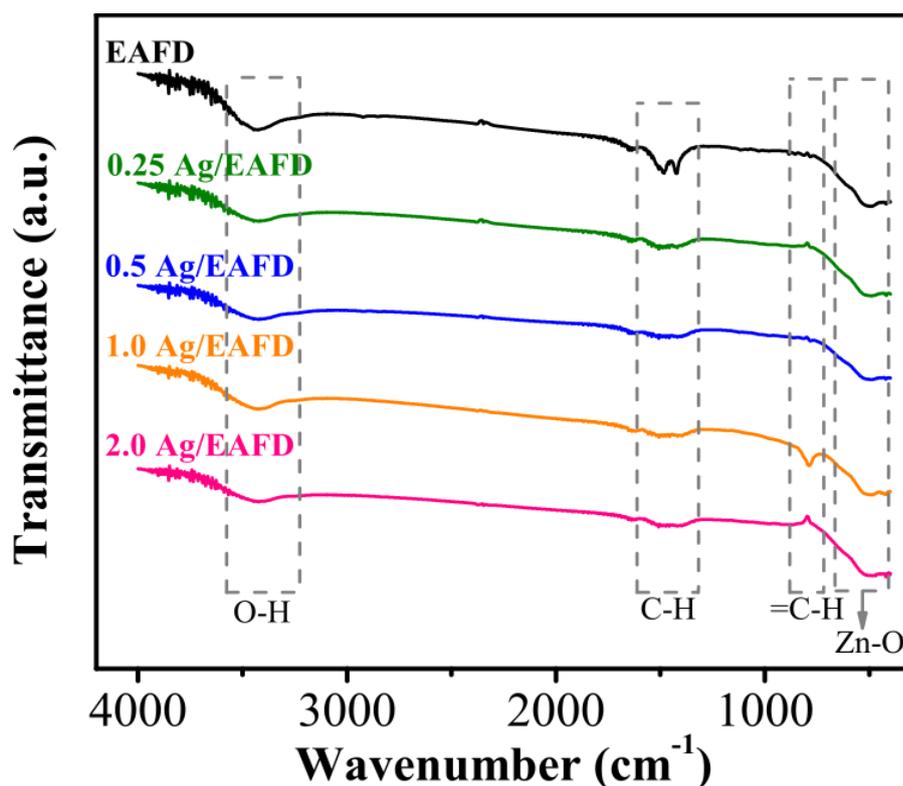


Figure 2: Infrared spectra of EAFD and 0.25, 0.5, 1.0 and 2.0 Ag/EAFD.

Water and carbon dioxide molecules are easily adsorbed on the materials. Therefore, Figure 2 shows a wide band at 3400 cm⁻¹ associated with the O-H stretching vibrations of surface water molecules (ANSARI et al., 2017).

Two bands indicate the presence of organic matter in the EAFD. The band at 1450 cm^{-1} is associated with C-H bending vibration. The band at 780 cm^{-1} is characteristic of bending vibration of =C-H (MAHALAKSHMI, HEMA, VIJAYA, 2020).

The bands observed at low wavenumbers (close to 490 cm^{-1}) are attributed to the stretching vibration of Zn-O and confirm the presence of the semiconductor in the materials (MAHALAKSHMI, HEMA, VIJAYA, 2020).

3.1.4. UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy in (UV-vis DRS)

The UV-vis DRS spectra are represented in Figure 3, in which the bandgap of the materials was calculated using the Kubelka-Munk function and the Tauc method (which is proportional to the absorption of radiation) (PEREIRA et al., 2011).

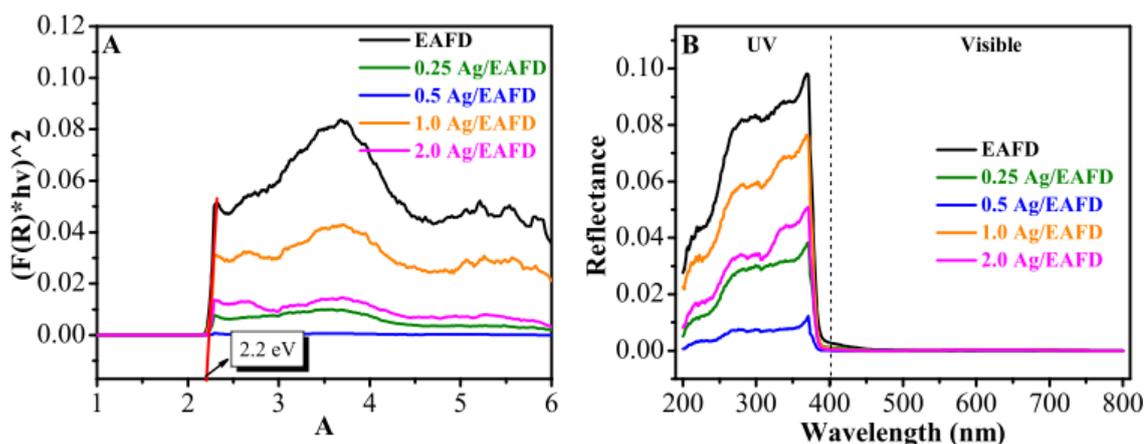


Figure 3: TAUC plot (A) obtained from the diffuse reflectance spectra (B) for the photocatalysts EAFD and 0.25, 0.5, 1.0 and 2.0 Ag/EAFD.

The results indicate a bandgap of 2.2 eV for all samples. This value is lower than that found in the literature for ZnO (3.37 eV) (VAIANO et al., 2018). This lower bandgap value may be related to the composition of EAFD, which consists of different oxides. Note that the presence of silver did not affect the bandgap energy value, as expected, because a small percentage of silver was added to the surface of EAFD but the intent was not to modify the semiconductor's electronic properties (VAIANO et al., 2018). The presence of silver contributes to a decrease in the recombination of e^-/h^+ pairs (VAIANO et al., 2018). The diffuse reflectance spectra indicate that the materials do not absorb in the visible region; this result is in disagreement with Vaiano et al. (2018).

3.1.5. Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)

The EDS mapping images of EAFD are shown in Figure 4.

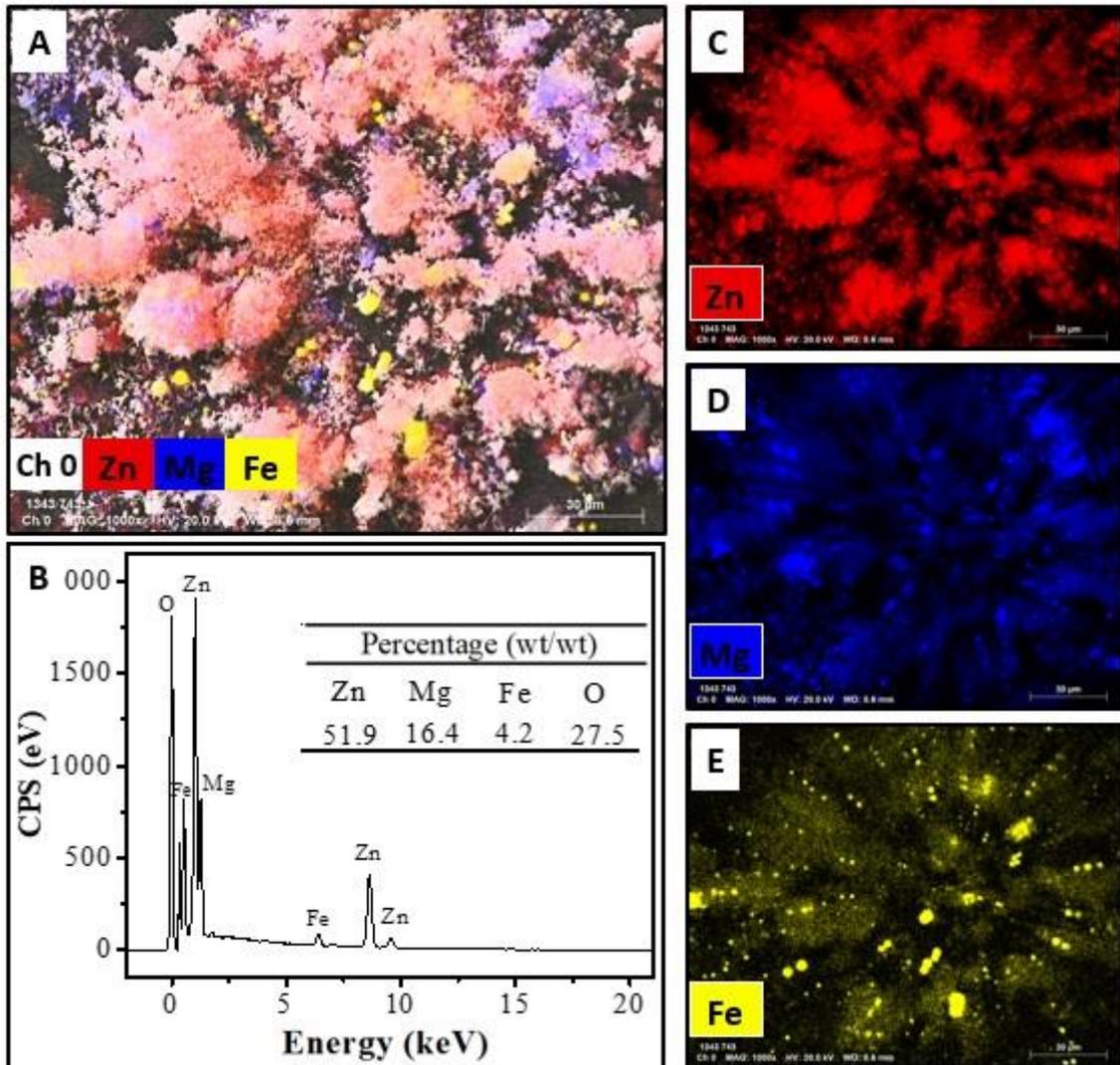


Figure 4: SEM–EDS micrographs and EAFD mapping results.

Figure 4 shows the predominance of the elements Zn, Mg and Fe in EAFD. The results show that zinc oxide (Figure 4 C) and magnesium oxide (Figure 4 D) are present in larger quantities and are homogeneously distributed on the waste surface. There are also many clusters of ZnO and MgO particles, so that the latter are more isolated. On the other hand, iron oxide (Figure 4 E) is distributed in a discrete manner with smaller clusters and spherical shapes of varying dimensions, which are homogeneously distributed and present in smaller quantities. Figure 4 B shows the EDS graph and the levels (semiquantitative values) of Zn, Mg, Fe and O

in the analyzed region in the EAFD sample. Note that the zinc content is higher than those of other elements, proving again that ZnO is the predominant phase in the sample.

Figure 5 shows the mapping images and EDS plots obtained from two distinct regions of the 2.0 Ag/EAFD sample.

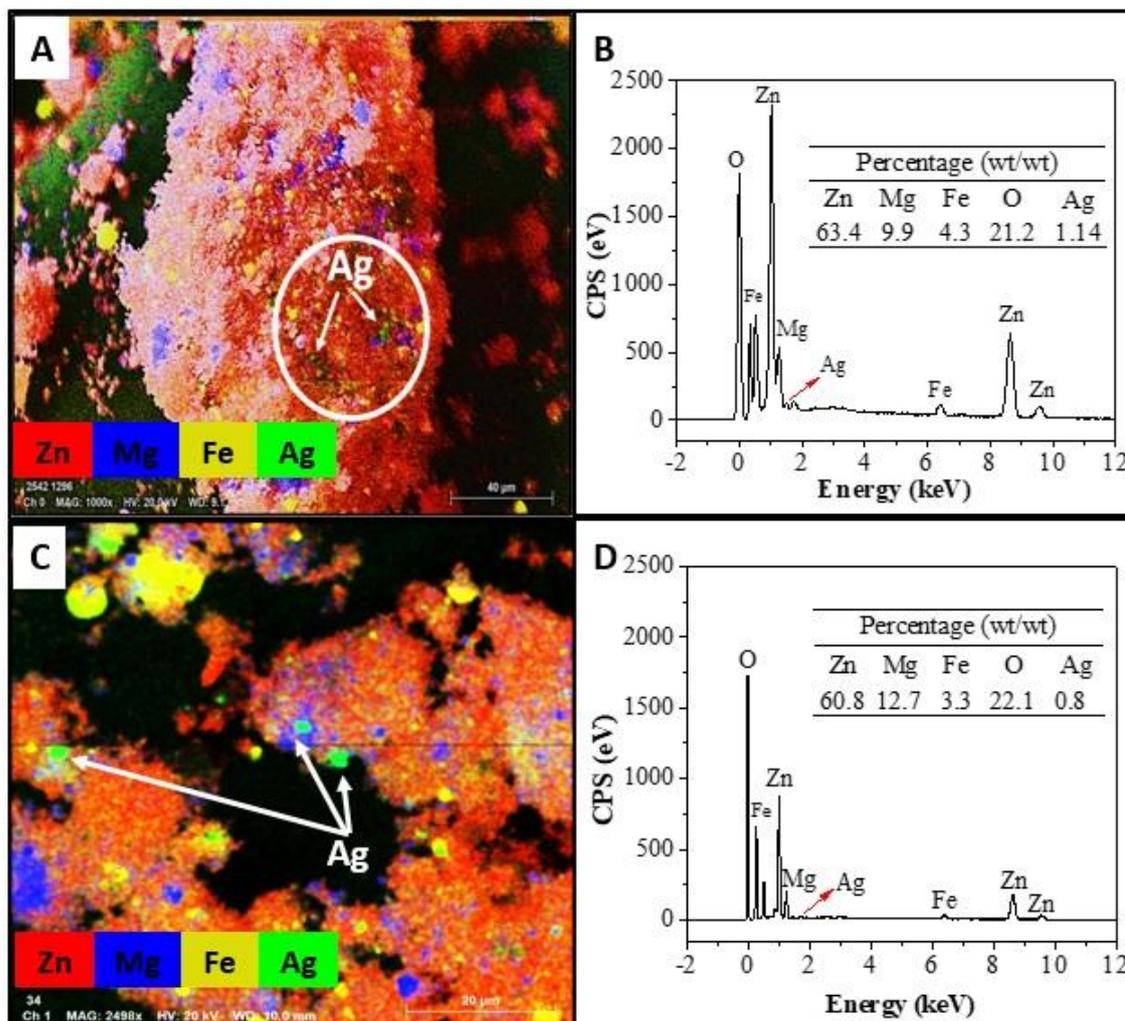


Figure 5: SEM-EDS micrographs of two regions of the 2.0 Ag/EAFD sample.

Figures 5 A and 5 C show small round silver particles (green) on the surface of EAFD. Figures 5 B and 5 D show that the Ag content in the analyzed regions is 1.14 and 0.8%, respectively. The silver present in different regions of the sample indicates that photodeposition was effective. In the SEM-EDS results of the other materials (0.25, 0.5 and 1.0 Ag/EAFD), it is not possible to note the presence of silver due to the low percentage of the metal. These results also show that the percentage of magnesium in the sample was reduced after modification with silver, which corroborates the XRF results.

3.2. Photocatalytic Reactions

The photocatalytic degradation of three organic contaminants was performed to validate the efficiency of the photocatalysts EAFD and 0.25, 0.5, 1.0 and 2.0 Ag/EAFD.

Figure 6 shows the photodegradation of the dye RB5 (7 A), the drug OTC (7 B) and the herbicide ATZ (7 C) in the absence (photolysis) and presence of the photocatalysts.

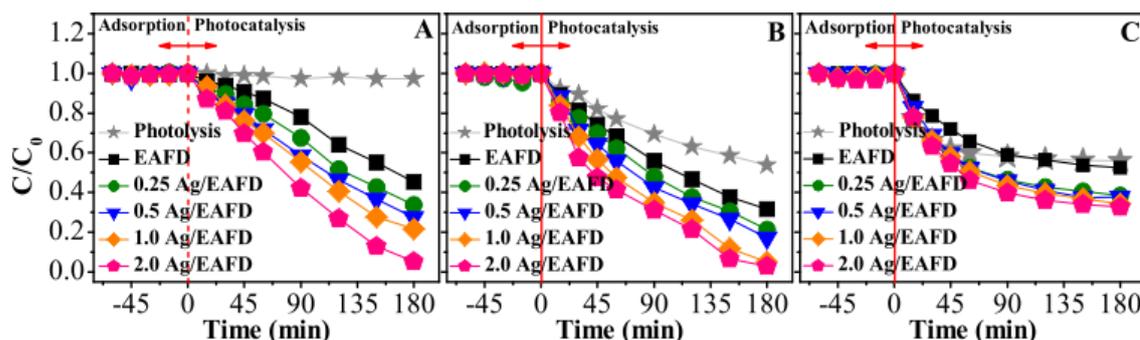


Figure 6: Photocatalytic degradation of 200 mL of RB5 (50 mg/L) (A), OTC (20 mg/L) (B) and ATZ (5 mg/L) (C) in the absence (photolysis) and presence of the photocatalysts EAFD and 0.25, 0.5, 1.0 and 2.0 Ag/EAFD (60 mg photocatalyst) under UV-C irradiation (51 W).

The results of the photolysis reaction (with contaminant and light, in the absence of a photocatalyst) show that the dye RB5 (Figure 6. A) did not undergo significant discoloration after 180 minutes of reaction, which confirms its stability when exposed to UV radiation. The same was not observed for OTC (Figure 6. B) and ATZ (Figure 6. C), which decreased in concentration by 46 and 42%, respectively, confirming the photosensitivity of these compounds to UV radiation. Both contaminants are susceptible to direct photolysis. Many authors have studied the degradation of these organic compounds and observed a high removal efficiency of these compounds from aqueous media by photolysis (JIN et al., 2016, JIN et al., 2017, MOREIRA et al., 2021, WU et al., 2021, WU et al., 2022).

Before starting the photodegradation reactions, the solutions of the model contaminants were placed in contact with the photocatalysts for 60 minutes to reach adsorption-desorption equilibrium. The results of the adsorption tests show that RB5, OTC and ATZ are not adsorbed by the photocatalysts during the first 60 minutes of contact (Figure 6).

When the radiation was turned on, the concentration of the contaminants decreased progressively for all materials, showing that EAFD and the photocatalysts (0.25, 0.5, 1.0 and 2.0 Ag/EAFD) are photocatalytically active.

Figure 6 also shows that the higher the content of silver photodeposited on the EAFD surface, the higher the contaminant degradation rate. The 2.0 Ag/EAFD photocatalyst has greater contaminant degradation efficiency than the other materials. This higher efficiency is

attributed to the better separation capacity of the load carriers. Similar results were obtained by Liu et al. (2019) and Vaiano et al. (2018), who evaluated the efficiency of synthetic ZnO supported Ag for the degradation of the dyes methylene blue, methyl orange and rhodamine B and the organic compound phenol, which is highly toxic.

The data profile in Figure 6.A is linear, indicating that the degradation kinetics of RB5 by the photocatalysts are pseudo-zero order. Thus, the values of the kinetic constants (k) were obtained as the linear slope coefficient of the graph of C/C_0 versus time (min). In contrast, the OTC and ATZ degradation results (Figures 6.B and 6.C) show that degradation was faster in the first minutes of the reaction, which suggests pseudo-first-order kinetics. Therefore, the reaction data were subjected to pseudo-first-order kinetic treatment, and the values of the kinetic constants were obtained by the slope of the line obtained by plotting $\ln(C/C_0)$ versus time (min) (Figure S1, supplementary material).

