



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PosENQ – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química  
LABSIN – Laboratório de Simulação Numérica de Sistemas Químicos  
LABMASSA – Laboratório de Transferência de Massa

**LAB** MASSA  
SIN



LABORATÓRIO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

LABORATÓRIO DE SIMULAÇÃO NUMÉRICA DE SISTEMAS QUÍMICOS

## **UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO SIDERÚRGICO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES**

Florianópolis  
2017



TAMIRES CRISTINA COSTA

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO SIDERÚRGICO  
NO TRATAMENTO DE EFLUENTES**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza

Coorientadores: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza e Prof. Dr. Petrick Anderson Soares

Florianópolis  
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária  
da UFSC.

Costa, Tamires Cristina

Utilização de resíduo siderúrgico no tratamento de efluentes /  
Tamires Cristina Costa ; orientadora, Selene Maria de Arruda Guelli  
Ulson de Souza, coorientador, Antônio Augusto Ulson de Souza,  
coorientador, Petrick Anderson Soares, 2017.

134p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina,  
Centro Tecnológico, Programa de Pós Graduação em Engenharia  
Química, Florianópolis, 2017.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Carepa de laminação a quente. 3. Fenton  
Heterogêneo. 4. Efluentes têxteis. 5. Redução de Cr (VI). I. Souza, Selene  
Maria de Arruda Guelli Ulson de . II. Souza, Antônio Augusto Ulson de.  
III. Soares, Petrick Anderson IV. Universidade Federal de Santa Catarina.  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Tamires Cristina Costa

## UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO SIDERÚRGICO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 02 de junho de 2017.

---

Prof.<sup>a</sup> Cíntia Soares, Dr.<sup>a</sup>  
Coordenador do Curso

---

Prof.<sup>a</sup> Selene Maria  
de Arruda Guelli  
Ulson de Souza, Dr.<sup>a</sup>  
Orientadora  
Universidade Federal  
de Santa Catarina

---

Prof. Antônio  
Augusto Ulson de  
Souza, Dr.  
Coorientador  
Universidade Federal  
de Santa Catarina

---

Petrick Anderson  
Soares, Dr.  
Coorientador  
Universidade do  
Oeste de Santa  
Catarina - UNOESC

### **Banca Examinadora:**

---

Prof., Dr. José Vladimir de Oliveira  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof., Dr. Marcos Antônio Batistella  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof., Dr. Vitor Jorge Pais Vilar  
FEUP



À minha família, pelo amor, incentivo e apoio incondicional durante essa caminhada, dedico.





## AGRADECIMENTOS

Agradeço à Universidade Federal de Santa Catarina, em especial ao seu Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, pelo suporte físico e acadêmico fornecido para a realização deste trabalho.

À minha orientadora, professora Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza e ao meu coorientador professor Antônio Augusto Ulson de Souza, por toda a colaboração e ensinamentos transmitidos, e pela oportunidade de realizar esta pesquisa.

Ao professor Dr. Petrick Anderson Soares, por mostrar-se sempre disponível, mesmo que de longe, e também pelas ideias, conversas e orientação que levaram à conclusão deste trabalho.

Ao Dr. Vítor J. P. Vilar, por estar sempre disposto a sanar minhas dúvidas com seus conhecimentos e por engrandecer essa pesquisa com suas sugestões. Obrigada por confiar no meu trabalho!

À CAPES, pelo apoio financeiro concedido viabilizando o desenvolvimento desta.

Aos laboratórios LABSIN/LABMASSA, LCME e LaMaTe, pela infraestrutura disponibilizada e pelas análises realizadas.

Ao prof. Dr. Carlos Eduardo Campos Maduro, do Departamento de Física da UFSC, pelas análises e interpretação dos dados de DRX (LMDRX) e de magnetização espontânea (LMCMM).

Ao prof. Dr. Wido H. Schreiner, do Departamento de Física da UFPR, pelas análises de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS).

Ao meu pai, Carlos Roberto, por me mostrar a cada dia mais o seu infinito amor, me apoiar em cada escolha e sempre me incentivar na busca pelos meus objetivos. Você é o meu grande exemplo!

Ao meu namorado, amigo e companheiro de todas as horas, Marcone, pelos momentos e palavras de amor, compreensão e incentivos, me ajudando sempre. Você fez essa caminhada mais leve e suportável!

À minha família, em especial a avó Francisca, tia Vanilza e a Michele, pelo infinito apoio nas minhas escolhas e decisões. Foi difícil manter-me longe de vocês, mas suas palavras de carinho e amor fraterno me fizeram forte nos momentos de angústia.

Ao Wilton Pacheco, Luciana e Mônica, pela amizade de sempre, por não medirem esforços e contribuir para a execução deste trabalho, vocês são admiráveis!

Aos amigos do LABSIN/LABMASSA, em especial Aline, Bruna Porto, Fabíola, Fran Girard, Jana, Laís, Rafa, Márcia Salim e Maria

Alice, pela companhia e apoio na realização deste trabalho, e também pelas horas de descontração.

Às empresas fornecedoras dos materiais utilizados nesta pesquisa.

E a todos que de alguma forma contribuíram com o desenvolvimento deste, sintam-se alcançados sem precisar que eu cite nomes.