The values of the correlation coefficients, r^2 , confirm pseudo-zero-order and pseudo-first-order kinetics for the photodegradation reaction of the dye and of the drug and herbicide, respectively (Table S1, supplementary material). The values of the kinetic constants are shown in Figure 7.

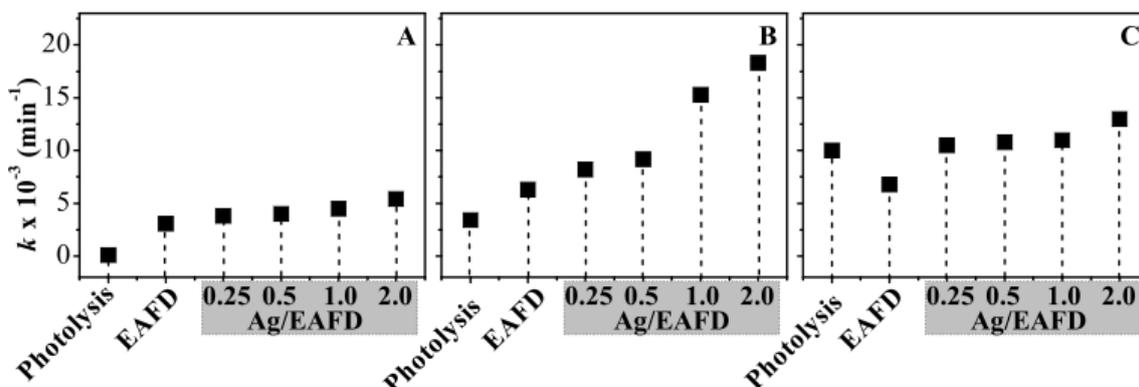


Figure 7: Kinetic velocity constants of the pseudo-zero-order model for RB5 (180 min) and the pseudo-first-order model for OTC (180 min) and ATZ (60 min).

The values of the kinetic constants (k) increase with the silver content deposited on the EAFD surface. For the dye RB5, this increase is gradual; however, the value of k for the photocatalyst 2.0 Ag/EAFD is 1.7 times greater than the one obtained for EAFD. For OTC, the kinetic constant for the reaction with 2.0 Ag/EAFD is approximately 3.0 times greater than that in the presence of EAFD. These results confirm that the addition of silver to the waste considerably improves the photocatalytic activity. However, for the herbicide ATZ, the value of the kinetic constant decreases when EAFD is used as a photocatalyst compared to the

photolysis reaction. The reactions with the photocatalysts 0.25, 0.5 and 1.0 Ag/EAFD showed k values very similar to that of the photolysis reaction (5 to 10% growth).

These results show that the ZnO present in EAFD has photocatalytic activity and that the efficiency is increased when Ag particles are deposited on the surface. This effect was more evident in all reactions with the catalyst with a higher silver content (2.0 Ag/EAFD).

Figure 8 shows the percentages of contaminant degradation at 180 and 300 minutes of reaction in the presence of the studied photocatalysts.

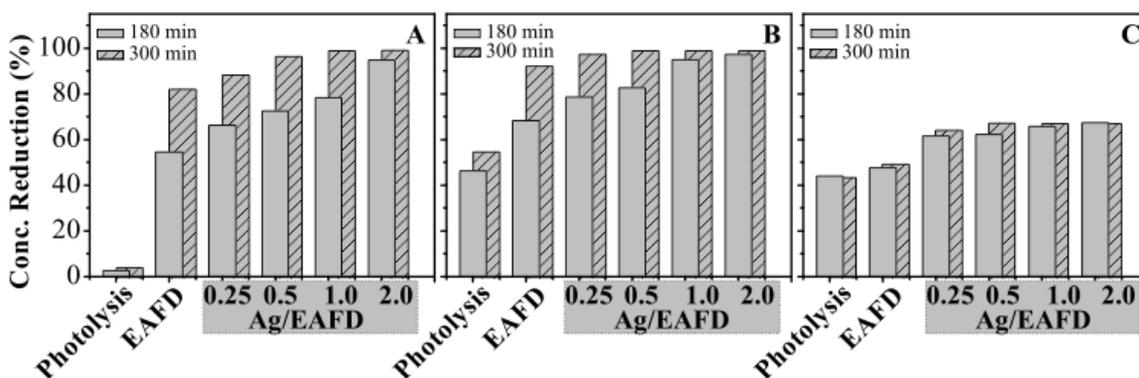


Figure 8: Reduced concentrations of RB5 ($C_0 = 50$ mg/L) (A), OTC ($C_0 = 20$ mg/L) (B) and ATZ ($C_0 = 5$ mg/L) (C) in reactions with EAFD and 0.25, 0.5, 1.0 and 2.0 Ag/EAFD (60 mg photocatalyst) under UVC irradiation (51 W) for 180 and 300 minutes.

Note that the efficiency increases with the Ag content on the catalyst surface and with the reaction time, especially in the reactions with RB5 and OTC. In the ATZ degradation reactions, the efficiency practically did not change with the reaction time, with less than 70%. Figure 9 shows the UV-vis spectra between 200 and 800 nm for RB5, OTC and ATZ photolytic degradation with the photocatalyst 2.0 Ag/EAFD.

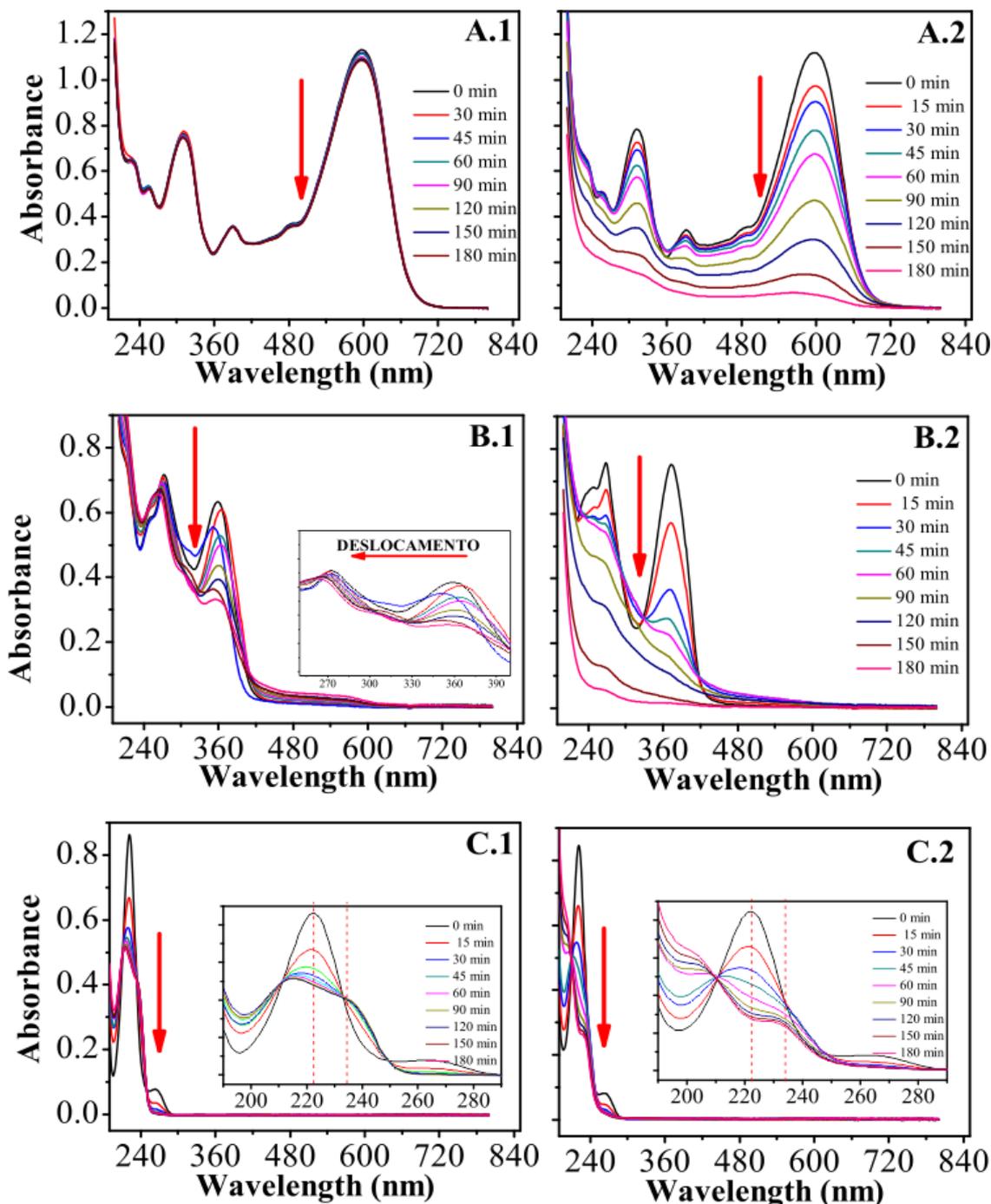


Figure 9: UV–vis spectra for the photodegradation of 200 mL of the contaminants RB5 ($C_0 = 50$ mg/L) (A), OTC ($C_0 = 20$ mg/L) (B) and ATZ ($C_0 = 5$ mg/L) (C) at the natural pH of the solution (pH 5) in the absence of photocatalyst (photolysis) (1) and in the presence of 60 mg of the photocatalyst 2.0 Ag/EAFD under UVC irradiation (51 W) for 180 minutes.

Note that the dye (Figure 9-A.1 and A.2) has a maximum absorption band at 598 nm. This corresponds to the N=N (azo) chromophore group of RB5 (PEREIRA et al., 2019), which absorbs radiation at this wavelength. The drug (Figure 9-B.1 and B.2) has two wavelengths of maximum absorption, 276 and 354 nm, which decrease continuously; however, its

concentration was monitored at 354 nm. For the herbicide, the maximum absorption band is located at 222 nm (Figure 9 - C.1 and C.2).

It is also observed in the UV–vis spectra that the absorbance intensity decreases over the reaction time for all contaminants, except for RB5 photolysis (Figure 9-A.1). This result shows the stability of the dye RB5 when exposed to UV-C radiation. The decrease in absorbance observed in the other reactions is due to changes in the chemical structure of the contaminant molecule.

In the photodegradation of RB5 by 2.0 Ag/EAFD (Figure 9-A.2), the intensities of all bands decrease with the increasing of reaction time. The appearance of new absorption bands or the displacement of the existing bands was not observed in the UV–vis spectra, which shows that the intermediates formed during these reactions were not detected under the experimental conditions.

During the photolysis of OTC (Figure 9 - B.1), there is a small shift (hypsochromic change) in the wavelength, which indicates that OTC is being consumed and that other, similar, products are being formed simultaneously (DALMAZIO et al., 2007). In photocatalysis with 2.0 Ag/EAFD (Figure 9-B.2), the bands do not undergo this displacement, new bands are not created and the absorbance decreases considerably during the reaction, indicating that the OTC molecule is being degraded.

The UV–vis spectra of the ATZ photolysis and photocatalysis reactions in the presence of 2.0 Ag/EAFD (Figures 9-C.1 and C.2) show that the band at 222 nm decreases considerably until 30 and 90 minutes of reaction, respectively. It is also noted the widening of the main band (222 nm). This result is related to the formation of hydroxyatrazine (HATZ), an intermediate formed during the oxidation/degradation of ATZ. This intermediate has an absorbance (238 nm) close to that of ATZ (222 nm), which causes spectral interference, preventing the quantification of contaminant degradation after a certain reaction time. Under the experimental conditions in this study, this time is close to 90 minutes (Figure 7. C), since the concentration of ATZ decreases very little with the reaction time. The UV–vis spectra in Figures 9-C.1 (photolysis of ATZ) and C.2 (photocatalysis of ATZ + 2.0 Ag/EAFD) show that as the absorbance band of ATZ (222 nm) decreases, another band appears at 238 nm, indicating the formation of HATZ, as also observed in the study by Moreira et al. (2022). According to Moreira et al. (2022), ATZ is converted into HATZ in the first stage of the degradation reaction (Equation 4), which reduces the degradation rate due to competition reactions with the intermediate. Thus, the stabilization of the ATZ degradation reaction observed in Figures 6, 8

and 9 is due to competition reactions and spectral interference and not to the loss of photocatalyst activity.



Given the results, it can be stated that the electric arc furnace dust, EAFD, has high efficiency in the degradation of the dye and drug (55 and 68% in 180 minutes of reaction, respectively - Figure 8), without any previous treatment. When EAFD is modified with silver (2.0 Ag/EAFD), c.a. 100% of both contaminants can be removed in the same reaction time.

3.3. Effect of Radical Scavengers on Photodegradation

During photocatalysis, four reactive oxygen species (ROS) are formed: superoxide radicals ($\bullet\text{O}_2^-$), hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$), hydroperoxyl radicals ($\bullet\text{OOH}$) and singlet oxygen ($^1\text{O}_2$). The formation of these reactive species depends on the photocatalyst and the conditions adopted in the process (NOSAKA Y., NOSAKA A., 2017).

The possible role of ROS during the photodegradation process of RB5, OTC and ATZ with 2.0 Ag/EAFD as a photocatalyst was evaluated by adding the following scavenging reagents: ethanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ - 1 mmol/L) for hydroxyl radicals, sodium azide (NaN_3 - 1 mmol/L) for superoxide radicals, and p-benzoquinone (p-BQ - 1 mmol/L) for singlet oxygen (YU et al., 2019). These reactions were compared to those without the presence of a scavenging agent, denoted WS. Figure 10 shows the effects of the scavengers on the photocatalytic performance.

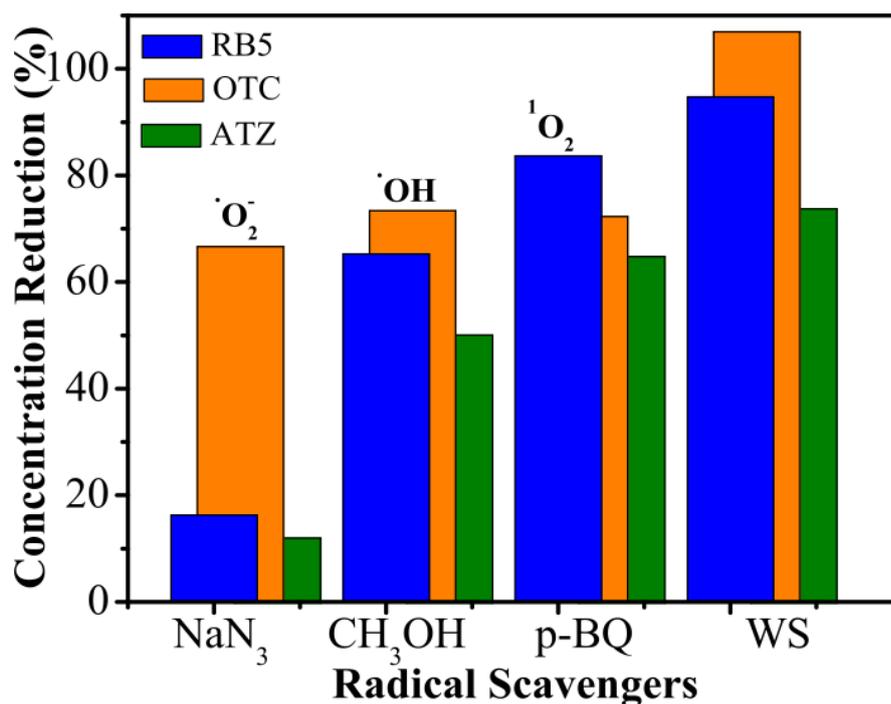


Figure 10: Effect of radical scavengers on the reduction in concentration of the contaminants RB5 (50 mg/L), OTC (20 mg/L) and ATZ (5 mg/L) by the photocatalyst 2.0 Ag/EAFD (60 mg) during 180 minutes of reaction in the presence of UVC radiation (51 W).

All scavenging agents influenced the photodegradation efficiency since they caused a decrease in the removal percentage of contaminants.

The greatest reduction in photocatalytic activity was observed when the reactions were performed in the presence of sodium azide. In this case, the degradation rate of RB5, OTC and ATZ decreased by 78, 37 and 56%, respectively. This greater reduction indicates that the $\bullet\text{O}_2^-$ radical contributes the most to the photocatalytic reactions in this study. According to Li, Lyu and Lang (2021), $\bullet\text{O}_2^-$ is considered a long-lived chemical species when compared to other ROS, which explains the greater contribution of this radical to the efficiency of the reactions.

Ethanol, which eliminates $\bullet\text{OH}$, also influenced the efficiency of the reaction, with a decrease in degradation of 30% for RB5, 31% for OTC and 22% for ATZ. Although the $\bullet\text{OH}$ radical is considered the most efficient in degradation processes because it has a high standard reduction potential, the results show that degradation is more affected by the $\bullet\text{O}_2^-$ radical.

The reduction in efficiency in the presence of p-BQ ($^1\text{O}_2$ scavenger) is 11% for RB5, 32% for OTC and 8% for ATZ. The influence of this radical scavenger is even lower than that of the previous scavengers. This is because singlet oxygen is an excited state of molecular oxygen and can easily return to the ground state, which gives this species a short lifespan (LI, LYU AND LANG, 2021).

Thus, the results indicate that the $\bullet\text{O}_2^-$ radical is the main species responsible for the degradation of contaminants RB5, OTC and ATZ. This conclusion is in agreement with the studies by Tian et al. (2020) and Yu et al. (2019).

3.4. Evaluation of the Toxicity of Reactive Black 5, Oxytetracycline, Atrazine and Degradation Intermediates

During the degradation of organic compounds by chemical processes, such as photolysis and photocatalysis, the formation of intermediates usually occurs before complete mineralization. Often, these compounds have some toxicity, so it is important to evaluate or ensure that all organic matter in the effluent has been mineralized. Thus, to investigate the effect of the photoproducts of RB5, OTC and ATZ, phytotoxicity tests were performed on *L. sativa* lettuce seeds. These tests were performed by macroscopic analysis of germination (Table 4) and root growth after exposure of the seeds to the contaminants (at 0 and 300 minutes of reaction with 2.0 Ag/EAFD) (Figure 11).

Table 4: Germination of *Lactuca sativa* seeds exposed to the control (-) (NC), control (+) (PC), EAFD+water (EAFD), RB5, OTC and ATZ before and after treatment by photocatalysis using 2.0 Ag/EAFD.

Bioassay	Average Germination (%)
	96 h
NC	99
PC	96
EAFD	95
RB5 Before Treatment	96
RB5 After Treatment	100
OTC Before Treatment	0
OTC After Treatment	87
ATZ Before Treatment	88
ATZ After Treatment	92

The phytotoxicity results for EAFD, the contaminants (RB5, OTC and ATZ – before treatment) and the solutions treated with 2.0 Ag/EAFD (RB5, OTC and ATZ – after treatment) revealed that the seed germination percentage in all treatments, including NC and PC, was higher than 85%, except for OTC (20 mg/L), before treatment. No lettuce seeds germinated in

the presence of OTC, without any treatment, in any of the bioassays, which indicates that the antibiotic is phytotoxic to this test organism.