*Tudo aquilo que o homem ignora, não existe para ele. Por isso o universo de cada um se resume ao tamanho do seu saber.*

***Albert Einstein***



## RESUMO

Neste trabalho, a carepa, um resíduo do processo siderúrgico de laminação a quente, foi avaliada em batelada e em coluna de leito fixo, como fonte de ferro para duas diferentes aplicações ambientais: na descoloração de um corante azo (RR 120) e de um efluente têxtil real através da reação de Fenton heterogênea; e na redução de cromo hexavalente. Os resultados de caracterização da carepa demonstraram que o ferro é o composto majoritário em sua composição e se apresenta principalmente na forma de óxidos (wüstita, hematita e magnetita). Além disso, possui propriedades ferromagnéticas, que facilitam a sua separação. O corante RR 120 não é adsorvido na superfície da carepa devido à sua baixa área superficial ( $3,24 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Durante a degradação do corante através do processo de Fenton heterogêneo, observou-se que o aumento da dosagem de carepa e condições ácidas de pH promoveram uma influência positiva na eficiência da reação, e que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode limitar a concentração de ferro em solução. A melhor condição definida para remoção da cor de uma solução de  $35 \text{ mg L}^{-1}$  do corante RR 120 foi  $15 \text{ g L}^{-1}$  de carepa,  $0,5 \text{ mM}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pH 3,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $200 \pm 2 \text{ rpm}$  e 120 minutos. O resíduo mostrou-se estável por até 10 ciclos de reação, apesar da redução de cerca de até 90% na eficiência de degradação. Ensaio adicionais demonstraram que a reação homogênea de Fenton apresentou significativa contribuição na descoloração, mas a fase heterogênea não pode ser desprezada já que é predominante no início das reações. Com os resultados dos estudos em batelada e os conhecimentos obtidos deste processo, utilizou-se uma coluna de leito fixo para a descoloração do corante RR 120 e de um efluente têxtil real já previamente tratado biologicamente. Avaliou-se a influência da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e da vazão de alimentação e obteve-se como melhores condições  $0,5 \text{ mM}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para o corante RR 120 e  $0,7 \text{ mM}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para o efluente têxtil real, com vazão de  $0,25 \text{ mL min}^{-1}$  e pH 3 para ambos. Na sequência, o resíduo foi avaliado como fonte de ferro no processo de redução de Cr (VI) a Cr (III). Estudou-se a eficiência da reação na presença e na ausência de um agente redutor, além de avaliar a sua estabilidade e a influência do processo homogêneo. Os resultados observados indicaram eficiência significativa na redução (68% de redução de uma solução de  $1,2 \text{ mg L}^{-1}$  de Cr (VI) em 95 minutos de reação utilizando  $20 \text{ g L}^{-1}$  em pH 3). Adicionalmente, observou-se um significativo incremento na eficiência da reação em decorrência da presença de ácido cítrico, associado à remoção da camada de óxido superficial através da formação de complexos solúveis de Fe-Cr e o

consequente aumento do ciclo redox do ferro, reduzindo-o para sequenciar a redução do cromo. Obteve-se 100% de redução em 30 minutos de reação utilizando 20 g L<sup>-1</sup> de carepa, em pH 3 e razão molar de Cr (VI):ácido cítrico de 1:4. Devido à grande lixiviação de ferro para a solução, o processo homogêneo é responsável por toda a redução obtida e que, devido a isso, a carepa perde sua estabilidade no decorrer dos ciclos de uso. Contudo, ao aplicar o mesmo processo em uma coluna de leito fixo obteve-se 100% de redução durante 50 horas de ensaio (vazão de 1,0 mL min<sup>-1</sup>), caindo para 7% com o aumento da vazão para 4,0 mL min<sup>-1</sup> após 200 horas de ensaio. No entanto, reduzindo novamente a vazão para a condição inicial (1,0 mL min<sup>-1</sup>), observou-se uma redução de 80% por 225 horas. Diante desses resultados, a utilização prática do resíduo siderúrgico como fonte de ferro para promover as reações de Fenton heterogêneo e de oxirredução mostrou-se bastante promissora, devido à sua elevada eficiência em ambas as aplicações e às suas propriedades físico-químicas que permitem uma fácil separação sólido-líquido e a sua reutilização, principalmente em coluna de leito fixo.

**Palavras-chave:** Carepa de laminação a quente. Fenton Heterogêneo. Efluentes têxteis. Redução de Cr (VI).

## ABSTRACT

In this research, the mill scale, a residue from the hot rolled steel process, was evaluated in batch and fixed bed columns as iron source for two different environmental applications: decolourization of an azo dye (RR 120) and a real textile effluent through the heterogeneous Fenton reaction; and reduction of hexavalent chromium. The characterization results showed that iron is the major compound in its composition and occurs mainly in the form of oxides (wüstite, hematite and magnetite). In addition, it has ferromagnetic properties, which facilitate its separation. The dye RR 120 is not adsorbed on the surface of the mill scale because of its low surface area ( $3.24 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). During the degradation of the dye through the heterogeneous Fenton process, it was observed that the increase of the mill scale dosage and acidic pH conditions promoted a positive influence on the efficiency of the reaction and that  $\text{H}_2\text{O}_2$  can limit the concentration of iron in solution. The best conditions for colour removal of a  $35 \text{ mg L}^{-1}$  solution of the RR 120 dye were  $15 \text{ g L}^{-1}$  of mill scale,  $0.5 \text{ mM H}_2\text{O}_2$ , pH 3,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $200 \pm 2$  rpm and 120 minutes. The residue was stable for up to 10 reaction cycles, reducing the degradation efficiency by approximately 90% at each cycle. Furthermore, the homogeneous Fenton reaction showed a significant contribution to decolourization, but the heterogeneous phase cannot be neglected since it is predominant at the beginning of the reactions. With the results of the batch studies and the knowledge obtained from this process, a fixed bed column was used for the decolourization of RR 120 dye and a biologically treated real textile effluent. The influence of the  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration and the feed rate was evaluated, obtaining  $0.5 \text{ mM H}_2\text{O}_2$  for the RR dye 120 and  $0.7 \text{ mM H}_2\text{O}_2$  for the real textile effluent, with a flow rate of  $0.25 \text{ mL min}^{-1}$  and pH 3 for both. Subsequently, the residue was evaluated as the source of iron in the process of reducing Cr (VI) to Cr (III). It was studied the efficiency of the reaction in the presence and absence of a reducing agent, besides evaluating its stability and the influence of the homogeneous process. The observed results indicated significant reduction efficiency (68% reduction in 95 minutes of reaction using  $20 \text{ g L}^{-1}$  of mill scale and a solution of  $1.2 \text{ mg L}^{-1}$  of Cr (VI) at pH 3). Additionally, an increase in the efficiency of the reaction in the presence of citric acid was observed, associated to the removal of the surface oxide layer through the formation of Fe-Cr soluble complexes and the consequent increase of the iron redox cycle, reducing it to sequencing the reduction of chromium. 100% reduction was obtained in 30 minutes

of reaction using 20 g L<sup>-1</sup> of mill scale, at pH 3 and Cr (VI):citric acid ratio of 1:4. Due to the large iron leaching to the solution, the homogeneous process is responsible for all the reduction obtained and, because of this, the mill scale loses its stability during the cycles of use. However, by applying this process to a fixed bed column, 100% reduction was obtained during 50 hours of test (1.0 mL min<sup>-1</sup> flow rate), dropping to 7% with increasing flow rate to 4.0 mL min<sup>-1</sup> after 200 hours of assay. However, reducing the flow to the initial condition (1.0 mL min<sup>-1</sup>), it was observed to reduce 80% in 225 hours. In view of these results, the practical use of the iron residue as a source of iron to promote heterogeneous Fenton and oxidation reactions proved to be very promising due to its high efficiency in both applications and its physic-chemical properties, which allow an easy solid-liquid separation and its reuse, especially in a fixed bed column.

**Keywords:** Hot rolling mill scale. Fenton Heterogeneous. Decolourization of wastewater. Reduction of Cr (VI).



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática do processo de produção do aço .....	33
Figura 2 - Estrutura esquemática da carepa em aços.....	36
Figura 3 - Etapas do processo de fabricação têxtil e os poluentes gerados .....	39
Figura 4 – Principais processos de obtenção do radical hidroxila por POAs .....	48
Figura 5 – Esquema do mecanismo interfacial de sistemas de Fenton heterogêneo catalisados por materiais à base de ferro.....	52
Figura 6 – Diagrama Eh-pH do cromo.....	60
Figura 7 – Diagrama de especiação do Cr (VI).....	60
Figura 8 – Representação esquemática da reação de redução de Cr (VI) utilizando $\text{Fe}^{2+}$ combinado com um ácido orgânico (AO) .....	62
Figura 9 - Carepa <i>in natura</i> .....	63
Figura 10 – Fórmula estrutural do corante vermelho reativo 120 (RR 120) .....	71
Figura 11 - Representação esquemática da configuração experimental em escala laboratorial.....	73
Figura 12 - Representação da configuração experimental constituída pela coluna em escala laboratorial e coletor de frações.....	73
Figura 13 – Difratoograma da amostra de carepa. Compostos em destaque: W – wustita, H – hematita e M – magnetita .....	80
Figura 14 – Micrografia da amostra de carepa.....	81
Figura 15 - Resultado análise EDS para a região 1 .....	82
Figura 16 - <i>Survey</i> obtido via XPS.....	83
Figura 17 - Curva de magnetização da carepa.....	84
Figura 18 – Adsorção do corante RR 120 em pH 3 e pH 8.....	85
Figura 19 - Influência da concentração de carepa na reação de Fenton heterogêneo. Condições operacionais: 0 a 50 g L <sup>-1</sup> de carepa, 15 mM de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , solução de 35 mg L <sup>-1</sup> do corante RR 120 a pH 3, 120 minutos,	

25°C e 200 ± 2 rpm. Símbolos sólidos – Abs/Abs<sub>inicial</sub>. Símbolos abertos – Ferro. Símbolos cruzados – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. ●○● – 0 g L<sup>-1</sup>; ■□■ – 1 g L<sup>-1</sup>; ◆◇◆ – 5 g L<sup>-1</sup>; ◀◁▶ – 10 g L<sup>-1</sup>; ▲△▲ – 15 g L<sup>-1</sup>; ▶▷► – 30 g L<sup>-1</sup>; ▼▽▼ – 50 g L<sup>-1</sup> ..... 88

Figura 20 - Efeito da concentração inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na remoção de cor do corante RR 120. Condições operacionais: 15 g L<sup>-1</sup> de carepa, 0 a 15 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH 3, 25°C, 200 ± 2 rpm, 120 minutos. Símbolos sólidos – Abs/Abs<sub>inicial</sub>. Símbolos abertos – Ferro. Símbolos cruzados – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. ■□■ – 0,0 mM; ●○● – 0,2 mM; ▲△▲ – 0,5 mM; ▼▽▼ – 1,0 mM; ◀◁▶ – 4,0 mM; ▶▷► – 15,0 mM..... 90

Figura 21 – Cinética de degradação do corante RR 120. Condições operacionais: [carepa] = 15 g L<sup>-1</sup>, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0,5 mM, pH 3, 25 °C, 200 ± 2 rpm e 120 minutos de reação ..... 92

Figura 22 – Efeito da temperatura na remoção da cor do corante RR 120. Condições operacionais: 15 g L<sup>-1</sup> de carepa, 0,5 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH 3, 15 a 40 °C, 200 ± 2 rpm, 120 minutos. Símbolos sólidos – Abs/Abs<sub>inicial</sub>. Símbolos abertos – Ferro. Símbolos cruzados – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. ■□■ - 15 °C; ▲△▲ - 25 °C; ●○● - 40 °C ..... 93

Figura 23 – Influência da reação homogênea de Fenton na remoção da cor da solução de corante RR 120. Condições operacionais: carepa ou FeSO<sub>4</sub>, 0,5 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH 3, 25 °C, 200 ± 2 rpm, 120 minutos. Símbolos sólidos – Abs/Abs<sub>inicial</sub>. Símbolos abertos – Ferro. Símbolos cruzados – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. ▲△▲ – reação com carepa como fonte de ferro; ■□■ - reação com ferro lixiviado da carepa; ●○● - reação com FeSO<sub>4</sub>..... 95

Figura 24 – Estabilidade da carepa na degradação do corante RR 120. Condições operacionais: 15 g L<sup>-1</sup> de carepa, 0,5 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH 3, 25°C, 200 ± 2 rpm, 120 minutos. Símbolos sólidos – Abs/Abs<sub>inicial</sub>. Símbolos abertos – Ferro. Símbolos cruzados – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. ▲△▲ – 1° ciclo; ◆◇◆ – 3° ciclo; ◀◁▶ – 5° ciclo; ■□■ – 8° ciclo; ○●○ – 10° ciclo ..... 97