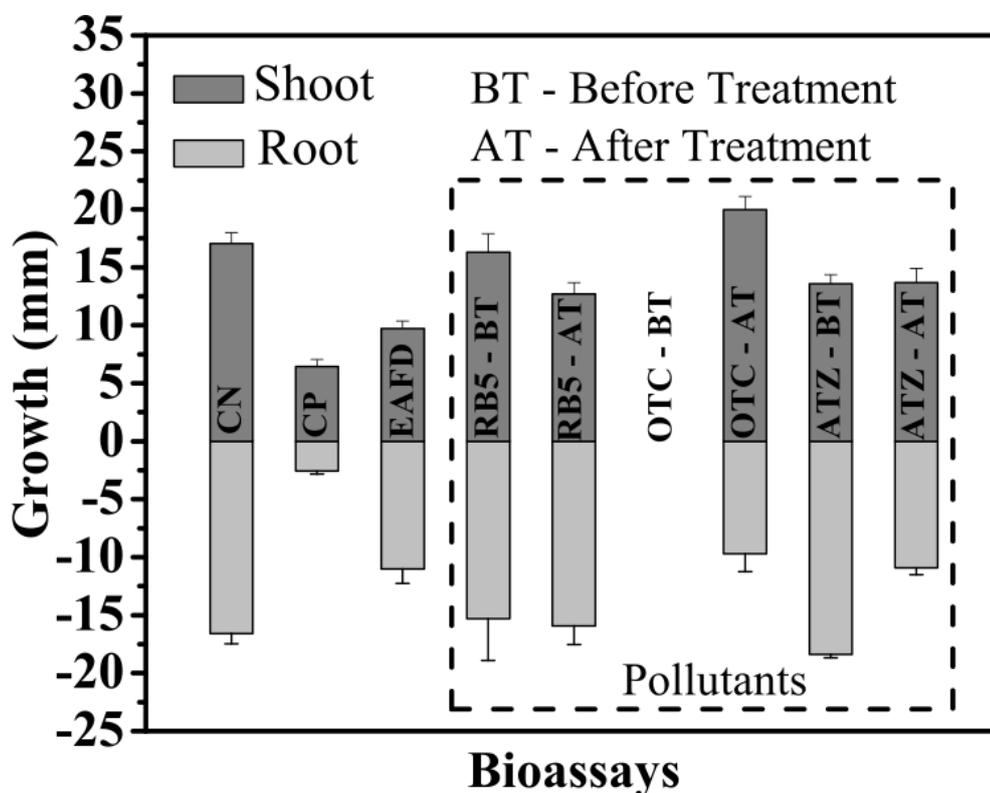


Figure 11: Shoot and root elongation of lettuce (*Lactuca sativa*) affected by control (-) (NC), control (+) (PC), EAFD+water (EAFD), RB5 (50 mg/L), OTC (20 mg/L) and ATZ (5 mg/L) before and after treatment by photocatalysis using 2.0 Ag/EAFD.

There was a large difference in lettuce growth between NC (deionized water) and PC (potassium alum). NC conditions are safe for satisfactory plant germination and growth. PC induces significant inhibition of lettuce growth because $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ is considered phytotoxic to this test organism (MANDAL et al., 2016, VIEIRA, BERNARDES, FERREIRA, 2018).

Thus, in NC, root growth was $16.7 \text{ mm} \pm 0.9$, and shoot growth was $17.1 \text{ mm} \pm 0.9$. In PC, both root growth ($2.6 \text{ mm} \pm 0.2$) and shoot growth ($6.5 \text{ mm} \pm 0.6$) were affected. These results correspond to reductions of 84.5 and 62.2% in root and shoot growth, respectively. Given these two controls, it can be evaluated whether contaminant degradation via photocatalytic treatment with 2.0 Ag/EAFD generated toxic species for the test organism *L. sativa*.

EAFD was in contact with water for 180 minutes under the same conditions as the photocatalytic reactions and showed some toxicity because it reduced root growth by 23.4%

(11.02 mm \pm 1.25) and shoot growth by 38.32% (9.72 mm \pm 0.64), which can be explained by the possible leaching of metals in EAFD into solution.

The dye RB5 at a concentration of 50 mg/L was not toxic to *L. sativa* lettuce seedlings since the root and shoot growth results were close to those of NC. The products of the photodegradation of RB5 by 2.0 Ag/EAFD also showed results close to NC, indicating that no products toxic to the test organism were formed.

As shown in Table 4, exposure of lettuce seeds to 20 mg/L OTC without any previous treatment prevented germination, which indicates that the antibiotic is phytotoxic to *L. sativa* seeds. However, the degradation products after photocatalysis with 2.0 Ag/EAFD have decreased phytotoxicity. Nevertheless, root growth was reduced by 41.6%, and shoot growth was enhanced by 18.0% compared to NC. Even so, these photodegradation products are considered less toxic than the untreated contaminant to lettuce seedlings.

As ATZ is an herbicide, phytotoxicity tests were performed to evaluate ecotoxicity after photocatalytic treatment. ATZ before treatment shows a 20% reduction in shoot growth compared to NC. The reduction is similar for ATZ photodegradation products. Even so, there was a significant decrease in seedling root growth with exposure to ATZ before and after treatment with 2.0 Ag/EAFD, approximately 41%. This indicates that the photogenerated degradation products of this contaminant may be more toxic to this test organism.

4. CONCLUSION

The XRF, XRD, and SEM/EDS results showed that EAFD had high levels of ZnO (60.6%) and MgO (32.0%), and the modified photocatalysts (Ag/EAFD) had varying amounts of Ag (0.22 to 1.57% m/m), which confirmed the presence of the metal on the surface of EAFD. The calculated bandgap (2.2 eV) of the prepared photocatalysts is equal to that of EAFD, showing that Ag did not change the band energy of the materials. The results for the degradation of RB5, OTC and ATZ show that EAFD has great efficiency, but the efficiency increases with the content of Ag deposited on its surface. The kinetic constants of RB5, OTC and ATZ degradation with 2.0 Ag/EAFD were approximately 1.7 and 3.0 times higher than those of the reactions performed with EAFD. These results confirm the effect of Ag particles on the surface of EAFD as a trap for photogenerated electrons during exposure of the photocatalyst to radiation. Radical scavenger reactions showed that the $\bullet\text{O}_2^-$ radical contributes the most to the oxidation of the studied contaminants. Phytotoxicity tests of RB5, OTC and ATZ solutions before 180 minutes of reaction showed that the dye, the herbicide and their reaction

intermediates do not present significant toxicity to seeds of *L. sativa*. In contrast, OTC solution inhibited the germination of 100% of the seeds, while the solution obtained after photocatalysis did not show significant toxicity.

The results obtained in this study show that pure EAFD and Ag modified EAFD have high photocatalytic efficiency, but the presence of metallic silver on the surface of EAFD considerably increases its photocatalytic efficiency. Thus, it can be said that the use of pure or modified EAFD is an interesting alternative application for this waste, which contributes to a circular economy and to sustainable development goals.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

We would like to thank the Federal University of Lavras and CAPQ, where this research was developed, the partner universities that were extremely important in the characterization analyses, the Federal University of Minas Gerais and the Federal University of Triângulo Mineiro, and the development companies that supported this study with the funds offered for institutional programs, the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES), the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq) and the Foundation for Supporting Research of the State of Minas Gerais (FAPEMIG). This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001.

6. REFERENCES

- ALCARAZ, Lorena et al. Photocatalytic activity of electric-arc furnace flue dusts. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 2, p. 1261-1272, 2020. DOI: 10.1016/j.jmrt.2019.11.053.
- ANSARI, Anam et al. Microwave-assisted MgO NP catalyzed one-pot multicomponent synthesis of polysubstituted steroidal pyridines. **New Journal of Chemistry**, v. 42, n. 1, p. 184-197, 2018. DOI: 10.1039/C7NJ03742B.
- COLMENARES, Juan Carlos; LUQUE, Rafael. Heterogeneous photocatalytic nanomaterials: prospects and challenges in selective transformations of biomass-derived compounds. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 3, p. 765-778, 2014. DOI: 10.1039/C3CS60262A.
- DALMÁZIO, Ilza et al. Monitoring the degradation of tetracycline by ozone in aqueous medium via atmospheric pressure ionization mass spectrometry. **Journal of the American**

Society for Mass Spectrometry, v. 18, n. 4, p. 679-687, 2007. DOI: 10.1016/j.jasms.2006.12.001.

FRANCO, Paola et al. Photocatalytic degradation of atrazine under visible light using Gd-doped ZnO prepared by supercritical antisolvent precipitation route. **Catalysis Today**, v. 394-396, p.240-248, 2022. DOI: 10.1016/j.cattod.2021.09.025.

GE, Ming et al. Recent advances in persulfate-assisted TiO₂-based photocatalysis for wastewater treatment: Performances, mechanism and perspectives. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 888, p. 161625, 2021. DOI: doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161625.

JAGER, David et al. Degradation of Reactive Black 5 by electrochemical oxidation. **Chemosphere**, v. 190, p. 405-416, 2018. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.09.126.

JIN, Xin et al. The effect of Cu²⁺ chelation on the direct photolysis of oxytetracycline: A study assisted by spectroscopy analysis and DFT calculation. **Environmental Pollution**, v. 214, p. 831-839, 2016. DOI: 10.1016/j.envpol.2016.04.084.

JIN, Xin et al. Direct photolysis of oxytetracycline: Influence of initial concentration, pH and temperature. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 332, p. 224-231, 2017. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2016.08.032.

KAMALI, M.; SHEIBANI, S.; ATAIE, A. Magnetic MgFe₂O₄-CaFe₂O₄ S-scheme photocatalyst prepared from recycling of electric arc furnace dust. **Journal of Environmental Management**, v. 290, p. 112609, 2021. DOI: 10.1016/j.jenvman.2021.112609.

LI, Jiajia et al. δ-FeOOH Coupled BiOBr_{0.5}I_{0.5} for Efficient Photocatalysis-Fenton Synergistic Degradation of Organic Pollutants. **Journal of Alloys and Compounds**, p. 163795, 2022. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.163795.

LI, Xia, Shaoshuai LYU, and Xianjun LANG. "Superoxide generated by blue light photocatalysis of g-C₃N₄/TiO₂ for selective conversion of amines." **Environmental Research** 195 (2021): 110851. DOI: 10.1016/j.envres.2021.110851.

LIU, Hui et al. Photodegradation of oxytetracycline in the presence of dissolved organic matter and chloride ions: Importance of reactive chlorine species. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 230, n. 10, p. 1-10, 2019. DOI: 10.1007/s11270-019-4293-8.

LIU, Tianyu et al. The enhanced properties in photocatalytic wastewater treatment: Sulfanilamide (SAM) photodegradation and Cr⁶⁺ photoreduction on magnetic Ag/ZnFe₂O₄

nanoarchitectures. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 867, p. 159085, 2021. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.159085.

LIU, Yutong et al. Novel and efficient synthesis of Ag-ZnO nanoparticles for the sunlight-induced photocatalytic degradation. **Applied Surface Science**, v. 476, p. 632-640, 2019. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.01.137.

MAHALAKSHMI S, HEMA N & VIJAYA P.P. In vitro biocompatibility and antimicrobial activities of zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) prepared by chemical and green synthetic route—A comparative study. **BioNanoScience**, v. 10, n. 1, p. 112-121, 2020. DOI: 10.1007/s12668-019-00698-w.

MANDAL, Chiranjib et al. Physiological alterations of *Salvinia natans* L. exposed to aluminium stress and its interaction with polyamine. *Plant Science Today*, v. 3, n. 2, p. 195-206, 2016. DOI: doi.org/10.14719/pst.2016.3.2.198.

MOREIRA, Ailton J. et al. UV–Vis spectrophotometry coupled to chemometric analysis for the performance evaluation of atrazine photolysis and photocatalysis. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 16, p. 24010-24023, 2022. DOI: 10.1007/s11356-021-17687-w.

NASUHA, N.; ISMAIL, S.; HAMEED, B. H. Activated electric arc furnace slag as an efficient and reusable heterogeneous Fenton-like catalyst for the degradation of Reactive Black 5. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 67, p. 235-243, 2016. DOI: 10.1016/j.jtice.2016.07.023.

NOSAKA, Yoshio; NOSAKA, Atsuko Y. Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis. **Chemical reviews**, v. 117, n. 17, p. 11302-11336, 2017. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00161.

PABA, G. Manjarrez; ÁVILA, R. Baldiris; BALDIRIS, D. Baena. Application of environmental bacteria as potential methods of azo dye degradation systems. *Global Journal of Environmental Science and Management*, v. 7, n. 1, p. 131-154, 2021. DOI: 10.22034/gjesm.2021.01.10.

PASINI, Sarah Mozzaquatro et al. An overview on nanostructured TiO₂–containing fibers for photocatalytic degradation of organic pollutants in wastewater treatment. **Journal of Water Process Engineering**, v. 40, p. 101827, 2021. DOI: 10.1016/j.jwpe.2020.101827.

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. DOI: 10.1016/j.jece.2018.102826.

PEREIRA, M. C., et al. Nanostructured δ -FeOOH: a novel photocatalyst for water splitting. **Journal Material Chemistry**, v. 21(28), p. 10280-10282, 2011.

RANI, Manviri et al. Green synthesis of sunlight responsive zinc oxide coupled cadmium sulfide nanostructures for efficient photodegradation of pesticides. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 601, p. 689-703, 2021. DOI: 10.1016/j.jcis.2021.05.152.

RODRÍGUEZ-PADRÓN, Daily; LUQUE, Rafael; MUÑOZ-BATISTA, Mario J. Waste-derived materials: opportunities in photocatalysis. *Heterogeneous Photocatalysis*, p. 1-28, 2020. DOI: 10.1007/978-3-030-49492-6_1.

SALAMAT, Saeid; YOUNESI, Habibollah; BAHRAMIFAR, Nader. Synthesis of magnetic core-shell Fe₃O₄@TiO₂ nanoparticles from electric arc furnace dust for photocatalytic degradation of steel mill wastewater. **RSC Advances**, v. 7, n. 31, p. 19391-19405, 2017. DOI: 10.1039/C7RA01238A.

SENASU, Teeradech et al. Sunlight-driven photodegradation of oxytetracycline antibiotic by BiVO₄ photocatalyst. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 297, p. 122088, 2021. DOI: doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122088.

SHARMA, Lekha; KAKKAR, Rita. Hierarchical porous magnesium oxide (Hr-MgO) microspheres for adsorption of an organophosphate pesticide: kinetics, isotherm, thermodynamics, and DFT studies. **ACS applied materials & interfaces**, v. 9, n. 44, p. 38629-38642, 2017. DOI: 10.1021/acsami.7b14370.

TIAN, Jing-Jing et al. Augmentation of Photocatalytic Degradation of Oxytetracycline by Cu-CdS and Deciphering the Contribution of Reactive Oxygen Species. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 20, n. 10, p. 6245-6256, 2020. DOI: 10.1166/jnn.2020.18558.

VAIANO, V. et al. Enhanced photocatalytic removal of phenol from aqueous solutions using ZnO modified with Ag. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 225, p. 197-206, 2018. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.11.075.

VIEIRA, Larissa Fonseca Andrade; BERNARDES, Paula Mauri; FERREIRA, Marcia Flores Silva. Mutagenic effects of spent potliner and derivatives on *Allium cepa* L. and *Lactuca sativa* L.: A molecular approach. **Chemosphere**, v. 208, p. 257-262, 2018. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.05.186.

WU, Bin; ARNOLD, William A.; MA, Limin. Photolysis of atrazine: Role of triplet dissolved organic matter and limitations of sensitizers and quenchers. **Water Research**, v. 190, p. 116659, 2021. DOI: 10.1016/j.watres.2020.116659.

WU, Shuai et al. Microalgae cultivation for antibiotic oxytetracycline wastewater treatment. **Environmental Research**, v. 214, p. 113850, 2022. DOI: 10.1016/j.envres.2022.113850.

YU, Jiajie et al. Quantification of the local magnetized nanotube domains accelerating the photocatalytic removal of the emerging pollutant tetracycline. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 248, p. 450-458, 2019. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.02.046.

ZHEN, Qiang et al. Honeycomb-like TiO₂@ GO nanocomposites for the photodegradation of oxytetracycline. **Materials Letters**, v. 228, p. 318-321, 2018. DOI: 10.1016/j.matlet.2018.06.041.

ZHU, Hai et al. Recent Advances in Photocatalysis Based on Bioinspired Superwettabilities. **ACS Catalysis**, v. 11, n. 24, p. 14751-14771, 2021. DOI: 10.1021/acscatal.1c04049.

SUPPLEMENTARY MATERIAL

Kinetic analysis of the organic contaminants'. RB5 has pseudo-zero-order kinetics, and OTC and ATZ have pseudo-first-order kinetics.

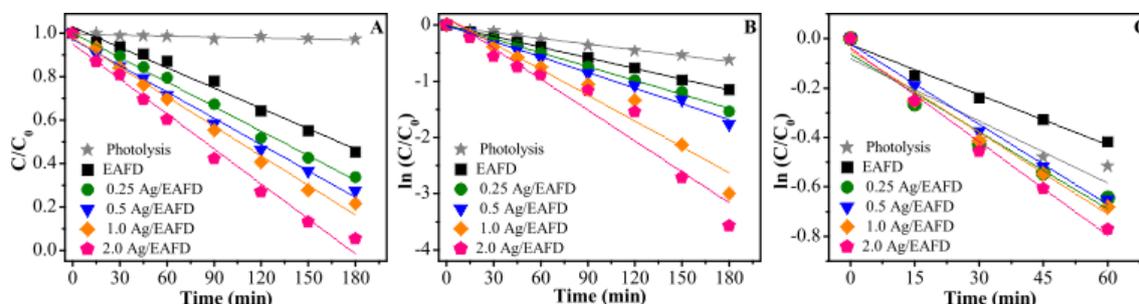


Figure S1: Photodegradation kinetics of the dye RB5 (50 mg/L) (pseudo-zero-order) (A), the drug OTC (20 mg/L) (pseudo-first-order) (B) and the herbicide ATZ (5 mg/L) (pseudo-first-order) (C) in the absence (photolysis) and presence of the photocatalysts EAFD and 0.25, 0.5, 1.0 and 2.0 Ag/EAFD (60 mg photocatalyst) under UV-C irradiation (51 W).

Table S1: Pseudo-zero-order kinetic constants for RB5 (180 min) and pseudo-first-order constants for OTC (180 min) and ATZ (60 min) with r^2 values corresponding to the different samples.

Photocatalyst	RB5		OTC		ATZ	
	k (min ⁻¹)	r ²	k (min ⁻¹)	r ²	k (min ⁻¹)	r ²
Photolysis	0.0001	0.74848	0.0034	0.98785	0.0100	0.90481
EAFD	0.0031	0.98468	0.0063	0.99943	0.0068	0.98158
0.25 Ag/EAFD	0.0038	0.99313	0.0082	0.99606	0.0105	0.94316
0.5 Ag/EAFD	0.0040	0.99353	0.0092	0.99210	0.0108	0.99067
1.0 Ag/EAFD	0.0045	0.98998	0.0153	0.94934	0.0110	0.97245
2.0 Ag/EAFD	0.0054	0.98496	0.0183	0.93600	0.0130	0.98426

ARTIGO II**Avaliação de reações de fotorredução de Cr(VI) utilizando um dos subprodutos da siderurgia, o pó de aciaria elétrica (PAE)**

Autores: Stéfany Gonçalves de Moura^a, Fabiano Magalhães^a.