Figura 25 – Diferentes dosagens de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na degradação de corante em coluna de leito fixo. Condições experimentais: vazão de 1,0 mL min<sup>-1</sup>, solução de 35 mg L<sup>-1</sup> de corante RR 120, pH 3, 265 horas. Símbolos sólidos – Abs/Abs<sub>inicial</sub>. Símbolos abertos – Ferro. Símbolos cruzados – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. ▼▽▼ – 0,2 mM; ▲△▲ – 0,5 mM; ◆◇◆ – 1,0 mM ..... 98

Figura 26 – Variação da vazão de alimentação na coluna de leito fixo. Condições operacionais: 0,5 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, solução de 35 mg L<sup>-1</sup> de corante RR 120, pH 3, 25 °C, 675 horas. Símbolo sólido ▲ – Abs/Abs<sub>inicial</sub>. Símbolo aberto △ – Ferro. Símbolo cruzado ⊕ – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 99

Figura 27 – Variação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para degradação da cor do ER. Condições operacionais: vazão de 0,25 mL min<sup>-1</sup>, pH 3, 25 °C, 1500 minutos. Símbolos sólidos – Cor. Símbolos abertos – Ferro. Símbolos cruzados – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. ▲△⊕ – 0,5 mM; ●○⊕ – 0,7 mM; ◆◇⊕ – 1,5 mM; ■□⊕ – 3,0 mM..... 102

Figura 28 – Efluente têxtil real antes e depois da reação de Fenton heterogêneo em coluna de leito fixo (24 horas) ..... 103

Figura 29 – Redução de Cr (VI) na presença de carepa. Condições operacionais: 20 g L<sup>-1</sup> de carepa, 1,2 mg L<sup>-1</sup> de Cr (VI), pH 3, 25 °C, 200 ± 2 rpm, 150 minutos. Símbolos sólidos – Cromo. Símbolo aberto – Ferro. ■ - Cr (VI); ▲ - Cr (III); ★ - Cr<sub>Total</sub>; □ – Ferro lixiviado..... 104

Figura 30 – Diferentes razões molares de Cromo:Ácido cítrico na redução de Cr (VI) a Cr (III). Condições operacionais: 20 g L<sup>-1</sup> de carepa, pH 3, 25 °C, 200 ± 2 rpm, 150 minutos. Símbolos sólidos – Cr (VI). Símbolos abertos – Ferro. ★☆ – sem carepa (razão 1:4); ◆◇ – 1:1; ●○ – 1:2; ▲△ – 1:3; ■□ – 1:4; ▼▽ – 1:5 ..... 106

Figura 31 – Variação da concentração de carepa na redução de Cr (VI). Condições operacionais: razão 1:4 de Cr:AC, pH 3, 25 °C, 200 ± 2 rpm, 150 minutos. Símbolos sólidos – Cr (VI). Símbolos abertos – Ferro. ■□ – 10 g L<sup>-1</sup>; ●○ – 20 g L<sup>-1</sup>; ▲△ – 40 g L<sup>-1</sup>..... 108

Figura 32 – Contribuição do processo homogêneo na redução do Cr (VI). Símbolos sólidos – Cr (VI). Símbolo aberto – Ferro. ■□ – reação com a carepa; ●○ – reação com FeSO<sub>4</sub>..... 109

Figura 33 – Estabilidade carepa para sucessivas reações de oxirredução. Condições operacionais: 20 g L<sup>-1</sup> de carepa, razão ácido cítrico 1:4, pH 3, 25°C e 200 ± 2 rpm. Símbolos sólidos – Cr (VI). Símbolos abertos – Ferro. ■□ – 1° ciclo; ●○ – 2° ciclo; ▲△ – 3° ciclo; ◆◇ – 4° ciclo; ▼▽ – 5° ciclo ..... 110

Figura 34 – Redução de Cr (VI) por oxirredução em coluna de leito fixo. Condições de operação: 1,0 mg L<sup>-1</sup> de Cr (VI), razão de 1:4 de Cr (VI):AC, pH 3, 225 horas, vazão de 1,0 a 4,0 mL min<sup>-1</sup>. ● – Cr (VI); ○ – Ferro lixiviado..... 111



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros permitidos pela legislação brasileira.....	40
Tabela 2 – Parâmetros permitidos pela legislação do estado de Santa Catarina.....	41
Tabela 3 – Tecnologias para tratamento de efluentes têxteis com corantes reativos.....	43
Tabela 4 – Potencial de oxidação eletroquímica de alguns oxidantes...	48
Tabela 5 – Sistemas de processos oxidativos avançados .....	49
Tabela 6 – Resumo de alguns trabalhos utilizando Fenton heterogêneo para degradação de compostos orgânicos .....	55
Tabela 7 – Principais atividades industriais geradoras de efluentes ricos em metais pesados, principalmente cromo .....	56
Tabela 8 – Principais tecnologias para redução de cromo em efluentes	58
Tabela 9 – Metodologia para determinação de íons.....	70
Tabela 10 – Resultado análises de caracterização carepa.....	79
Tabela 11 - Valores dos parâmetros magnéticos .....	84
Tabela 12 – Influência do pH na remoção da cor do corante RR após 120 minutos de reação .....	86
Tabela 13 – Constantes cinéticas para descoloração segundo modelo pseudo-primeira ordem. Condições operacionais: 15 g L <sup>-1</sup> de carepa, 0 a 15 mM de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , pH 3, 25°C, 200 ± 2 rpm, 120 minutos.....	89
Tabela 14 - Constantes cinéticas para consumo de peróxido de hidrogênio segundo modelo linear. Condições operacionais: 15 g L <sup>-1</sup> de carepa, 0 a 15 mM de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , pH 3, 25°C, 200 ± 2 rpm, 120 minutos ...	91
Tabela 15 – Características físico-químicas do efluente têxtil real .....	100