^a Instituto de Ciências Naturais – Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, 37200-900, Lavras - MG, Brasil

Artigo redigido para submissão na revista **Catalysis Communications**

Resumo

Materiais de baixo custo para aplicação fotocatalítica têm sido amplamente estudados. Diante disso, esse trabalho utiliza um subproduto da indústria siderúrgica como fotocatalisador, o pó de aciaria elétrica (PAE). O PAE foi caracterizado por fluorescência de raios X, difração de raios X, espectroscopia de refletância difusa no UV-vis, espectroscopia na região do infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva. Os resultados obtidos pelas caracterizações mostram que o PAE é rico em ZnO (46%) e MgO (41%), indicando que esse subproduto tem potencial para ser aplicado em reações fotocatalíticas. Diferentes condições experimentais, como pH, concentração inicial de Cr(VI), tipo do agente de sacrifício e massa de catalisador foram avaliadas nas reações de fotorredução de Cr(VI). A redução é fortemente favorecida em condições ácidas e na presença de agente de sacrifício (substrato orgânico). A melhor eficiência de redução do Cr(VI) foi obtida nas condições experimentais utilizando 0,2 g de PAE, 200 mL de solução de Cr(VI) – 10 ppm, na presença de ácido malônico (1 mmol/L) e em pH 2, o que resultou em aproximadamente 100% de redução do Cr(VI) em 100 minutos de reação. Os resultados comprovam a eficiência do PAE como fotocatalisador em reações de fotorredução do Cr(VI) a Cr(III), o que indica seu potencial para ser aplicado em maior escala.

Palavras-chave

Resíduo; Fotocatálise; Remediação Ambiental; Óxido de Zinco; Cromo Hexavalente.

1. Introdução

Há uma relação direta entre o desenvolvimento industrial e a poluição do ecossistema. Os poluentes orgânicos e inorgânicos gerados pelas atividades industriais têm gerado grande preocupação em relação a saúde do meio ambiente. Por esse motivo, faz-se necessário encontrar soluções e tratamentos apropriados para os resíduos e efluentes gerados em processos industriais (JAFARZADEH, 2022).

Um dos poluentes mais comumente encontrado nos efluentes de processos galvânicos, curtimento de couro e fabricação do aço é o cromo hexavalente. Esse é considerado um metal tóxico (ZHANG et al., 2018). Os métodos tradicionais de remoção do Cr (VI) incluem adsorção, a troca iônica, biorremediação, eletrodialise, separação por membrana, precipitação e redução química (HASIJA et al., 2021). No entanto, essas técnicas apresentam algumas limitações e altos custos operacionais. A redução do Cr (VI) a Cr (III) aparece como uma alternativa aos métodos convencionais, uma vez que o Cr (III) é cerca de 500 vezes menos tóxico que o Cr (VI). Por esse motivo, a redução a Cr (III) é considerada a principal estratégia de manejo de efluentes com alta carga de cromo hexavalente (ANTHONY, OLADOJA, 2022, LONG et al., 2021).

A fotocatalise é considerada um método promissor para o tratamento de efluentes que contenham Cr (VI), devido a várias vantagens, como não toxicidade, boa seletividade e alta eficiência (LONG et al., 2021). A técnica consiste em irradiar um semiconductor para mediar a excitação eletrônica de elétrons (e^-) da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), gerando assim uma vacância (h^+) na BV do semiconductor. Os pares e^-/h^+ gerados são altamente reativos e não seletivos, por esse motivo são usados para uma série de reações de oxidação e redução (ANTHONY, OLADOJA, 2022).

O pó de aciaria elétrica (PAE) é um dos subprodutos gerado no processo de produção do aço. O PAE pode ser rico em óxido ferro e outros óxidos não ferrosos como o ZnO (AMDEHA, MOHAMED, DHMEES, 2021). A reciclagem do PAE tem um grande potencial e é incentivada por diversos países desenvolvidos. Dentro desse contexto, a presença de grande quantidade de óxido de zinco no PAE pode ser uma alternativa para uma aplicação nobre, como a fotocatalise (ALMEIDA et al., 2023; WANG et al., 2021). Na literatura científica, foram encontrados três trabalhos onde o PAE foi utilizado como fotocatalisador, sem nenhum tratamento prévio, para degradação de contaminantes orgânicos, e os autores relatam alta eficiência (ALMEIDA et al., 2023; ALCARAZ et al., 2020; SAPINA et al., 2014). No entanto, até o momento, nenhum trabalho relatou a aplicação do PAE em tratamentos de contaminantes inorgânicos, como fotorredução de metais tóxicos, sem que esse tenha passado por modificações químicas ou estruturais.

Sendo assim, o objetivo do presente trabalho foi aplicar o PAE como fotocatalisador para remediação de Cr (VI) em meio aquoso. A aplicação de um subproduto em processos de remediação ambiental é uma solução sustentável de enfrentar os problemas do desenvolvimento industrial.

2. Metodologia

O pó de aciaria elétrica, PAE, foi cedido por uma siderúrgica, localizada no sul de Minas Gerais. O PAE foi peneirado, utilizando-se peneira de 200 mesh sobreposta a outra de 500 mesh. Apenas o material retido na peneira de 500 mesh foi utilizado nas reações realizadas neste trabalho.

Diferentes técnicas de caracterização foram utilizadas para analisar o resíduo siderúrgico, PAE. Técnicas como espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectros de infravermelho com transformada de Fourier (IVTF), análise elementar (CHN), análise termogravimétrica (TG) e espectros de refletância difusa no UV-vis (UV-vis DRS).

2.1. Reação de Fotorredução do Cr(VI)

A atividade fotocatalítica para a reação de fotorredução do Cr(VI) foi estudada utilizando o resíduo siderúrgico PAE como fotocatalisador. A fonte de Cr(VI) foi o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$ – marca Synth). As reações foram realizadas sob radiação utilizando-se duas lâmpadas de Hg de baixa pressão (15 e 36 W – total 51 W).

Foram realizados testes de adsorção antes das reações fotocatalíticas, em que as soluções foram deixadas no escuro dentro do reator nas mesmas condições reacionais. A adsorção foi acompanhada até estabilização do equilíbrio adsorção/dessorção (45 minutos) e em seguida a radiação foi ligada para dar início a fotorredução. Os testes fotocatalíticos foram realizados com 200 mL de solução aquosa de $K_2Cr_2O_7$, sob diferentes condições de pH (2, 4, 6 e 8), de massa do PAE (0,05; 0,1; 0,2 e 0,4 g), concentração inicial de Cr (VI) (5, 10 e 20 ppm) e também adição de diferentes compostos orgânicos (agentes de sacrifício (AS) – ácido fórmico (AF) e ácido malônico (AM)) que favorecem as reações de redução fotocatalítica.

A variação da concentração do Cr (VI) durante as reações, foi avaliada pelo método 7196a adotado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA 7196a, 1992). Esse é um método colorimétrico que consiste na reação do Cr (VI), em meio ácido, com o agente complexante 1,5-difenil-carbazida.

Para acompanhar a redução do Cr (VI) a Cr (III), 500 μL de amostra foram retiradas do meio reacional em intervalos pré-determinados e adicionadas a 100 μL de H_2SO_4 5%, 100 μL de 1,5-difenil-carbazida (que foi preparada com 0,05 g do agente complexante, 10 mL de acetona e 0,1 mL de H_2SO_4 0,1%) e a esses foram adicionados 4,7 mL de água destilada, agitados e deixados em repouso por 5 minutos. Essa reação resulta em um complexo de cor vermelho violeta, com absorvância máxima em 540 nm. Após o repouso a solução resultante foi avaliada em um espectrofotômetro UV-vis.

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização

3.1.1. Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)

Os resultados semi-quantitativos obtidos pela análise de fluorescência de raios X estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Resultados da análise de fluorescência de raios X do PAE.

Teor	Óxidos
Alto	MgO (41,4%), ZnO (46,2%)
Médio	-
Baixo	Fe_2O_3 (6,4%), SiO_2 (3,6%)
Traços	{ Al_2O_3 , P_2O_5 , SO_3 , K_2O , CaO , TiO_2 , MnO , NiO , CuO , Ta_2O_5 , PbO , Bi_2O_3 , Cl , ZrO_2 } (total 2,5%)

Na identificação dos óxidos por meio da fluorescência de raios X (Tabela 1) altos teores de MgO (41,4 %) e ZnO (46,2%) foram observados. O teor elevado de ZnO no resíduo possibilita a aplicação deste em reações fotocatalíticas, uma vez que o ZnO é um dos semicondutores amplamente utilizado nessas reações (CHEN et al., 2021).

3.1.2. Difração de Raios X (DRX)

As fases cristalinas presente no resíduo siderúrgico, PAE, foram analisadas por DRX. O difratograma está disposto na Figura 1.

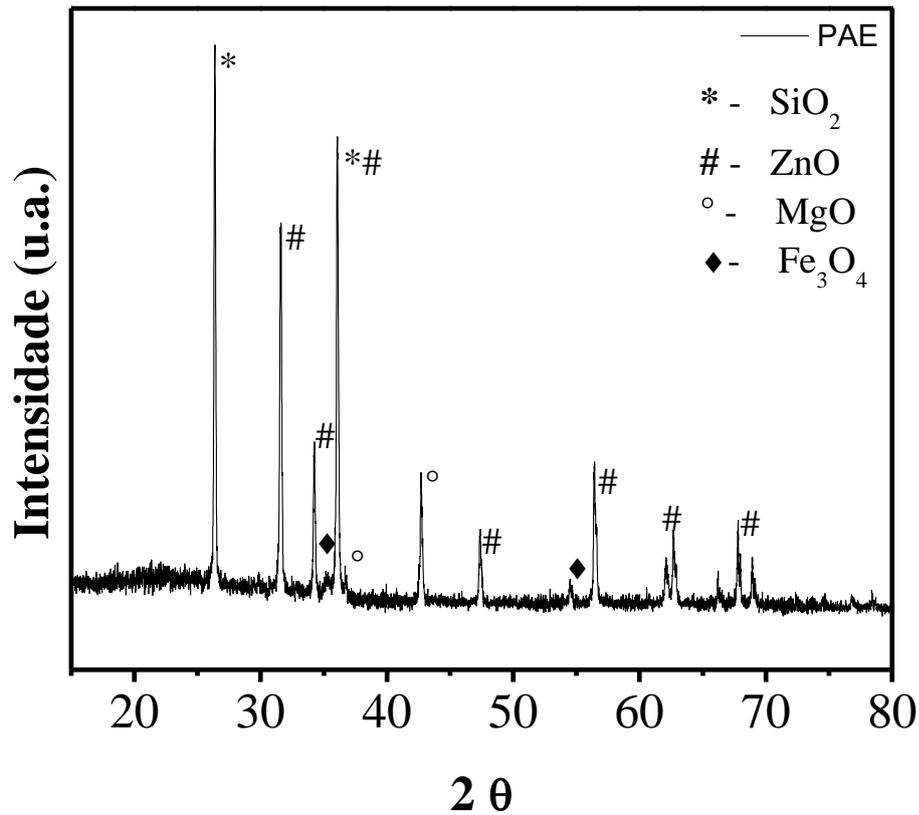


Figura 1: Difratoograma obtido para o resíduo da siderurgia, pó de aciaria elétrica.

Na Figura 1, pode-se observar que as fases cristalinas ZnO (JCPDS 36-1451), MgO (JCPDS 4-829), Fe_3O_4 (JCPDS 19-629) e SiO_2 (JCPDS 47-1144) estão presentes no PAE. Essa análise está em concordância com os resultados obtidos pelo FRX, uma vez que identifica as fases de óxido de zinco, óxido de magnésio, magnetita e óxido de silício. A presença de uma fase de ferro magnética era esperada, dado que o resíduo apresenta um pequeno magnetismo. Os dados de FRX (Tabela 1), indicam cerca de 6,0 % (m/m) de Fe_2O_3 , a fase é confirmada pelo DRX.

3.1.3. Espectroscopia de Refletância Difusa no UV-vis (UV-vis DRS)

Os espectros de reflectância difusa no UV-vis estão representados na Figura 2. A partir da função Kubelka-Munk e método de Tauc (que é proporcional à absorção de radiação), o bandgap do PAE foi calculado (PEREIRA et al., 2011).

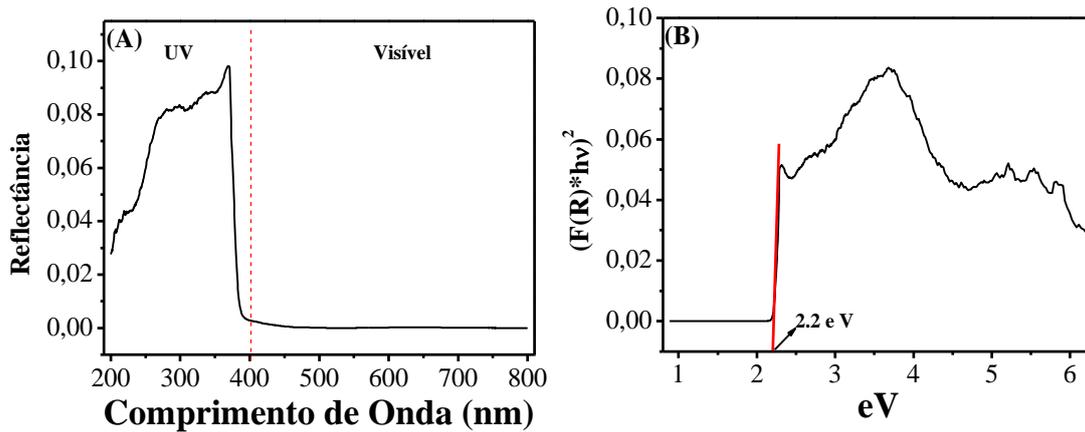


Figura 2: Espectro de refletância difusa (A) e gráfico de Kubelka-Munk (B) obtido para o PAE.

Através do espectro de refletância difusa do PAE (Figura 2 (A)), pode-se observar que esse não absorve na região do visível, ou seja, será necessária radiação com menores comprimentos de ondas (inferior a 400 nm) para que seja possível excitar o elétron e iniciar o processo de fotocatalise. No gráfico de Kubelka-Munk (Figura 2B), foi possível obter o valor do bandgap (2,2 eV) do PAE. Esse valor é inferior ao encontrado na literatura para o ZnO (3,37 eV) (PUNEETHA; KOTTAM, RATHNA, 2021), no entanto já era esperado, visto que é um resíduo composto por diferentes óxidos.

3.1.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 3 mostra espectros de FTIR obtido para o PAE no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} .

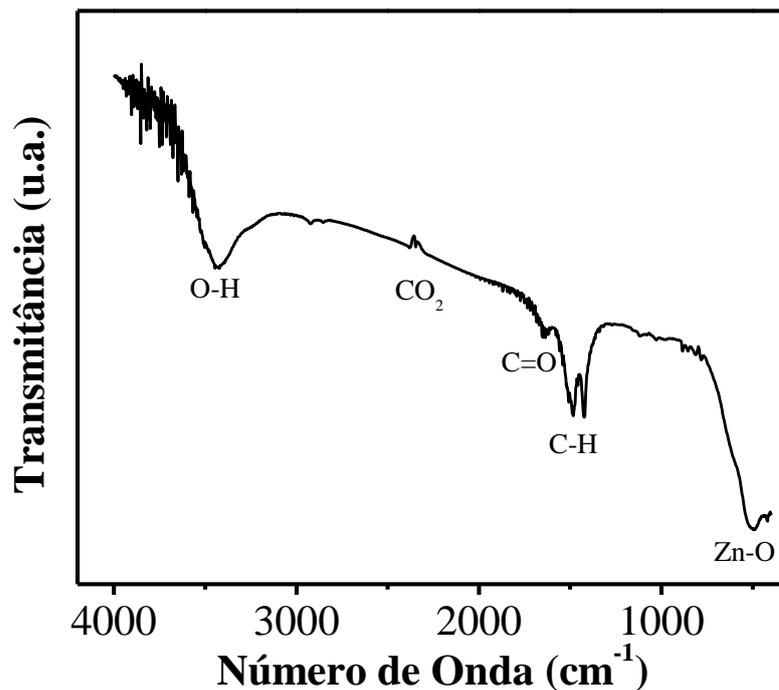


Figura 3: Espectros de infravermelho do PAE.

No espectro de infravermelho do PAE observa-se bandas próximo a 490 cm^{-1} , que são atribuídas a vibração de estiramento do Zn-O. A banda observada em 1450 cm^{-1} é atribuída à vibrações de flexão C-H e =C-H, respectivamente (MAHALAKSHMI, HEMA, VIJAYA, 2020). Essas duas bandas indicam a presença de matéria orgânica no resíduo siderúrgico, conforme observado também por Almeida et al., 2023. Moléculas de água e de dióxido de carbono também são identificadas, uma vez que essas moléculas são facilmente adsorvidas na superfície de óxidos (ANSARI et al., 2018).

3.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As imagens de mapeamento obtidas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) do PAE estão dispostas na Figura 4.

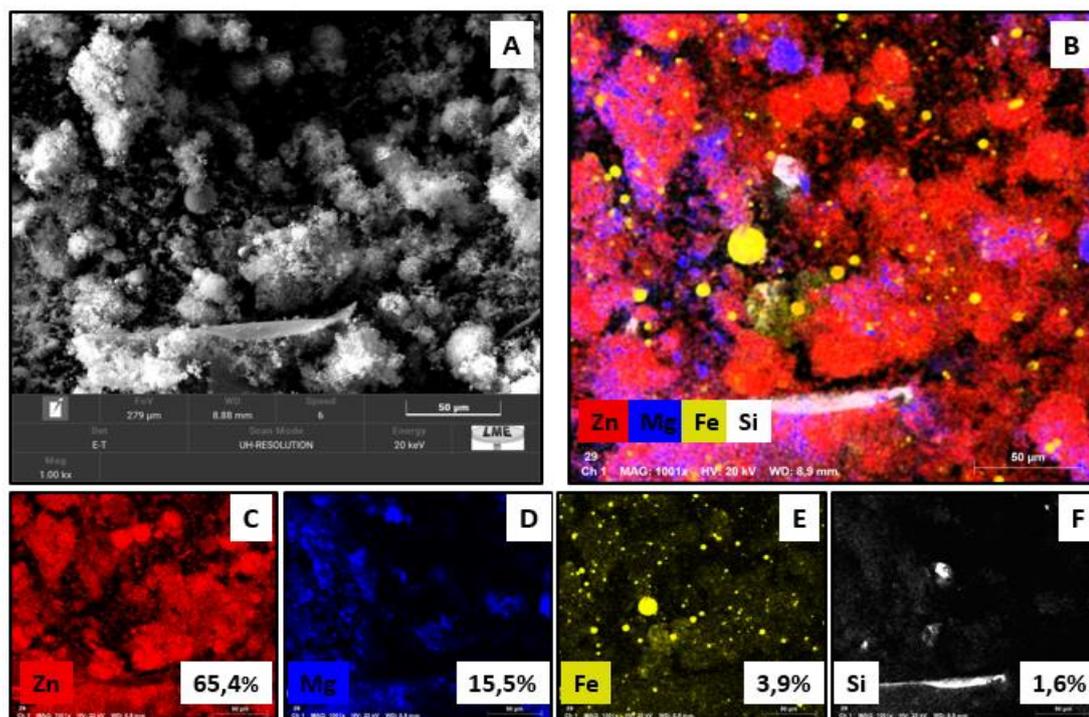


Figura 4: Micrografias de MEV (A), mapeamento EDS (B) e os diferentes elementos analisados qualitativamente pelo EDS (C – F) do PAE.