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\text{HO}_2^\bullet$  – Radical Hidroperoxila

$^\bullet\text{OH}$  – Radical Hidroxila

$^\bullet\text{O}_2^-$  – Ânion superóxido

AAS - Espectroscopia de Absorção Atômica por Chama

ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

Abs – Absorbância

AC – Ácido cítrico -  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$

AO – Ácidos orgânicos

AOX – Compostos organo-halogenados adsorvíveis

BET – Brunauer, Emmett e Teller

CI – Carbono Inorgânico

CO – Carbono Orgânico

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COT – Carbono Orgânico Total

DBO – Demanda Biológica de Oxigênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio

EDS – Espectroscopia de energia dispersiva

ETR – Efluente Têxtil Real

ERO – Espécies Reativas de Oxigênio

FeO – Wustita

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  – Hematita

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  – Magnetita

IAB – Instituto Aço Brasil

IBS – Instituto Brasileiro de Siderurgia

IEMI - Instituto de Estudos e Marketing Industrial

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Peróxido de hidrogênio

k – Constante cinética de velocidade

LABMASSA – Laboratório de Transferência de Massa

LaMatE – Laboratório de Materiais Elétricos

LCME – Laboratório Central de Microscopia Eletrônica

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NBR – Norma Brasileira

pH – Potencial hidrogeniônico

pH<sub>(pcz)</sub> – Ponto de carga zero

PIB – Produto Interno Bruto

POAs – Processos Oxidativos Avançados

Q = vazão (mL min<sup>-1</sup>)

rpm – Rotações por minuto

RR 120 – Reactive Red 120

SM – *Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater*

t<sub>R</sub> – Tempo de residência

UV – Ultravioleta

UV-Vis – Ultravioleta-visível

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X



# SUMÁRIO

<b>1. Introdução.....</b>	<b>27</b>
<b>2. Objetivos .....</b>	<b>31</b>
2.1.    Objetivo Geral .....	31
2.2.    Objetivos Específicos .....	31
<b>3. Revisão Bibliográfica .....</b>	<b>33</b>
3.1.    Processo siderúrgico.....	33
3.1.1.    Carepa e suas principais aplicações.....	35
3.2.    Processo da indústria têxtil.....	38
3.2.1.    Processos de tratamento para remoção da cor .....	41
3.3.    Processos oxidativos avançados.....	47
3.3.1.    Processo Fenton .....	49
3.4.    Geração de efluentes com Cromo.....	56
3.4.1.    Processos de tratamento para redução de Cr (VI) a Cr (III) ..	58
3.5.    Processos de Oxirredução.....	59
<b>4. Materiais e métodos .....</b>	<b>63</b>
4.1.    Reagentes químicos.....	63
4.2.    Métodos analíticos.....	64
4.2.1.    Determinação da densidade.....	64
4.2.2.    Ponto de carga zero ( $pH_{pCz}$ ) .....	64
4.2.3.    Área superficial BET.....	64
4.2.4.    Digestão .....	65
4.2.5.    Lixiviação de metais .....	65
4.2.6.    Difração de Raios-X.....	66
4.2.7.    Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) .....	66
4.2.8.    Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia de energia dispersiva .....	66
4.2.9.    Magnetização espontânea.....	66
4.2.10.    Determinação da condutividade .....	67
4.2.11.    Determinação do pH .....	67
4.2.12.    Determinação da demanda química de oxigênio (DQO) .....	67
4.2.13.    Determinação da demanda bioquímica de oxigênio ( $DBO_5$ ) .....	67
4.2.14.    Determinação de cor.....	68
4.2.15.    Determinação da alcalinidade .....	68
4.2.16.    Determinação de carbono orgânico total (COT) .....	69
4.2.17.    Determinação de sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV) .....	69

4.2.18.	Determinação de íons.....	69
4.2.19.	Determinação concentração de peróxido de hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....	70
4.2.20.	Determinação da concentração de ferro em solução .....	70
4.2.21.	Determinação da concentração de cromo hexavalente.....	70
4.3.	Matrizes.....	71
4.3.1.	Solução de corante .....	71
4.3.2.	Efluente têxtil.....	72
4.3.3.	Solução de cromo.....	72
4.4.	Unidades experimentais.....	72
4.4.1.	Processo descontínuo .....	72
4.4.2.	Processo contínuo .....	72
4.5.	Procedimentos experimentais.....	74
4.5.1.	Oxidação de efluentes têxteis.....	74
4.5.2.	Redução de cromo (VI).....	77
<b>5.</b>	<b>Resultados e discussões.....</b>	<b>79</b>
5.1.	Caracterização da carepa.....	79
5.2.	Ensaio de oxidação.....	85
5.2.1.	Corante RR 120.....	85
5.2.2.	Ensaio de oxidação do corante RR 120 em coluna de leito fixo .....	97
5.2.3.	Ensaio de oxidação do efluente real em coluna de leito fixo .....	100
5.3.	Utilização da carepa na redução do Cr (VI).....	103
5.3.1.	Ensaio de oxirredução em batelada .....	104
5.3.2.	Ensaio de oxirredução em reator de leito fixo .....	111
<b>6.</b>	<b>Conclusão.....</b>	<b>113</b>
	Sugestões para trabalhos futuros.....	115
	<b>Referências.....</b>	<b>117</b>
	<b>ANEXO A – Classificação das águas.....</b>	<b>133</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Com o crescimento da atividade industrial e a utilização excessiva dos recursos naturais nos processos produtivos, uma grande quantidade de resíduos e poluentes tem sido gerada. Tal condição, no entanto, tem acarretado problemas de ordem técnica/econômica e ambiental, principalmente para a empresa geradora, pois as legislações têm-se tornado cada vez mais rigorosas a fim de conter as agressões causadas pelos processos industriais ao meio ambiente.