Nota-se nas imagens da Figura 4 (B), que há predominância do Zn na amostra de PAE. Estes resultados mostram que o zinco e o magnésio estão presentes em maiores quantidades e distribuídos de forma homogênea na superfície do resíduo. Apesar do ferro estar distribuído de forma homogênea, ele está em menor quantidade e apresenta formatos esféricos. A presença do silício também é observada de forma discreta. As micrografias também estão alinhadas com os resultados obtidos por FRX e DRX.

3.2. Reação de Fotorredução do Cr(VI)

3.2.1. Efeito da presença e da variação do agente de sacrifício

Dois ácidos orgânicos de baixa massa molecular foram testados como agente de sacrifício (AS), o ácido fórmico (AF), 46,03 g/mol, e ácido malônico (AM), 104,06 g/mol, na concentração de 1 mmol/L. Esses foram avaliados separadamente na reação de fotorredução do Cr (VI), utilizando 0,1 g de PAE, 200 mL de solução de Cr (VI) 10 ppm, em pH 2 (Figura 5).

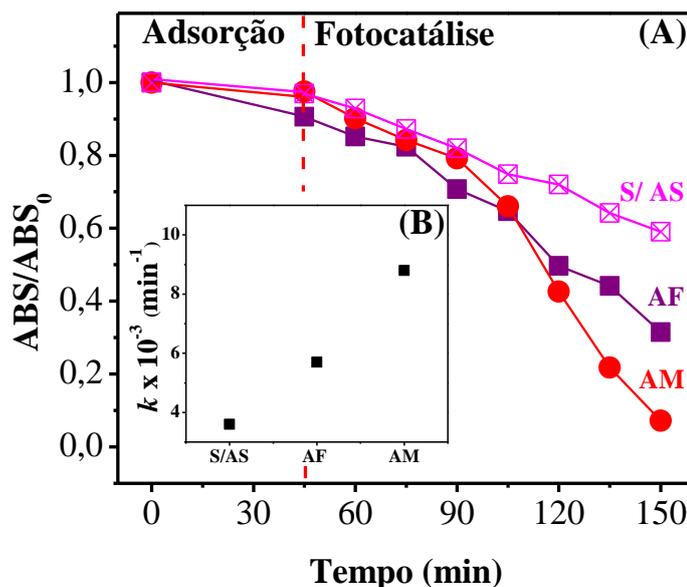


Figura 5: Reações de fotorredução do Cr(VI), 10 ppm – 200 mL, utilizando 0,1 g de PAE em pH 2, na ausência e na presença de diferentes agentes de sacrifício: ácido fórmico e ácido malônico, na concentração de 1 mmol/L (A) e constantes de velocidade considerando cinética de pseudo ordem zero (B).

Nota-se uma cinética de pseudo ordem zero para as reações fotocatalíticas. Os resultados apresentados mostram que a constante cinética aumenta com o aumento da massa molecular do ácido presente no meio reacional. O melhor resultado foi observado na presença do ácido malônico, próximo a 100% de redução, em 105 minutos de exposição à radiação. A ordem de eficiência obtida é AM > AF > Sem AS.

Como esperado, os resultados da Figura 5 mostram que a presença de um agente de sacrifício melhorou significativamente a eficiência da reação. A presença do AM na reação de fotorredução do Cr (VI), nas mesmas condições experimentais, indica que a constante cinética é 2,4 vezes maior na presença do agente de sacrifício, quando essa é comparada a reação realizada na ausência do mesmo.

Esse fato pode ser observado, pois os ácidos orgânicos sofrem oxidação, aumentando a taxa de redução (DHIMAN et al., 2020). Além disso, a presença de compostos orgânicos no meio reacional evita que o metal reduzido sofra re-oxidação pelo radical $\bullet\text{OH}$, formado durante do processo fotocatalítico (Equação 1) (MARINHO et al., 2016).



Com o objetivo de acompanhar o comportamento das reações de fotorredução do Cr (VI) pelo PAE em diferentes condições experimentais (pH, massa de fotocatalisador e

concentração inicial de Cr (VI)), o ácido malônico foi adotado como agente de sacrifício na concentração de 1 mmol/L.

3.2.2. Efeito do pH

As reações fotocatalíticas podem ser afetadas pelo pH, por esse motivo esse foi o primeiro parâmetro a ser avaliado. A reação foi avaliada em pH 2, 4, 6 e 8, os quais foram ajustados com H₂SO₄ ou NH₄OH. Os resultados estão dispostos na Figura 6.

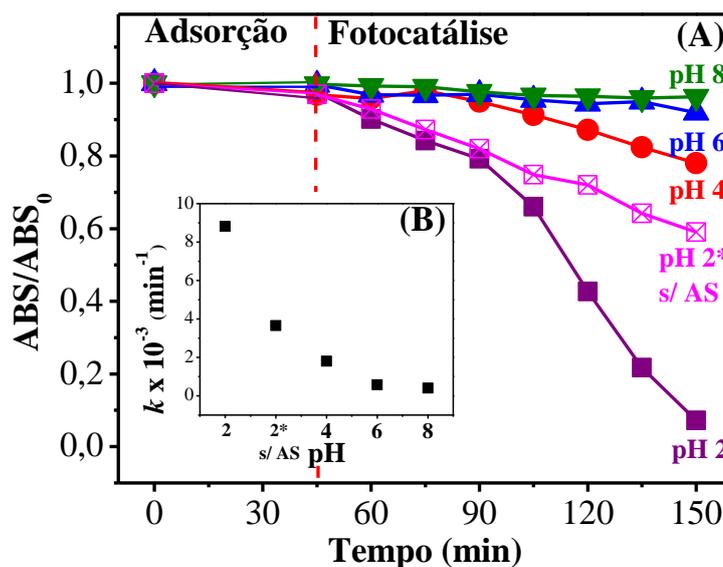
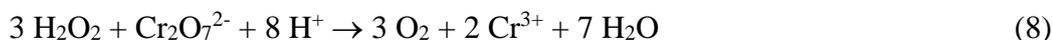


Figura 6: Reações de fotorredução do Cr(VI), 10 ppm – 200 mL, utilizando 0,1 g de PAE e 1 mmol/L de ácido malônico, em diferentes valores de pH (A) e constantes de velocidade considerando cinética de pseudo ordem zero (B).

As reações de fotorredução do Cr (VI) pelo PAE, em diferentes valores de pH, mostram que a medida que o pH aumenta a eficiência diminui. A eficiência da redução do Cr (VI) a Cr (III) pelo PAE foi próximo a 100, 40, 20, 9 e 4 para as reações realizadas em pH 2 (com e sem AS), 4, 6 e 8, respectivamente. As reações apresentam uma cinética de pseudo ordem zero e os valores das constantes de velocidade mostram que a fotorredução é 20 vezes maior no pH 2 quando comparada a reação em pH 8. Isso pode ser justificado pelo possível mecanismo fotocatalítico dessas reações, descrito pelas equações químicas de 2 a 8 (MANDAL et al., 2022 e ZHOU et al., 2021):





O PAE absorve a radiação incidida sobre ele e com isso o elétron da banda de valência é excitado para a banda de condução, gerando o par elétron/vacante (h^+/e^-) (Equação 2). O dicromato (Cr (VI)), em meio ácido, é reduzido a Cr (III), pelos elétrons presentes na banda de condução ($e^-_{(\text{BC})}$) (Equação 3). As espécies radicalares, superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$), hidroperoxila ($\bullet\text{OOH}$) e hidroxila ($\bullet\text{OH}$) são formados durante o processo fotocatalítico (Equação 5-7). Essas promovem a formação do peróxido de hidrogênio (Equação 7), que por sua vez, também é responsável pela redução do Cr (VI) a Cr (III) (Equação 8).

3.2.3. Efeito da massa de fotocatalisador

Para avaliar a influência da massa do catalisador na cinética de fotorredução do Cr (VI), reações foram realizadas com as seguintes quantidades de PAE: 0,05; 0,1; 0,2 e 0,4 g. Os resultados estão apresentados na Figura 7.

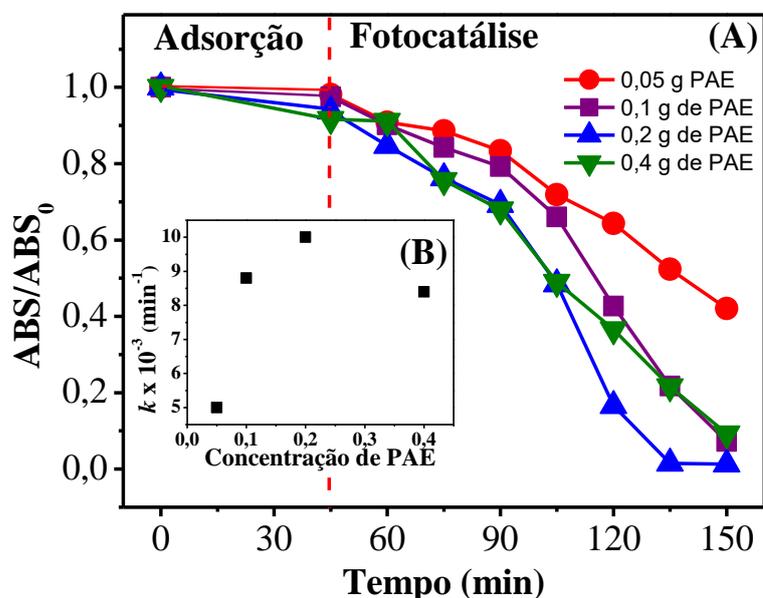


Figura 7: Reações de fotorredução do Cr(VI), 10 ppm – 200 mL, em pH 2 utilizando diferentes concentrações PAE (A) e 1 mmol/L de ácido malônico. Constantes de velocidade considerando cinética de pseudo ordem zero (B).

Observa-se que a velocidade das reações realizadas com 0,05; 0,1 e 0,2 g de PAE aumenta com a massa do PAE utilizada. É interessante observar que a reação realizada com 0,4 g de PAE, apresenta eficiência muito similar à reação realizada com 0,2 g do fotocatalisador até 105 minutos. Porém após este tempo de reação, sua atividade diminui (105 a 150 min - Figura 7A). Isso indica que acima de certas quantidades a eficiência não depende da massa. O aumento da massa do PAE, de 0,2 g para 0,4 g, influenciou negativamente a reação de redução do Cr (VI).

Nota-se que até 0,2 g de PAE a constante cinética (k) é a maior dentre os valores observados (Figura 7(B)). Uma concentração excessiva de fotocatalisador impacta negativamente na fotólise, pois pode prejudicar a absorção de fótons, os quais são necessários para iniciar e sustentar a reação fotoquímica (ANTHONY; OLADOJA, 2022).

3.2.4. Efeito da concentração inicial de Cr (VI)

O efeito da concentração inicial de Cr (VI) no intervalo de 5 a 20 ppm foi investigado na reação de fotorredução utilizando 200 mL de solução, 0,1 g de PAE, 1 mmol/L de ácido malônico em pH 2. Os resultados estão apresentados na Figura 8.

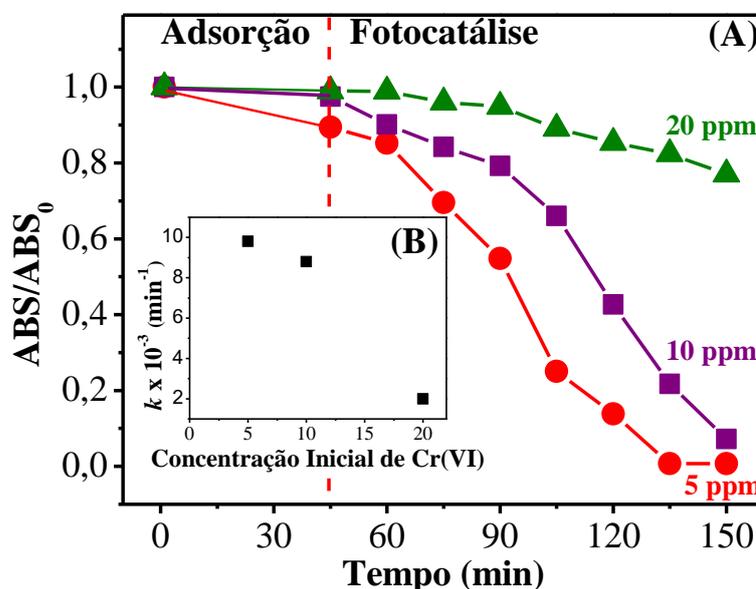


Figura 8: Reações de fotorredução em diferentes concentrações iniciais de Cr(VI), 200 mL de solução, 0,1 g de PAE, 1 mmol/L de ácido malônico e em pH 2 (A) e constantes de velocidade considerando cinética de pseudo ordem zero (B).

Os resultados obtidos mostram que a eficiência da reação diminui com o aumento da concentração de Cr (VI), uma vez que maior é o número de íons dicromato a serem reduzidos.

Nestas reações, o PAE apresentou cerca de 100, 92 e 22% de eficiência para redução do Cr (VI) nas concentrações 5, 10 e 20 ppm, respectivamente. Nota-se uma diminuição brusca na eficiência quando a concentração de Cr (VI) aumenta de 10 para 20 ppm. Os valores das constantes de velocidade (k) obtidos quando o tratamento cinético foi realizado, também diminuem com o aumento da concentração de Cr (VI) (Figura 8B). Este resultado pode estar acontecendo devido aos seguintes motivos: (i) quando a concentração inicial de cromo é aumentada para os mesmos sítios reativos disponíveis, ocorre um bloqueio no sítio reativo do fotocatalisador, o que pode desativa-lo e (ii) o excesso de Cr (VI) em solução pode dificultar a entrada de luz no meio reacional, diminuindo a eficiência fotocatalítica (ANTHONY; OLADOJA, 2022).

4. Conclusões

Os resultados de caracterização do PAE, mostraram alto teor de ZnO (46%) e MgO (41%) em sua composição. O PAE exibiu excelentes propriedades fotocatalíticas apresentando alta atividade de redução de Cr (VI). Dentre os parâmetros reacionais avaliados, notou-se que a presença do agente de sacrifício, ácido malônico, aumenta significativamente a eficiência da reação. Condições ácidas também favorecem a redução, visto que em pH 2 essa foi próxima a 100% e em pH 6 (pH natural da solução) a redução foi inferior a 10%. A massa de fotocatalisador e a concentração inicial do Cr (VI) também influenciam na eficiência da fotorredução, sendo que os melhores resultados foram observados para 0,2 g de PAE e a concentração inicial de 5 ppm. Tendo em vista todos os resultados experimentais, conclui-se que a fotocatalise é um método eficaz para redução do Cr (VI) a Cr (III) e a utilização de um subproduto do processo de refino do aço, torna o processo fotocatalítico mais sustentável.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem a Universidade Federal de Lavras e ao CAPQ, onde esta pesquisa foi desenvolvida, as universidades parceiras que foram de extrema importância nas análises de caracterização, a Universidade Federal de Minas Gerais e a Universidade Federal do Triângulo Mineiro. Também agradecem as agências de fomento Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG). O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

6. Referências Bibliográficas

ALCARAZ, Lorena et al. Photocatalytic activity of electric-arc furnace flue dusts. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 2, p. 1261-1272, 2020.

ALMEIDA, Maysa Martins et al. Characterization of electric arc furnace dust and its application in photocatalytic reactions to degrade organic contaminants in synthetic and real samples. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, p. 114585, 2023.

AMDEHA, Enas; MOHAMED, Rasha S.; DHMEES, Abdelghaffar S. Sonochemical assisted preparation of ZnS–ZnO/MCM-41 based on blast furnace slag and electric arc furnace dust for Cr (VI) photoreduction. *Ceramics International*, v. 47, n. 16, p. 23014-23027, 2021.

ANSARI, Anam et al. Microwave-assisted MgO NP catalyzed one-pot multicomponent synthesis of polysubstituted steroidal pyridines. **New Journal of Chemistry**, v. 42, n. 1, p. 184-197, 2018.

ANTHONY, Eric Tobeckukwu; OLADOJA, Nurudeen Abiola. Process enhancing strategies for the reduction of Cr (VI) to Cr (III) via photocatalytic pathway. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 29, n. 6, p. 8026-8053, 2022.

CHEN, Zhiliang et al. In situ assembly of ZnO/graphene oxide on synthetic molecular receptors: Towards selective photoreduction of Cr (VI) via interfacial synergistic catalysis. *Chemical Engineering Journal*, v. 414, p. 128914, 2021.

DHIMAN, Pooja et al. Rapid visible and solar photocatalytic Cr (VI) reduction and electrochemical sensing of dopamine using solution combustion synthesized ZnO–Fe₂O₃ nano heterojunctions: mechanism elucidation. **Ceramics International**, v. 46, n. 8, p. 12255-12268, 2020.

HASIJA, Vasudha et al. Progress on the photocatalytic reduction of hexavalent Cr (VI) using engineered graphitic carbon nitride. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 152, p. 663-678, 2021.

JAFARZADEH, Mohammad. Recent Progress in the Development of MOF-Based Photocatalysts for the Photoreduction of Cr (VI). *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022.

LI, Meichen et al. Alizarin-TiO₂ LMCT Complex with Oxygen Vacancies: An Efficient Visible Light Photocatalyst for Cr (VI) Reduction. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 38, n. 11, p. 1332-1338, 2020.

LI, Yaru et al. Carbon dots-TiO₂ nanosheets composites for photoreduction of Cr (VI) under sunlight illumination: favorable role of carbon dots. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 224, p. 508-517, 2018.

LIANG, Jialiang et al. A review of the formation of Cr (VI) via Cr (III) oxidation in soils and groundwater. *Science of The Total Environment*, v. 774, p. 145762, 2021.

LONG, Zeqing et al. Preparation and application of BiOBr-Bi₂S₃ heterojunctions for efficient photocatalytic removal of Cr (VI). *Journal of Hazardous Materials*, v. 407, p. 124394, 2021.

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

MANDAL, Sandip, et al. Fabrication of a novel Z-scheme Bi₂MoO₆/GQDs/MoS₂ hierarchical nanocomposite for the photo-oxidation of ofloxacin and photoreduction of Cr (VI) as aqueous pollutants. **Chemical Engineering Journal** 444:136609, 2022.

MARINHO, Belisa A. et al. Solar photocatalytic reduction of Cr (VI) over Fe (III) in the presence of organic sacrificial agents. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 192, p. 208-219, 2016.

PEREIRA, M. C., et al. Nanostructured δ -FeOOH: a novel photocatalyst for water splitting. **Journal Material Chemistry**, v. 21(28), p. 10280-10282, 2011.

PUNEETHA, Jb; KOTTAM, Nagaraju; RATHNA, A. Investigation of photocatalytic degradation of crystal violet and its correlation with bandgap in ZnO and ZnO/GO nanohybrid. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 125, p. 108460, 2021.

REDDY, Ch Venkata et al. Novel g-C₃N₄/Cu-doped ZrO₂ hybrid heterostructures for efficient photocatalytic Cr (VI) photoreduction and electrochemical energy storage applications. **Chemosphere**, v. 295, p. 133851, 2022.

SAPIÑA, M.; JIMENEZ-RELINQUE, E.; CASTELLOTE, 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.

WANG, Jie et al. Pyrometallurgical recovery of zinc and valuable metals from electric arc furnace dust—a review. *Journal of Cleaner Production*, v. 298, p. 126788, 2021.