Há atividades industriais que consomem muita água em seu processo e geram grandes volumes de efluentes contendo matérias orgânicas recalcitrantes. O setor têxtil é responsável pela produção de uma enorme variedade de produtos e com isso gera uma grande diversidade de efluentes altamente coloridos e com elevada carga de poluentes. A maior dificuldade no tratamento desses efluentes está na sua complexidade química como, por exemplo, a presença de corantes sintéticos que podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos (KUNZ et al., 2002).

Existem diversas tecnologias que são comumente empregadas para a remoção da cor desses efluentes e que visam atender a legislação vigente para o seu lançamento nos corpos hídricos. Dentre essas tecnologias é possível citar coagulação/floculação, membranas e adsorção (processos físico-químicos), lodos ativados, filtros anaeróbios e reatores UASB (processos biológicos) e eletrocoagulação e oxidação por ar úmido (processos químicos). No entanto, o alto custo operacional com reagentes químicos e/ou com a disposição de lodo/concentrado e a baixa remoção da cor são fatores que limitam o emprego destas tecnologias (BELTRAME, 2006; MARTINS, 2011).

Por outro lado, a presença de poluentes inorgânicos em águas residuárias representa um dos mais importantes problemas ambientais, principalmente porque a toxicidade total destas espécies pode ser maior do que a toxicidade total de todos os resíduos radioativos e orgânicos de origem antropogênica (NRIAGU, 1988). Espécies inorgânicas tais como o cromo, mercúrio, urânio, arsênico e nitrato são considerados poluentes prioritários por vários órgãos ambientais em todo o mundo e a quantidade permitida destas espécies em água potável está se tornando cada vez mais rigorosa (WHO, 2004). Dentre essas espécies inorgânicas, destaca-se o cromo, metal largamente empregado na galvanoplastia, metalurgia (aço inoxidável e ligas), curtumes, preservação de madeira, como pigmentos nas indústrias têxteis, entre outros usos (DE PAULA et al., 2013; ALI, MIRZA e BHATTI, 2015; HAYNES, LIDE e BRUNO,

2016; SOUZA et al., 2016) e se estabelece como uma fonte de contaminação para as águas e os solos.

A redução de Cr (VI) a Cr (III) é muito requerida, pois essa espécie é altamente tóxica e cancerígena, e pode causar tumores nos tecidos celulares, enquanto o Cr (III) é considerado fundamental para o funcionamento adequado de organismos vivos (DITTERT, 2011; ALI, MIRZA e BHATTI, 2015).

Atualmente processos de troca iônica, precipitação química, adsorção e biossorção têm sido utilizados para remoção de cromo das águas residuárias. Porém, esses métodos não são completamente satisfatórios, nem técnica e nem ambientalmente, devido à grande quantidade de produtos residuais secundários utilizados como reagentes, bem como a colmatação e necessidade de ciclos operacionais intermitentes durante os processos (DALCIN, 2009).

Os processos oxidativos avançados (POAs) são relatados como tecnologias promissoras tanto na eliminação de poluentes orgânicos não-biodegradáveis de águas residuárias quanto para a oxirredução de metais. Esses processos se baseiam principalmente na formação de um radical altamente oxidante, geralmente o radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) que, pela não seletividade, é capaz de mineralizar completamente diversos compostos orgânicos (NEYENS; BAEYENS, 2003; ARAÚJO et al., 2016).

Desses processos, a reação de Fenton tem sido amplamente utilizada devido à abundância de matérias-primas à base de ferro na natureza, e um processo baseado na geração dos radicais hidroxilas pela dissociação do peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) catalisada por íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) (ARAÚJO et al., 2016).

As reações de Fenton podem ocorrer tanto em fase homogênea, utilizando sais de ferro, como em fase heterogênea, pelo uso de um sólido contendo ferro. No entanto, a literatura demonstra que os processos homogêneos possuem sérias limitações como a faixa de pH (2-4), devido a precipitação do ferro e o lodo gerado pela coagulação dos sais de ferro (BAUTISTA et al., 2008; HOLKAR et al., 2016). Por outro lado, a reação de Fenton em fase heterogênea utilizando catalisadores sólidos de ferro, de baixo custo e fácil separação, para tentar contornar essas limitações (BAUTISTA et al., 2008), é considerada uma alternativa tecnológica mais atraente.

As indústrias siderúrgicas geram uma quantidade significativa de resíduos sólidos com alto teor de ferro que nem sempre podem ser reaproveitados em sua totalidade no processo produtivo (IBS, 2017). Esses resíduos são suscetíveis à reciclagem e tem despertado o interesse

em pesquisadores para a aplicação em processos ambientais. A carepa da laminação é um dos resíduos siderúrgicos mais ricos em ferro e que não é totalmente reaproveitado no processo. Esse resíduo é constituído basicamente de óxidos de ferro devido à oxidação superficial do aço quando exposto a um gradiente térmico ou a uma simples ação de tempo (MEDEIROS, JUNIOR e ARNT, 2006). É classificado, de acordo com a NBR 10.004, como um resíduo perigoso para o meio ambiente por conter substâncias tóxicas em sua composição (ABNT, 2004a). Assim, devido à falta de tecnologias alternativas para a sua reciclagem, acabam sendo depositados em aterros especiais.

Por estas razões e pela quantidade expressiva gerada, o desenvolvimento de novos usos ambientalmente e economicamente adequados é de interesse considerável. A utilização deste resíduo como fonte de ferro para promover reações de Fenton heterogêneo no tratamento de efluentes têxteis, e a oxiredução de metais tais como Cr (VI), pode tornar-se uma importante alternativa para a reutilização de resíduos siderúrgicos.



## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

O objetivo principal desta pesquisa é avaliar o potencial de um resíduo sólido da indústria siderúrgica, a carepa, como fonte de ferro, no tratamento de efluentes têxteis, através do processo oxidativo avançado de Fenton heterogêneo e na redução do Cr (VI).