ZHANG, Yaxi et al. The enhanced photoreduction of Cr (VI) to Cr (III) using carbon dots coupled TiO₂ mesocrystals. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 226, p. 213-219, 2018.

ZHOU, Jie, et al. 0D/1D Z-scheme g-C₃N₄ quantum dot/WO₃ composite for efficient Cr (VI) photoreduction under visible light. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 9(4), 105292, 2021.

ARTIGO III**OBTENÇÃO DE FERTILIZANTES À BASE DE ZINCO A PARTIR DE PÓ DE
ACIARIA ELÉTRICA**

Stéfany Gonçalves de Moura^a, Fabiano Magalhães^a, Evanise Silva Penido^a, Gabrielle Gonçalves de Moura^a, Andrés Olaya Montes^b, Daniela Dourado Leal Queiroz^b, Aline do Amaral Leite^b, Leônidas Carrijo Azevedo Melo^b.

^a Instituto de Ciências Naturais – Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras,
37200-900, Lavras - MG, Brasil

^b Instituto de Ciências Agrárias – Departamento de Ciência do Solo, Universidade Federal de
Lavras, 37200-900, Lavras - MG, Brasil

Artigo redigido para submissão na revista **Environmental Chemistry Letters**

Resumo

O presente trabalho objetivou avaliar o pó de aciaria elétrica (PAE) e frações (PPT 3, PPT 3C, PPT 5 e PPT 5C) obtidas por diferentes rotas, com elevados teores de zinco (Zn) (32-99%), como fertilizante no solo. Essas diferentes frações obtidas do PAE foram caracterizadas por ICP-OES, MEV-EDS e DRX, que confirmaram a presença de materiais ricos em Zn, cujo maior teor encontrado foi do material PPT 5C (99%). A aplicação desses materiais como fonte de Zn tem o objetivo de avaliar a capacidade de fornecer Zn no solo usando o feijão comum como planta teste. Um experimento foi conduzido em casa de vegetação com a cultivar BRS UAI até a produção de grãos (100 dias). Após esse período, as plantas foram colhidas, separadas em biomassa da parte aérea e grãos e analisadas quanto à produção e acúmulo de Zn. O solo após o cultivo também foi avaliado. Os tratamentos não afetaram a massa seca da parte aérea e nem o rendimento dos grãos. Porém, os mesmos promoveram menor acúmulo de Zn na parte aérea do feijão, mas não diferiram quanto ao acúmulo de Zn em grãos em comparação ao fertilizante convencional ($Zn(SO_4)_2$). A aplicação das fontes alternativas de Zn (PAE, PPT 3, PPT 3C, PPT 5 e PPT 5C) não afetou o pH e os teores disponíveis de magnésio (Mg) e ferro (Fe) no solo, mas afetou os teores de Zn disponíveis em Mehlich-1 e DTPA, os quais foram menores do que o $Zn(SO_4)_2$, mas em níveis adequados para a nutrição da planta. Assim, os tratamentos aplicados apresentaram potencial como fertilizante a base de Zn para aplicação via solo, com destaque para as frações PPT 5 e PPT 5C.

Palavras-chave:

Resíduo Siderúrgico, Extração de Zinco, Micronutrientes, Melhorador de Solo, Feijão Carioca.

1. Introdução

Segundo a Associação Mundial do Aço, em 2018 o setor siderúrgico brasileiro atingiu a nona colocação como produtor mundial de aço (WSA, 2019). Na siderurgia, assim como em diversas áreas industriais, há uma intensa geração de resíduos. É comum constituintes de resíduos industriais causarem danos ambientais, uma vez que esses geralmente incluem compostos tóxicos (AL-HARAHSEH et al., 2019).

O resíduo da siderurgia proveniente do refino do aço é o pó de aciaria elétrica (PAE), um resíduo complexo, pois sua composição química e mineral é bastante variável. Apesar das diferentes composições que o PAE pode apresentar, sabe-se que é um resíduo rico em ferro e zinco e também possui alguns metais pesados em sua constituição, como chumbo, cromo, entre outros (AL-HARAHSEH et al., 2019). Devido a presença de metais pesados e por ser um pó extremamente fino, dificultando seu manuseio, ele é considerado um resíduo perigoso (LOZANO-LUNAR, 2019).

Assim, a reciclagem do PAE não é uma tarefa fácil. Vários fatores exercem influência significativa na possibilidade de propostas, entre as quais características físicas, composição química e mineral (BUZIN et al., 2017). No entanto, uma característica essencial para a sustentabilidade do planeta e uma economia circular é promover o uso de resíduos como matéria prima.

Mesmo que seus aspectos, relacionados à composição química e às propriedades físicas, apresentem desafios a serem superados para a viabilidade técnica e comercial de novas propostas de destinos desse resíduo (LIN et al., 2017). É importante desenvolver abordagens apropriadas para o tratamento e/ou reaproveitamento desse resíduo, tendo em vista os potenciais benefícios econômicos e ambientais do PAE.

Uma das potenciais aplicações do PAE é na agricultura, trazendo vantagens econômicas e ecológicas (HOSSEINI et al., 2016), pois o zinco (Zn) presente nesses resíduos pode favorecer a nutrição das plantas e a qualidade do solo. No entanto, é necessário analisar adequadamente a quantidade de metais tóxicos existente no resíduo, bem como a forma do Zn, visando seu uso como fertilizante em solo (RADIĆ et al., 2022).

A maioria dos solos apresentam deficiência em Zn e esse micronutriente é essencial para uma vida saudável. A deficiência de Zn pode causar sérias consequências a saúde humana e, também, afetar negativamente a produtividade das culturas (RASHID et al., 2019). O feijão é fonte primária de proteínas e de micronutrientes, como o Zn e o Fe. O Brasil é o maior produtor mundial de feijão comum e o tipo mais consumido pelos brasileiros é o tipo carioca (Leal et al.,

2021). Portanto, estudos de melhorias em cultivares desse grão apresentam boa aceitação no mercado.

Nesse contexto, há uma variedade de processos de reciclagem de PAE para obtenção de zinco. No presente trabalho, técnicas de lixiviação ácida e alcalina de zinco do PAE, foram realizadas, visando a recuperação do zinco. As frações ricas em óxido de zinco, assim como o PAE foram aplicadas como fertilizantes no solo para cultivo de feijões tipo carioca. Após a colheita os grãos, a parte aérea da plântula e o solo, foram avaliados quanto a presença de nutrientes.

2. METODOLOGIA

2.1. Recuperação de Zn do Resíduo Pó de Aciaria Elétrica (PAE)

O PAE foi cedido por uma empresa localizada no sul de Minas Gerais e foi utilizado conforme recebido, ou seja, sem nenhum tratamento prévio. A extração do Zn do resíduo PAE foi feita conforme metodologia de Dhmees, Hegazey, Alazabawy (2019) e Amdeha, Mohamed, Dhmees (2021). A recuperação foi dividida em duas etapas, sendo a primeira para a obtenção de ZnO com impurezas (Figura 1) e a segunda para obtenção de ZnO mais puro (Figura 2).

Primeiramente, o PAE foi peneirado e somente partículas maiores que 160 µm foram selecionadas para a recuperação. Portanto, 40 g de PAE (>160 µm) foram adicionados a 400 mL de H₂SO₄ (2 mol/L) e esta mistura passou por agitação constante por 3 horas a 90°C. Em seguida, a solução foi filtrada em papel filtro quantitativo para separar os sólidos que não foram dissolvidos. O resíduo retido no papel filtro (PPT 1) foi lavado com água destilada e colocado na estufa a 100 °C por 12 horas (Figura 1(A)). O lixiviado (LXV 1) foi transferido para um balão volumétrico de 500 mL e completado com água deionizada. O pH do lixiviado foi ajustado com NaOH (1 mol/L) para 5,2, com objetivo de precipitar o hidróxido de ferro. Novamente, a solução foi filtrada em papel filtro quantitativo. O sólido retido no papel filtro (PPT 2) foi lavado com água deionizada e seco em estufa (Figura 1(B)). O lixiviado (LXV 2) teve o pH ajustado para 8,5 e outra vez foi filtrado, para obtenção do Zn com impurezas. O sólido obtido (PPT 3) foi lavado por diversas vezes com água deionizada e seco em estufa (Figura 1(C)). Depois de seco, uma parte do PPT 3 obtido foi calcinado, para obtenção de óxidos, a 500 °C por 3 horas. O material calcinado foi denominado PPT 3C. O lixiviado (LXV 3) dessa etapa foi descartado.

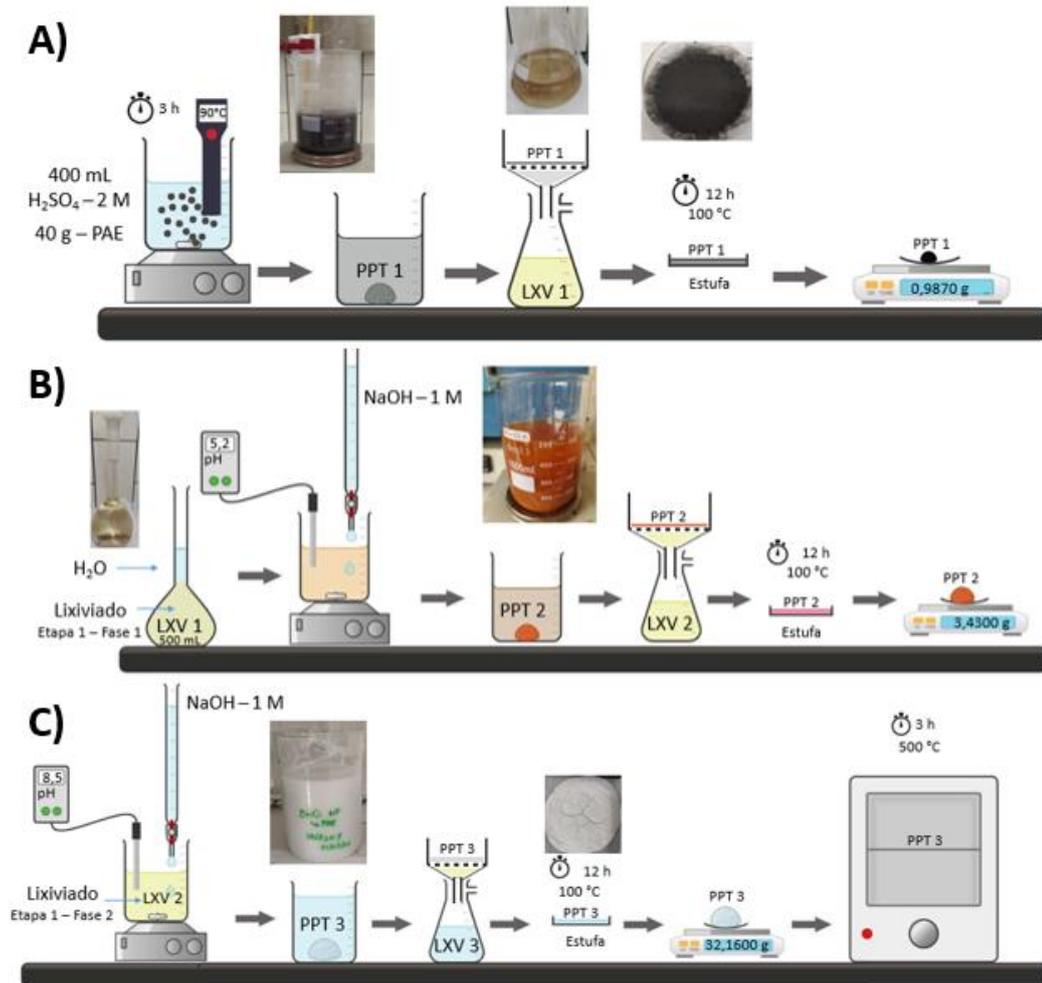


Figura 1: Primeira etapa da recuperação de ZnO do pó de aciaria elétrica.

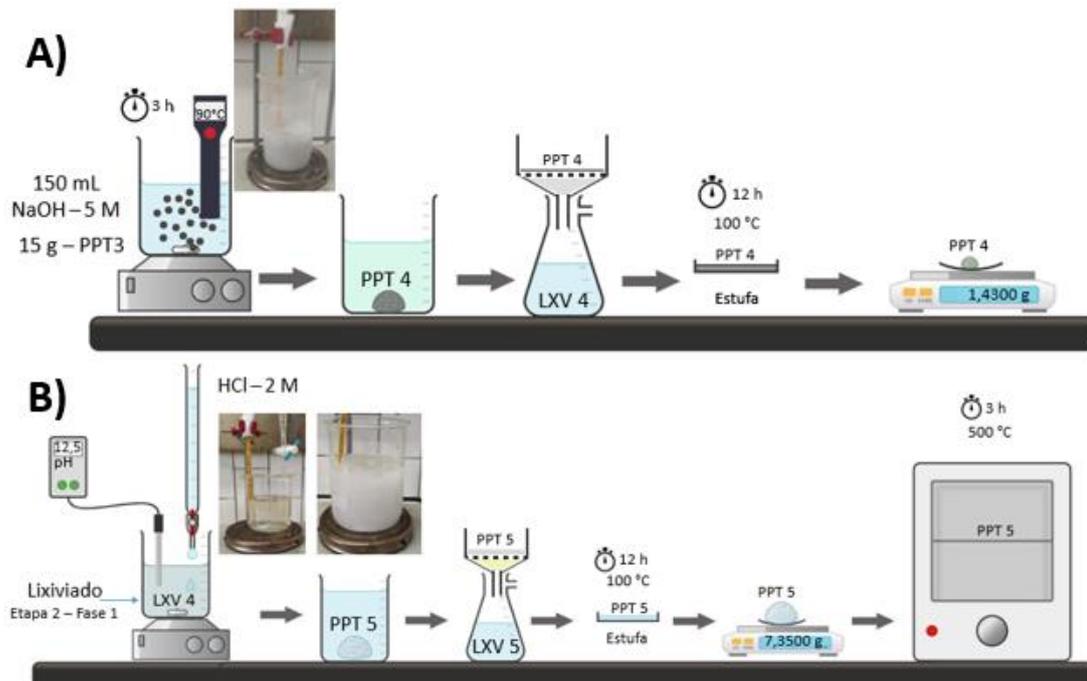


Figura 2: Segunda etapa, recuperação de ZnO do PPT 3.

Na segunda etapa da síntese, 15 g do PPT 3 (sem calcinar) foram adicionados a 150 mL de NaOH (5 mol/L) e colocados em agitação constante por 3 horas a 90 °C. O resíduo não dissolvido (PPT4) foi separado da solução, pelo processo de filtração, lavado com água deionizada e seco em estufa (Figura 2(A)). Posteriormente, ao lixiviado (LXV 4), que apresenta alta alcalinidade, foi adicionado, lentamente, HCl (2 mol/L) até que se atingisse o pH 12,5, para precipitação do hidróxido de Zn mais puro. Após essa etapa, a solução foi agitada por 1 hora a 50 °C. Obteve-se um precipitado (PPT 5) que foi lavado com água deionizada e seco em estufa (Figura 2(B)). Depois de seco, uma parte do PPT 5 obtido foi calcinado a 500 °C por 3 horas, sendo denominado PPT 5C.

2.1. Caracterização dos Precipitados

Todos os precipitados foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS) (Leo Evo 4XVP, Carl Zeiss SMT, 25 kV), espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) (método USEPA 3051A, cuja solução extratora empregada é a combinação de ácido nítrico e ácido clorídrico na proporção 3:1 em forno de micro-ondas em condições de elevada temperatura e pressão (SHEIN et al., 2021)) e também avaliou-se o teor solúvel do micronutriente (Zn) em ácido cítrico (2%), seguindo a Instrução Normativa n° 39, de 8 de agosto de 2018. Os materiais PAE, PPT 3C e PPT 5C também foram caracterizados por difração de raio x (DRX) (método do pó, empregando-se uma velocidade de varredura igual a 4 min⁻¹ e uma variação angular de 10° a 80°, Rigaku, Ultima IV, CuK igual a 1.540051 Å).

2.1.3. Aplicação

Os materiais – PAE, PPT 3, PPT3C, PPT 5 e PPT 5C – foram aplicados como fertilizantes de solo para plantio de feijão. Os experimentos foram realizados em casa de vegetação localizada na Universidade Federal de Lavras – UFLA.

2.1.3.1. Preparo do Solo para Adubação

As amostras de solo foram obtidas em Itumirim, Minas Gerais, Brasil (870 m de altitude, 21° 15' 57" S, 44° 50' 49" W), sendo o solo classificado como Latossolo Amarelo. O solo foi seco ao ar, homogeneizado e passado por uma peneira de 2 mm. A caracterização do solo antes da correção da acidez e implantação do experimento, encontra-se na Tabela 1. Três quilos de solo foram distribuídos em sacos plásticos e foram misturados com CaCO₃ e MgCO₃ na proporção molar Ca/Mg de 3:1, com o objetivo de neutralizar a acidez do solo e fornecer níveis

adequados de Ca e Mg às plantas. O solo foi então mantido a 80% de umidade por 30 dias. Após esse período, o pH foi avaliado até que estivesse próximo a 7,0 (aproximadamente 50 dias). Em seguida, o solo passou pelo processo de secagem natural. As amostras de solo passaram pelo processo de adubação seguindo a metodologia de Novais et al. (1991), contendo quantidades ideais de macro e micronutrientes, exceto Zn. Para finalizar o processo de adubação, foram aplicados no solo 5 mg kg⁻¹ de Zn a partir dos tratamentos ZnSO₄.7H₂O (controle positivo), PAE, PPT 3, PPT3C, PPT 5 e PPT 5C, além de um controle negativo sem Zn. O experimento foi realizado em delineamento inteiramente casualizado com quatro repetições.

Tabela 1: Resultado da análise química do solo utilizado no experimento antes da implantação.

Análise	Valores	Análise	Valores
pH	4,9	Zn (mg/dm ³)	0,5
K (mg/dm ³)	28,5	Fe (mg/dm ³)	29,0
P (mg/dm ³)	0,0	Mn (mg/dm ³)	2,6
Na (mg/dm ³)	4,0	Cu (mg/dm ³)	0,4
Ca (cmol _c /dm ³)	0,5	B (mg/dm ³)	0,04
Mg (cmol _c /dm ³)	0,2	S (mg/dm ³)	2,6
Al (cmol _c /dm ³)	0,3		
H+Al (cmol _c /dm ³)	3,0	Classificação do Solo	Tipo 2
SB (cmol _c /dm ³)	0,8	Argila (dag/Kg)	22,0
t (cmol _c /dm ³)	1,1	Silte (dag/Kg)	6,0
T (cmol _c /dm ³)	3,8	Areia (dag/Kg)	72,0
V (%)	21,9		
m (%)	26,3		
M.O. (dag/Kg)	1,3		
P. Rem (mg/L)	37,1		

SB: Soma de bases, t: capacidade de troca de cátions efetiva, T: capacidade de troca de cátions potencial. V%: saturação por base, m: índice de saturação por alumínio, MO: Matéria orgânica, P-rem: Fósforo Remanescente.

2.1.3.2. *Plantio do cultivar de feijão BRS UAI*

Para o plantio foi utilizada a cultivar BRS UAI, de grãos de feijão carioca, que dispõe de planta de arquitetura ereta e apresenta maior resistência a doenças. Foram plantadas cinco sementes de feijão em cada vaso. Após a etapa de germinação, as menores plântulas foram retiradas, somente as duas mais saudáveis e maiores foram mantidas. Essas plantas foram avaliadas por aproximadamente 100 dias, até o amadurecimento dos grãos. Durante esse período, as folhas senescentes que caíam da planta foram coletadas em saco de papel, para análise.

2.1.3.3. *Análise de plantas e solos*

Após aproximadamente 100 dias do plantio, as plantas foram colhidas próximas à superfície do solo e separadas dos grãos de feijão. Todos eles foram colocados em sacos de papel e secos em estufa a 60 °C por 72 horas e separados em parte aérea (folhas, caules, brotos e vagens) e grãos para determinação da massa seca da parte aérea e massa seca dos grãos. Além disso, as amostras foram trituradas e digeridas (digestão nítrico-perclórica - NP). Para a digestão NP, pesou-se 0,5 g de massa seca, em um tubo de digestão, a esses foram adicionados 4 mL de HNO₃ e 2 mL de HClO₄. Essa solução ficou em repouso por 2 horas e em seguida foi para o bloco digestor com temperatura controlada, a temperatura foi elevada de modo gradual. Após a digestão de todo vegetal, o bloco digestor foi desligado, esperou-se que a solução resfriasse e adicionou-se 10 mL de água destilada. A solução foi completada para 50 mL de água e os extratos foram medidos por ICP-OES, para avaliar a influência dos tratamentos no teor de macro e micro nutrientes presentes em cada uma das duas partes (aérea e grão). O solo de cada vaso foi seco homogeneizado, separado das raízes por peneiramento (< 2 mm) seco ao ar para posterior análise química, sendo o Zn extraído por Mehlich-1 (SILVA, 1999) e por DTPA (CAMARGO et al., 2009).

2.1.3.4. *Análise estatística dos dados das plantas e dos solos*

Os resultados obtidos foram avaliados estatisticamente, aplicando análise exploratória dos dados para identificação de valores extremos (outliers). Esses também foram aplicados ao teste de hipóteses Shapiro-Wilks, para avaliar a suposição da normalidade dos resultados. Seguido do procedimento de agrupamento de médias de Scott Knott, para identificar os grupos de tratamentos que apresentaram diferenças. Também foram realizadas análises de correlação de Pearson, com o objetivo de avaliar se houve alguma correlação entre os tratamentos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterizações

3.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Todos os precipitados obtidos na recuperação do Zn a partir do PAE foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura e por espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS), esses foram correlacionados ao rendimento obtido durante o processo de recuperação de Zn do PAE (Tabela 2). As micrografias estão apresentadas na Figura 3. O PAE é constituído majoritariamente pelo Zn e pelo Mg (Figura 3A).

Tabela 2: Resultado de rendimento do processo de recuperação de Zn do PAE.

	Frações	Rendimento (% m/m)
Etapa 1	PPT 1	2,5
	PPT 2	8,5
	PPT 3	80,4
Etapa 2	PPT 4	9,5
	PPT 5	49,0

Observa-se também que pequenas esferas de Fe estão presentes no resíduo, de maneira heterogênea. Após a adição de ácido sulfúrico ao PAE, obteve-se 2,5% em massa do PPT 1 (em relação a massa inicial de PAE), que apresentou coloração escura e propriedade magnética. O Fe está distribuído por toda a superfície da amostra, além de uma pequena fração de silício presente no material (Figura 3B).

O PPT 2 (8,5% em massa), que apresenta coloração avermelhada e foi obtido com ajuste do pH, também apresenta Fe na composição (Figura 3(C)). Nessa etapa uma pequena parte do Zn foi precipitada junto com o Fe. O PPT 3 apresenta majoritariamente Zn e Mg na superfície (Figura 3D), tendo sido obtido na terceira fase da primeira etapa da recuperação, ao ajustar o pH para 8,5, o que resultou em 80,4% em massa dessa fração. Por apresentar um alto teor de Zn na composição esse é um material de interesse para aplicação no solo.

Na segunda etapa da recuperação de Zn a partir do PAE, observou-se a formação de dois precipitados. O primeiro, correspondente a adição do PPT 3 ao hidróxido de sódio, resultou na obtenção de 9,5% em massa do PPT 4 (Figura 3(E)). As micrografias mostram que, nessa etapa, o Mg é o metal majoritário distribuído na superfície da amostra. Quando o pH foi ajustado para 12,5, obteve-se 49% em massa do PPT 5, cuja superfície é composta majoritariamente por Zn (Figura 3(F)). Esse também é um material de interesse para aplicação no solo.

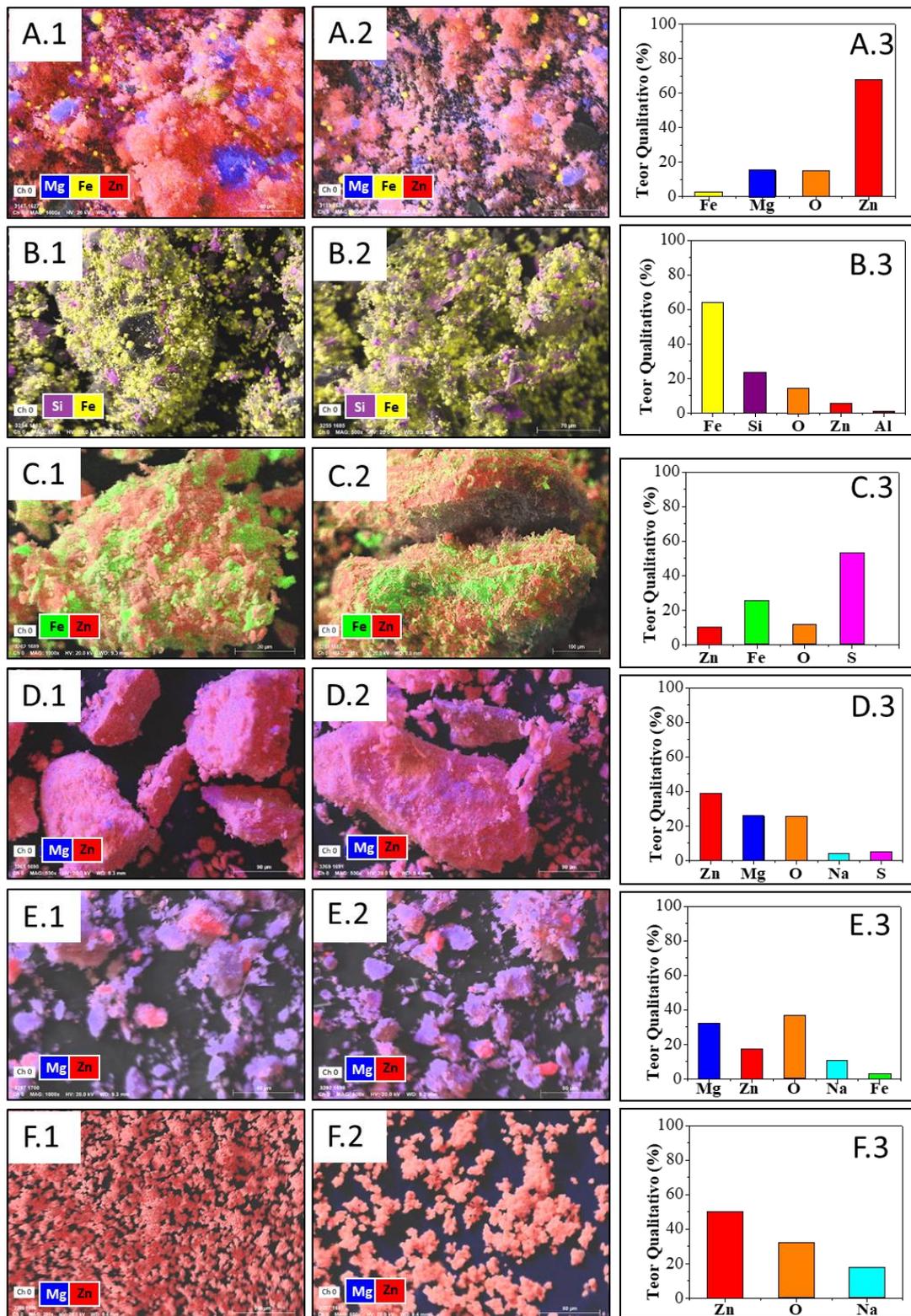


Figura 3: Micrografias dos precipitados (A) PAE, (B) PPT 1, (C) PPT 2, (D) PPT 3C, (E) PPT 4 e (F) PPT 5C. obtidos na extração de Zn do PAE.

3.1.2. Quantificação dos Elementos e Teor Solúvel de Zn em Ácido Cítrico

A quantificação dos elementos presentes nos precipitados também foi avaliada, pelo método USEPA 3051A, os extratos obtidos foram analisados por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Os dados obtidos estão dispostos na Tabela 3.

Tabela 3: Teores dos elementos presentes no PAE e nas frações do processo de recuperação do Zn do PAE, obtido pelo método USEPA 3051A e teor solúvel do micronutriente (Zn) no ácido cítrico (2%), quantificados por ICP-OES.

Amostras	Elementos – % (m/m)					
	S	Na	Fe	Mg	Zn	Zn (AC)*
PAE	0,8	0,2	20,9	25,4	52,7	42,6
PPT 1	9,8	0,2	86,6	1,9	1,4	-
PPT 2	43,6	3,4	33,9	5,0	14,2	-
PPT 3C	48,9	0,3	1,8	16,8	32,2	62,0
PPT 4	3,8	25,4	20,6	30,7	19,5	-
PPT 5C	0,0	0,3	0,1	0,1	99,6	76,9

Zn (AC)*: Teor de Zn em ácido cítrico.

A composição do PAE é complexa por se tratar de um resíduo, e dependerá fortemente do processo de obtenção. Observa-se que o PAE apresenta como produtos majoritários o Zn (52,7%) seguido pelo Mg (25,4%) e pelo Fe (20,9%). O alto teor de Zn presente nesse material se deve ao fato de que aciarias empregam sucata galvanizada, que apresentam alto teor de Zn. Os demais elementos também são característicos do tipo de processo. Esses resultados estão em concordância com aqueles apresentados na Figura 3(A).

Os precipitados PPT 1 e PPT 2 apresentam alto teor de Fe e enxofre (S) na composição, indicando que após a primeira etapa de recuperação com H_2SO_4 a fração de Fe foi retirada do resíduo em duas fases distintas, com diferentes ajustes de pH. Esses resultados também estão compatíveis aos observados na Figura 3(B e C). O PPT 3 também apresenta um elevado teor de S, no entanto os principais metais observados são o Zn e o Mg (Figura 3D).

Observa-se que na etapa de obtenção do PPT 4 (Figura 3(E)), o Mg esteve presente em maior quantidade, como já era esperado. Na fase final de obtenção do Zn, o material PPT 5 apresenta 99,64% de Zn, indicando que foi obtido um material de pureza elevada.

A legislação brasileira estabelece regras definidas sobre a solubilidade de micronutrientes em ácido cítrico. A Instrução Normativa N° 39, de 8 de agosto de 2018,

disponibiliza métodos oficiais de análise que se referem ao teor total do Zn nos fertilizantes. Os resultados obtidos através dessa análise estão dispostos na Tabela 2. Esses resultados indicam que os materiais possuem as garantias mínimas dos fertilizantes minerais simples e, portanto, estão aptos para aplicação como fertilizante, a base de zinco, no solo.

3.1.4. Difração de Raio X (DRX)

Diante dos resultados observados nas micrografias e nos dados de ICP-OES caracterizou-se por DRX somente o PAE e os materiais calcinados que serão aplicados no solo: PAE, PPT 3C e PPT 5C. Os difratogramas estão apresentados na Figura 4.

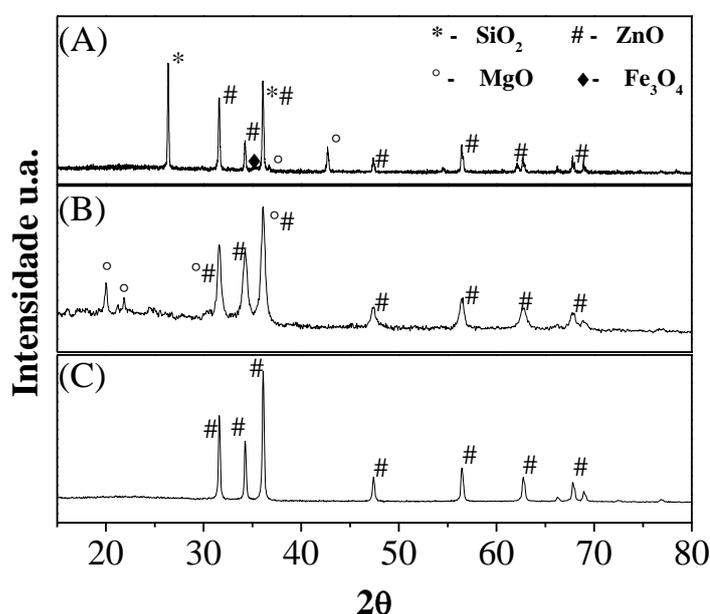


Figura 4: Difratogramas de raio X do PAE (A) e das frações obtidas no processo de recuperação do Zn do PAE que apresentaram maior teor de Zn – (B) PPT 3C e (C) PPT 5C.

Nota-se que no PAE há a presença das fases cristalinas ZnO (JCPDS 36-1451), MgO (JCPDS 4-829), Fe₃O₄ (JCPDS 19-629) e SiO₂ (JCPDS 47-1144) (Figura 4(A)). No material PPT 3C observa-se no difratograma as fases cristalinas de ZnO (JCPDS 36-1451) e de MgO (JCPDS 27-759) (Figura 4(B)). E o material PPT 5C apresenta somente a fase cristalina de ZnO (JCPDS 36-1451), confirmando a pureza da última fração obtida da purificação do Zn a partir do PAE (Figura 4(C)). Esses resultados também estão em concordância com as micrografias dos precipitados apresentadas na Figura 3.

3.2. Aplicação

3.2.1. Análises da Parte Aérea e do Grão

Os resultados referentes às análises de nutrientes na parte aérea e nos grãos estão representados nas Figura 5. A massa seca da parte aérea e do grão do feijoeiro não foi afetada pelos tratamentos, portanto os dados não foram apresentados. A concentração de zinco na parte aérea (Figura 5(A)) é dividida em grupos, em que o controle (-) apresenta a menor concentração de Zn, o controle (+) a maior concentração de Zn. O agrupamento entre os tratamentos PAE, PPT 3 e PPT 3C apresentam concentrações intermediárias e similares entre si. E por último o agrupamento de PPT 5 e PPT 5C, o qual apresentam valores mais próximos do controle (+), o que era esperado, uma vez que possui maior quantidade de Zn presente nos materiais. A Figura 5(B) mostra que o teor de Zn nos grãos não foi afetado pelos tratamentos, ou seja, a presença do controle (+) ou de qualquer outro tratamento aplicado apresentam valores semelhantes entre si e diferentes do controle (-).

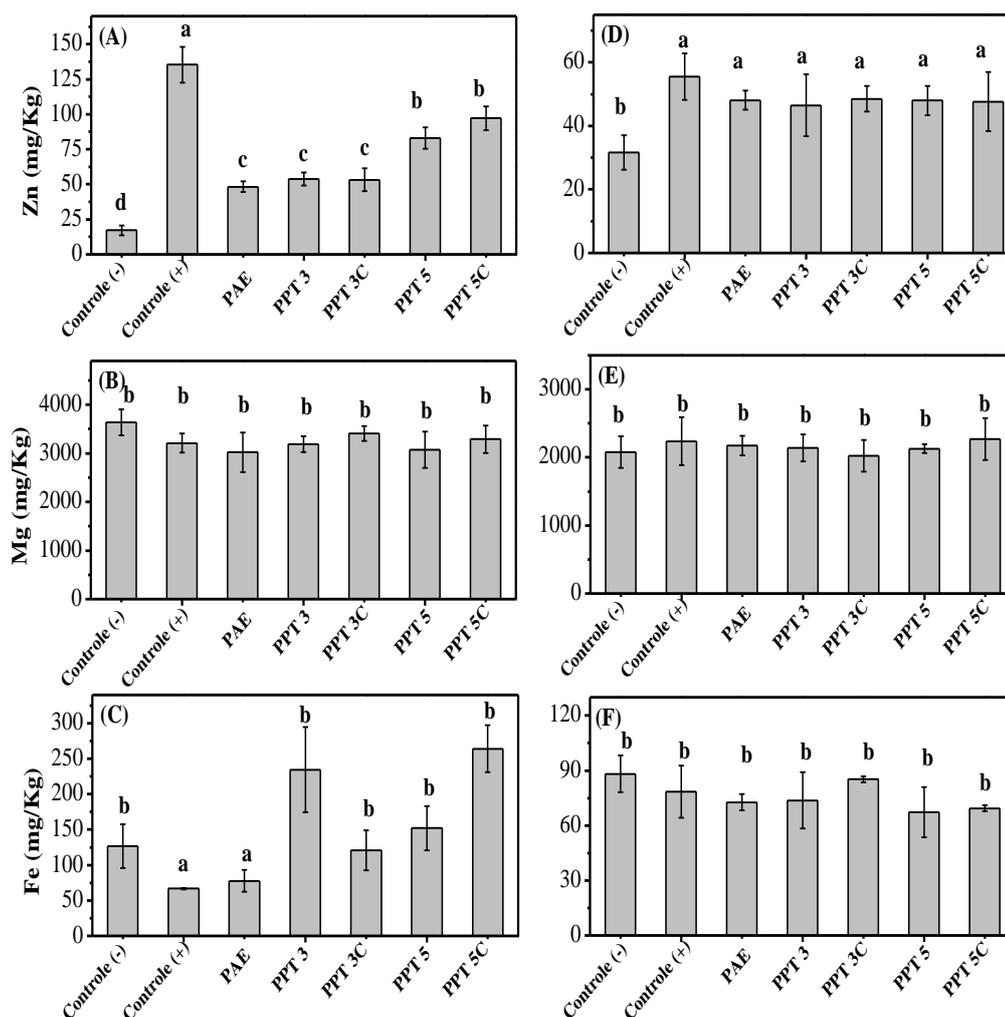


Figura 5: Resultados das análises da parte aérea (A, B e C) e do grão (D, E e F) pelos diferentes tratamentos.

3.2.2. Análises do Solo

A análise de solo é um dos principais parâmetros de avaliação de fertilidade do solo, portanto, foram calculados os teores de Zn utilizando-se o extrator Mehlich-1 e DTPA. As propriedades químicas do solo foram analisadas após o cultivo do feijão, ou seja, cerca de 100 dias da aplicação dos tratamentos. Os resultados estão dispostos na Figura 6.