### **2.2. Objetivos Específicos**

- Caracterizar química, física e microestruturalmente o resíduo da indústria siderúrgica.
- Estudar o sistema Fenton heterogêneo em batelada e determinar os principais parâmetros de processo na descoloração de soluções do corante RR 120;
- Avaliar o processo de Fenton heterogêneo em coluna de leito fixo na remoção da cor de um efluente têxtil real;
- Avaliar o potencial de uso do resíduo nas reações de redução do Cr (VI) para Cr (III) em batelada e em coluna de leito fixo;
- Estudar a estabilidade do material na degradação da cor do corante RR 120 e na redução de Cr (VI).





### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. PROCESSO SIDERÚRGICO

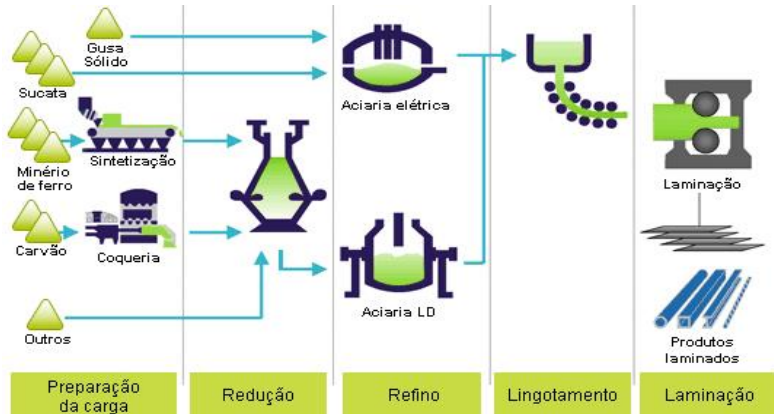
As usinas siderúrgicas desempenham um papel importante na fabricação e tratamento de aço, os quais viabilizam o funcionamento da sociedade atual. O elemento essencial para o processo é o ferro, que pode ser encontrado sob a forma de minerais na natureza, tais como a hematita e a magnetita.

O ferro é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre e um dos metais de mais fácil obtenção. Em sua forma pura possui pouca aplicabilidade e na maior parte das vezes, este elemento é combinado com outros para formar uma liga conhecida como aço (MOURÃO, 2013).

Para obtenção do aço a partir do minério de ferro existem rotas tecnológicas (Figura 1), que são classificadas de acordo com o seu processo produtivo:

- Usinas integradas: participam de todo o processo produtivo operando com as etapas básicas de redução, refino e laminação;
- Usinas semi-integradas: possuem apenas as fases de refino e laminação; e
- Usinas não integradas: são responsáveis apenas por uma etapa da produção, como os guseiros (redução) e laminadores (laminação) (IAB, 2017).

Figura 1 – Representação esquemática do processo de produção do aço



Fonte: IAB (2017).

Antes de iniciar o processo de produção do aço, as cargas a serem utilizadas são preparadas para melhoria e economia do processo. Inicialmente o carvão é carbonizado na ausência de ar para obtenção do coque. Este possui duas funções importantes na obtenção do aço. Como combustível, permite que o processo atinja elevadas temperaturas (cerca de 1500 °C), o que é fundamental para a fusão do minério de ferro, e como redutor, associando-se ao oxigênio que desprende do ferro à altas temperaturas, formando gás carbônico e deixando o ferro livre (IAB, 2017). Em sequência, os finos do coque e cal são aglomerados ao minério de ferro, por processos de sinterização, formando o sinter (MOURÃO, 2013).

Preparadas, as matérias-primas são carregadas no equipamento denominado alto forno, onde ocorrerá a sua redução.

A redução é a etapa que visa extrair o ferro do seu óxido, para ligá-lo a um elevado teor de carbono. Para isso, oxigênio aquecido a uma temperatura de 1000 °C é soprado pela base do alto forno, entra em contato com o coque e fornece o calor necessário para atingir a temperatura requerida e ocorrer a redução do minério de ferro (AMARAL, 2013). Nessa etapa obtêm-se um metal líquido, o ferro-gusa, como produto principal e a escória de alto-forno, como subproduto, além dos pós e lamas dos sistemas de despoeiramento.

Após a redução, o gusa é enviado para a unidade de aciaria, onde é refinado.

O refino é utilizado para diminuir a quantidade de carbono contido no gusa, além de remover os elementos indesejados, tais como silício, manganês e fósforo através da oxidação, visando melhorar as propriedades mecânicas e/ou características desejadas no aço (COSTA, 2014). Essa etapa consiste basicamente em injetar oxigênio gasoso em alta velocidade sobre o ferro gusa líquido, de modo que este reaja com os elementos indesejáveis originando assim o aço bruto (ARAÚJO, 2009; MOURÃO, 2013). Além do aço bruto são gerados como resíduos a escória de aciaria e as lamas do sistema de prevenção à poluição.

O lingotamento é o último estágio na aciaria onde ainda se trabalha com o metal líquido. A finalidade dessa etapa é solidificar o aço em uma forma desejável para produzir produtos semiacabados como lingotes, tarugos, barras ou blocos, como são conhecidos (IAB, 2017).

Para finalizar a produção, o aço depois de solidificado é encaminhado para a etapa de laminação. Os produtos semiacabados são aquecidos em forno a cerca de 1000 °C (PANNONI, 2015) e, posteriormente forçados a passar entre dois cilindros espaçados entre si a uma distância menor que o da dimensão do material a ser deformado e

que giram a mesma velocidade periférica, mas em sentido contrário (MOURÃO, 2013). Ao passar entre os cilindros sofre deformação plástica, que resulta na redução da sua área transversal e no aumento do seu comprimento.

A laminação pode ser realizada a frio ou a quente, dependendo das dimensões e estrutura da peça especificada. Na laminação a quente a peça reduz a resistência a deformação plástica, pois a temperatura de trabalho se localiza acima da temperatura de recristalização do metal (AMARAL, 2013; MOURÃO, 2013; IAB, 2017). Já na laminação a frio é processado o produto semiacabado previamente laminado a quente. É empregada para as operações de acabamento, pois não permite grandes reduções de secção transversal devido a sua temperatura de trabalho ser situada abaixo da temperatura de recristalização (ARAUJO, 2009; AMARAL, 2013; MOURÃO, 2013; IAB, 2017). Além do aço laminado, nessa etapa também são gerados dois resíduos, a lama e a carepa de laminação.