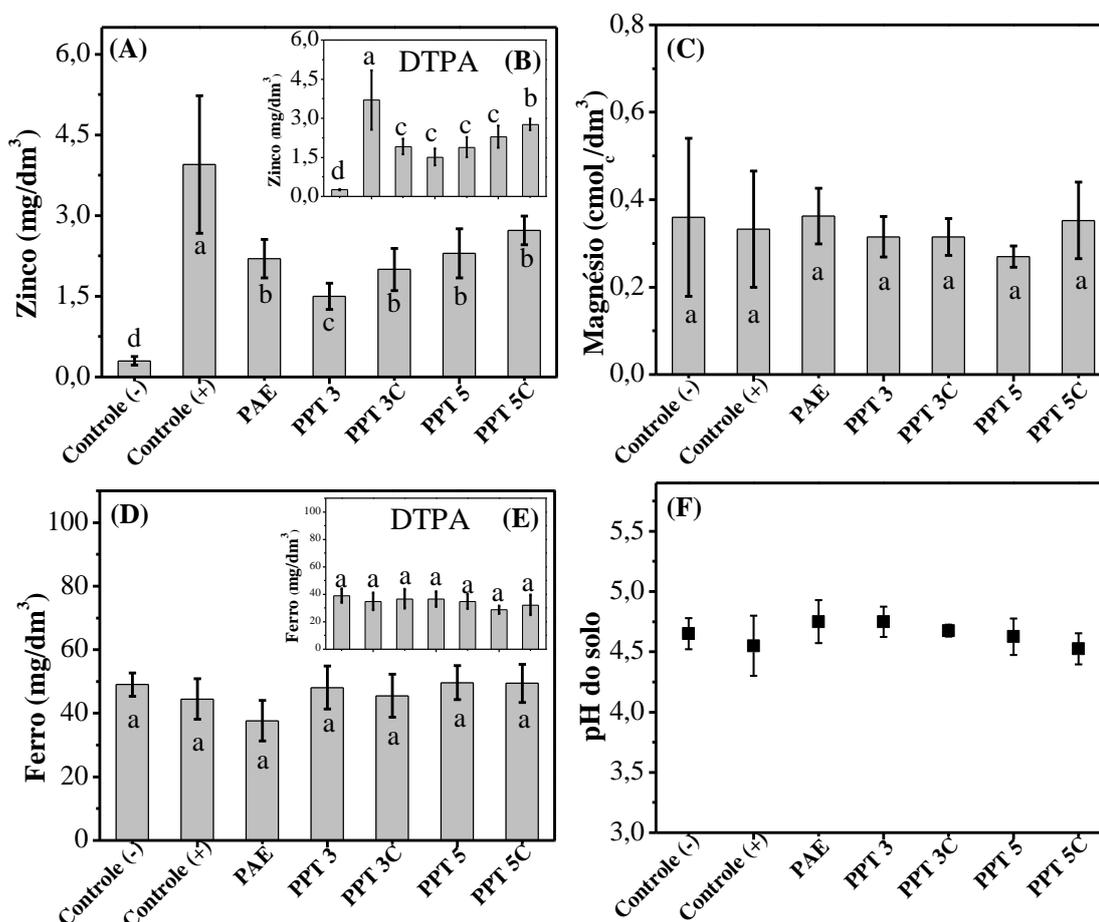


Figura 6: Resultados das análises química do solo para os elementos Zn (A – Mehlich-1 e B – DTPA), Mg (C), Fe (D – Mehlich-1 e E – DTPA) e pH (F) após aplicação dos diferentes tratamentos.

Somente os elementos presentes em maiores quantidades no PAE foram apresentados, sendo eles o Zn, o Mg e o Fe. Os outros elementos (K, P, Na, Ca, Al, Mn, Cu, B e S), bem como matéria orgânica e o P remanescente, foram analisados e não sofreram nenhuma alteração em função dos tratamentos aplicados. Por esse motivo, os dados não foram apresentados.

O solo não fertilizado com Zn, controle (-), apresenta um teor muito baixo do micronutriente, o que é característico de Latossolos. O tratamento com a aplicação de $Zn(SO_4)_2$, controle (+), apresentou o maior teor disponível de Zn, sendo que esta fonte é comumente

usada para suplementação do micronutriente às plantas. Assim como esse, o ZnO também é amplamente utilizado como fertilizante para amenizar a deficiência no micronutriente no solo e nos cultivos (NATASHA et al., 2022). No entanto, o ZnO e os materiais obtidos a partir do PAE apresentam menor solubilidade do Zn, quando comparados ao $Zn(SO_4)_2$.

Nota-se que o teor de Zn no solo varia de acordo com o tratamento aplicado (Figura 6(A)). Para a extração pelo método Mehlich-1 os dados podem ser divididos em quatro grupos distintos, sendo eles o controle (-) ($0,3 \text{ mg/dm}^3$ de Zn – baixo teor disponível), o controle (+) ($3,95 \text{ mg/dm}^3$ de Zn – elevado teor disponível), o tratamento PPT 3 ($1,5 \text{ mg/dm}^3$ de Zn – médio teor disponível) e o último grupo com os tratamentos PAE, PPT 3C, PPT 5 e PPT 5C ($2,0 - 2,7 \text{ mg/dm}^3$ de Zn – médio e alto teor disponível). Essa divisão em grupos visa separar as diferenças entre os tratamentos indicando que o controle (-) é diferente do controle (+), como discutido, e o tratamento PPT3 também apresenta diferença entre os dois primeiros. Já o agrupamento entre o PAE, PPT 3C, PPT 5 e PPT 5C, apresenta semelhança entre si e se difere dos demais tratamentos. O agrupamento pode ser justificado pelo fato dos materiais possuírem maior teor de óxido de Zn disponível e solúvel para atuar como fertilizante.

Na análise de extração pelo método DTPA os grupos são divididos de maneira distinta. Nota-se, pela Figura 6(B), que o PAE apresenta semelhança com o PPT 3, com o PPT 3C (menores teores de Zn) e o tratamento PPT 5. O material PPT 5C, está em um grupo distinto devido ao maior teor de Zn observado nas análises e a solubilidade com o extrator DTPA. Após avaliação dos dados estatísticos, nota-se que o último agrupamento se assemelha ao controle positivo, esse fato está em concordância com as caracterizações realizadas para os materiais.

Teores de Zn disponível em solo maiores que $1,6 \text{ mg dm}^{-3}$ pelo extrator Mehlich-1 e $1,2 \text{ mg dm}^{-3}$ pelo extrator DTPA são considerados adequados para as culturas, de acordo com a Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais e o Boletim 100 do Instituto Agrônomo de Campinas (IAC). Sendo assim, todos os tratamentos estudados apresentaram teores de Zn disponível acima do nível crítico no solo mesmo após o cultivo, o que explica a ausência de sintomas de deficiência de Zn no feijão e acúmulo de Zn no grão igual ao $Zn(SO_4)_2$.

Para os elementos Mg (Figura 6(C)) e Fe (Figura 6(D e E)) os dados se mostram uniformes, ou seja, não apresentaram efeito dos tratamentos. O mesmo é observado na Figura 6(F), pois os tratamentos não influenciaram o pH do solo. Esses resultados já eram esperados, pois, apesar dos elevados teores de Mg e Fe nos materiais estudados, a dose aplicada visando suprir o Zn foi muito baixa e, portanto, incapaz de alterar significativamente os teores de Mg e Fe disponíveis, bem como alterar o pH do solo.

Os resultados obtidos pelos extratores Mehlich-1 e DTPA apresentaram uma alta correlação entre si e, portanto, ambos são adequados para avaliar a disponibilidade de Zn das fontes alternativas estudadas (Figura 7).

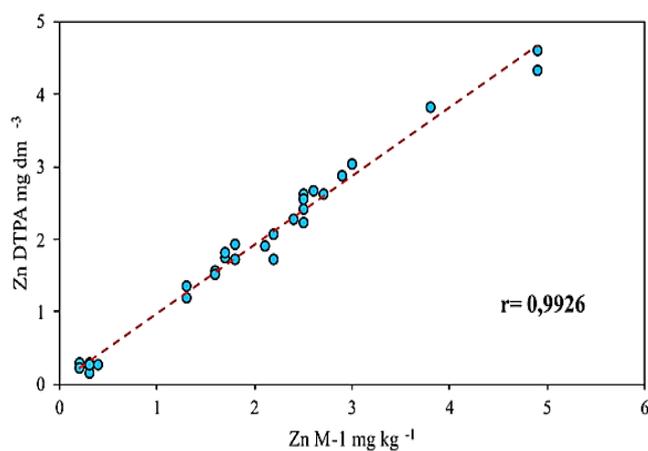


Figura 7: Diagrama de dispersão para os diferentes extratores de Zn do solo (Mehlich-1 e DTPA).

A correlação observada para os diferentes extratores do Zn no solo (Mehlich-1 e DTPA) apresenta tendência linear e crescente, nos tratamentos estudados, obteve-se um coeficiente de correlação superior a 99%. Para avaliar como os tratamentos aplicados ao solo influenciaram na presença do Zn na parte aérea da plântula de feijão e no grão, foram realizados os digramas de correlação de Pearson, para os extratores Mehlich-1 e DTPA. Os resultados estão expostos na Figura 8.

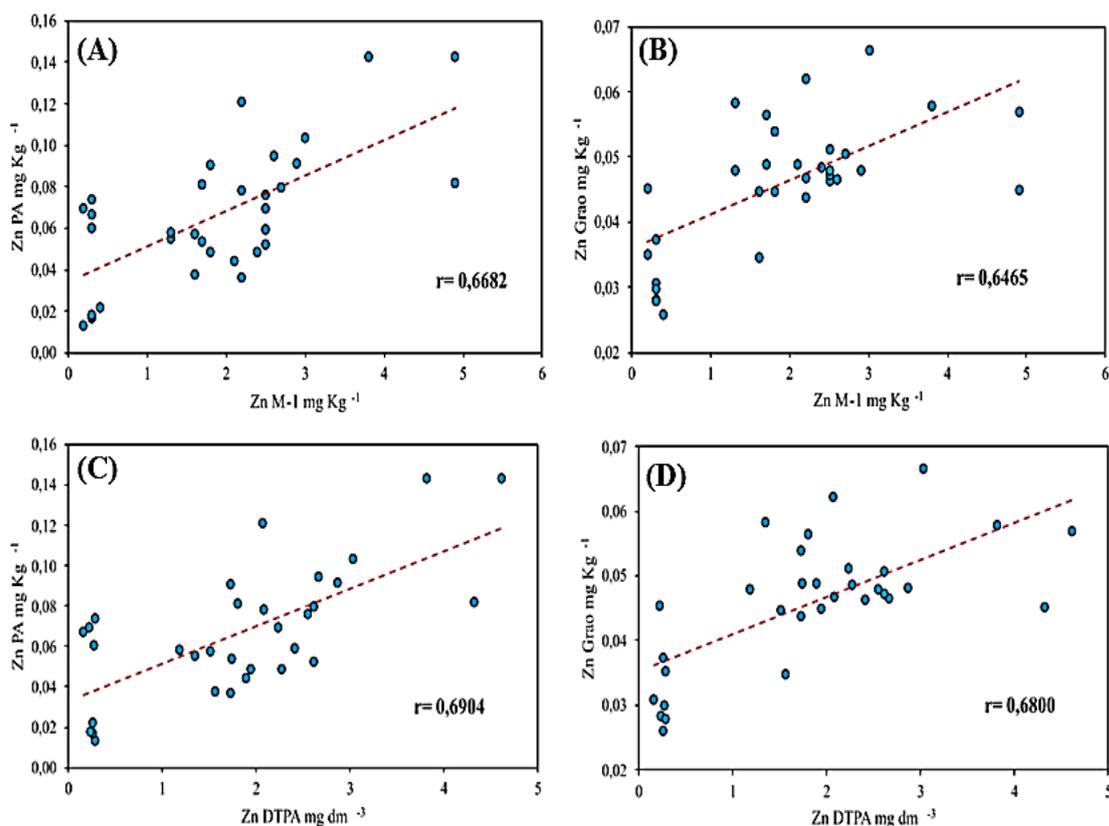


Figura 8: Diagrama de dispersão para análise de Zn da parte aérea (PA), grão e do solo, utilizando o extrator Mehlich-1(A e B) e utilizando o extrator DTPA (C e D), respectivamente.

Nota-se pelos gráficos, Figura 8, que os dados não apresentam uma tendência muito definida entre os pontos, quando esses são comparados aos resultados da Figura 7. O grau de correlação, para as variáveis do Zn presente na parte aérea e do grão comparado aos diferentes extratores, são semelhantes (entre 64 – 69%), apresentando uma correlação moderada entre os tratamentos. O que indica que quanto maior a quantidade de Zn presente no solo, maior a quantidade de Zn na parte aérea e no grão (correlação positiva).

4. Conclusões

A rota analítica de extração do Zn do resíduo da siderurgia, PAE, se mostra efetiva, uma vez que as caracterizações mostram a obtenção de Zn mais puro na fase final da extração (PPT 5 e PPT 5C).

A aplicação do PAE no solo como fertilizante para a cultura de feijão é eficiente quando comparada ao solo não fertilizado. Apesar da aplicação dos tratamentos PAE, PPT 3, PPT 3C, PPT 5 e PPT 5C, apresentarem resultados semelhantes no produto final (grão), a aplicação dos

materiais PPT 5 e PPT 5C, obtido na extração do PAE, se mostram melhores, por apresentarem maior teor de Zn e por serem materiais livres de contaminantes, que possam ser tóxicos para a planta e para a saúde humana.

A reciclagem e utilização do PAE como fertilizante no solo proporciona um destino nobre a um resíduo e reduz a quantidade de fertilizantes sintéticos utilizados na agricultura. No entanto, são necessários maiores estudos para investigar a aplicação do PAE em quantidades maiores, para aplicação em campo e monitorar a presença de metais pesados que possam estar presentes nos diferentes resíduos de PAE. Contudo, a aplicação das frações PPT 5 e PPT 5C podem contornar esse problema, uma vez que, apresentam eficiência semelhante ao $Zn(SO_4)_2$.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Universidade Federal de Lavras e ao CAPQ, onde esta pesquisa foi desenvolvida, principalmente os departamentos de Química, Ciências do Solo e o Laboratório de Microscopia Eletrônica. Também agradecem as agências de fomento Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG). O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

6. REFERÊNCIAS

AL-HARAHSEH, Mohammad et al. Treatments of electric arc furnace dust and halogenated plastic wastes: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 102856, 2019.

AMDEHA, Enas; MOHAMED, Rasha S.; DHMEES, Abdelghaffar S. Sonochemical assisted preparation of ZnS–ZnO/MCM-41 based on blast furnace slag and electric arc furnace dust for Cr (VI) photoreduction. **Ceramics International**, v. 47, n. 16, p. 23014-23027, 2021.

BUZIN, Pedro Jorge Walburga Keglevich; HECK, Nestor Cezar; VILELA, Antônio Cezar Faria. 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, n. 2, p. 194-202, 2017.

CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S. **Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agronômico de Campinas. Campinas**, Instituto Agronômico, 2009. 77 p.

COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO ESTADO DE MINAS GERAIS. Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais – 5º Aproximação. Viçosa-MG, 359p., 1999.

DHMEES, A.; HEGAZEY, R.; ALAZABAWY, R. Preparation of cost-effective photodegradation catalyst based on zinc oxide derived from electric arc furnace dust and kaolinite. **International Journal of Current Research**, v. 11, p. 5840-5846, 2019.

HOSSEINI, Soraya et al. Production and applications of electric-arc-furnace slag as solid waste in environmental technologies: a review. **Environmental Technology Reviews**, v. 5, n. 1, p. 1-11, 2016.

HUERTAS, Raul et al. Iron and zinc bioavailability in common bean (*Phaseolus vulgaris*) is dependent on chemical composition and cooking method. **Food Chemistry**, v. 387, p. 132900, 2022.

INSTRUÇÃO NORMATIVA N° 39, DE 8 DE AGOSTO DE 2018, Cap. II – Seção I – Exigência, especificações e garantias mínimas – Para fertilizantes para aplicação via solo, via fertirrigação ou via semente. Art. 6º, 2018

LEAL, Fábio Tiraboschi et al. Grainqualityof common bean cultivar sunder low and high nitrogen dose. **Revista de la Facultad de Ciências Agrárias UNCuyo**, v. 53, n. 1, p. 118-127, 2021.

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

LOZANO-LUNAR, Angélica et al. Performance and durability properties of self-compacting mortars with electric arc furnace dust as filler. **Journal of Cleaner Production**, v. 219, p. 818-832, 2019.

NATASHA, Natasha et al. Zinc in soil-plant-human system: A data-analysis review. **Science of the Total Environment**, v. 808, p. 152024, 2022.

NOVAIS, R.F.; NEVES, J.C.L.; BARROS, N.F. Ensaio em ambiente controlado. In: OLIVEIRA, A.J.; GARRIDO, W.E.; ARAÚJO, J.D.; LOURENÇO, S. (Coord.). **Métodos de pesquisa em fertilidade do solo**. Brasília: Embrapa-SEA, p.189-253, 1991.

RADIĆ, Sandra et al., Recycling Electric Arc Furnace Slag into Fertilizer: Effects of “Waste Product” on Growth and Physiology of the Common Bean (*Phaseolus vulgaris* L.). **Agronomy** 12, no. 9: 2218, 2022.

RASHID, Abdul et al. Effect of zinc-biofortified seeds on grain yield of wheat, rice, and common bean grown in six countries. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 182, n. 5, p. 791-804, 2019.

SHEIN, Marcos Roberto et al. Métodos de digestão de solos para determinação do teor de vanádio. *Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais*, v. 12, n. 7, p. 53-60, 2021.

SILVA, F.C. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. Brasília, Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia, 1999. 370p

WORLD STEEL ASSOCIATION (WSA). Statistical reports – Steel Statistical Yearbooks. 2020 World Steel in figures, p. 9. (Disponível em: <<https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:f7982217-cfde-4fdc-8ba0-795ed807f513/World%2520Steel%2520in%2520Figures%25202020i.pdf>>). Acessado em: 02 de janeiro de 2023.

ANEXOS

PARTICIPAÇÃO EM CURSOS

- Exposição dos resultados do ARTIGO I.



- Participação em parceria com o grupo de pesquisa (assunto: Carvão Ativado)

escalese
By **escalab**

Declaramos para os devidos fins que **Stéfany Gonçalves de Moura** participou do programa Escalab-se como integrante da equipe **Ibogá**. Tendo participado das aulas assíncronas e síncronas de desenvolvimento/modelagem de negócios e conteúdos técnicos de planejamento inicial de escalonamento de tecnologia, mentorias semanais com a equipe do programa e apresentação de Pitch para bancas convidadas e outros participantes.

O programa completo teve duração de **85** horas.
Uma realização do Escalab - Centro de Escalonamento de Tecnologias.
Belo Horizonte, 12 de Novembro de 2021.

Rochel Montero Lago
Rochel Montero Lago
Coordenador Geral

Maria Paula Duarte De Oliveira
Maria Paula Duarte De Oliveira
Gestora

PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSO

- Exposição dos resultados do ARTIGO I.

28°CICAT
Congresso Ibero-Americano de Catalise

Certificado

Certificamos que o trabalho intitulado:

MODIFICAÇÃO NO RESÍDUO DA SIDERURGIA E APLICAÇÃO EM REAÇÕES FOTOCATALÍTICAS PARA DESCONTAMINAÇÃO AMBIENTAL

De autoria de **Stéfany de Moura, Fabiano Magalhães**

foi apresentado no formato oral

no evento **28º Congresso Ibero-Americano de Catalise (CICat)**

que ocorreu virtualmente entre os dias 18 e 23 de setembro de 2022.

Eledir Vitor Sobrinho
Eledir Vitor Sobrinho
Presidente da comissão organizadora do 28°Cicat

Sibebe Pergher
Sibebe Pergher
Presidente da comissão científica do 28°Cicat

Certification by Galois