No processo siderúrgico diversos tipos de resíduos sólidos são gerados, com diferentes composições. Eles geralmente são descartados em aterros especiais, mas após a implementação de leis de controle da poluição mais rigorosas, a reciclagem passou a ser vista como caminho alternativo.

Segundo o Instituto Brasileiro de Siderurgia (IBS, 2017), os resíduos gerados podem ser parcialmente reaproveitados como fonte de energia na siderúrgica ou ser aplicado em outros ramos, como na construção civil, a depender de sua composição.

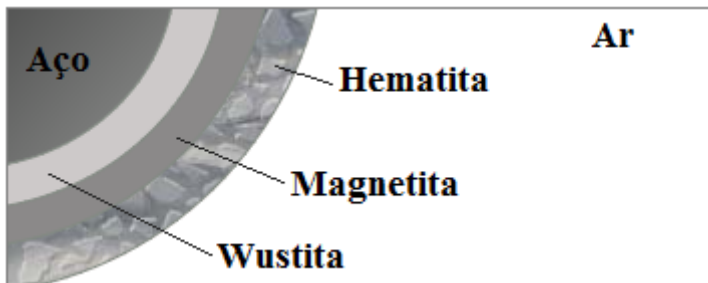
Um desses resíduos que tem sido amplamente estudado para reutilização é a carepa, devido a sua composição química. Ela é formada durante a etapa de aquecimento das placas para a laminação, quando a camada superficial da placa sofre oxidação devido a um gradiente térmico ou a simples ação do tempo (DELLA, 2005; CUNHA et al., 2006; FRAGA et al., 2014; FURMANSKI, 2016).

### **3.1.1. Carepa e suas principais aplicações**

A carepa é constituída basicamente por ferro metálico e óxidos de ferro, sendo esse último superior a 90% em massa (MEDEIROS; JUNIOR; ARNT, 2006). Esses óxidos de ferro se organizam em forma de camadas, como ilustrado na Figura 2. A camada interna, junto ao metal, é composta basicamente por wustita ( $\text{FeO}$ ), seguida de uma camada de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e, por fim, uma camada extremamente delgada composta por hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (LEITE, 2008; BAGATINI,

2011; LOBATO, 2015). Além desses compostos é possível que a carepa apresente traços de manganês, alumínio, cromo, silício e níquel incorporados em sua composição (BAGATINI, 2011).

Figura 2 - Estrutura esquemática da carepa em aços



Fonte: Adaptado de LEITE (2008).

Segundo Pereira e colaboradores (2011), a carepa deve ser removida da placa para evitar que ocorram inclusões que possam diminuir a qualidade do aço. Por isso, processos mecânicos (descascamento) ou químicos (decapagem) são utilizados para sua remoção, ressaltando, conforme Leite (2008, p. 14) que:

“O desempenho dos processos de remoção desses óxidos é influenciado pela aderência entre a carepa e o aço e pelas fases dos óxidos. Esses dois fatores podem ser afetados pelas características da interface óxido/metal, composição química do óxido e pelas fases presentes dentro da carepa e na interface óxido/metal.”

O processo mecânico consiste na retirada da carepa utilizando dobramento sobre roletes, escovas ou jatos de água (FRAGA et al., 2014). Já o processo químico utiliza soluções ácidas diluídas (HCl ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ou óleo mineral (LEITE, 2008).

A quantidade de carepa gerada cresce continuamente com a demanda de aço, segundo Lobato (2015) é estimada em torno de 35 a 40 kg por tonelada de aço produzida. Essa geração corresponde a 3% da tonelada de aço bruto produzido por ano no Brasil, segundo Relatório de Sustentabilidade 2014 do Instituto Aço Brasil (IAB, 2014).

Conforme a NBR 10.004 (ABNT, 2004a), a carepa pode ser classificada como resíduo classe I - perigosos, ou seja, apresenta riscos

ao meio ambiente e a saúde pública quando gerenciado de forma inadequada em função de suas propriedades químicas, seja pela presença de óleo ou ácido da decapagem ou, até mesmo, pela presença de metal pesado em sua composição.

Devido ao volume gerado e os riscos inerentes, o reaproveitamento desse resíduo tornou-se bastante atraente e vem despertando o interesse de pesquisadores e, principalmente, da siderúrgica. Além disso, o seu elevado teor de ferro, sua composição química estável e o baixo percentual de impurezas (AHMED et al., 2009) viabilizam o seu emprego em diversas áreas, a começar pelas próprias siderúrgicas.

As usinas integradas podem recicla-lo através da substituição, total ou parcial, do minério de ferro na etapa de redução, segundo pesquisa realizada por Martins (2006), sendo na incorporação de briquetes e/ou em pelotas autorredutoras, como estudado por Reis (2008), Broseghini et al. (2010) e Bagatini (2011). Contudo, Silva (2013, p.2) salienta em sua pesquisa que:

“A sua reutilização no próprio processo produtivo, em muitas situações, ainda não é atrativa em termos econômicos. Este fato faz com que muitas vezes a destinação final desse resíduo seja a disposição em aterros industriais seja de resíduos não perigosos ou perigosos”.

Por isso, estudos e pesquisas objetivando a aplicação da carepa em novas áreas vem sendo realizados. Martins (2006) cita em seu trabalho o uso da carepa como matéria-prima na fabricação de materiais cimentícios, em substituição ao óxido de ferro natural. O citado autor afirma que é possível adiciona-la *in natura* nos fornos de cimento para a produção de clínquer, sobrepondo um percentual da farinha do cimento ou do óleo de coque (MARTINS, 2006).

Ainda, Pereira et al. (2013) estudaram a redução de metais pesados presentes no solo, utilizando a carepa de laminação e a escória de aciaria como fonte de ferro no processo de remediação do solo, o qual demonstrou-se eficiente na redução dos metais zinco, cádmio e chumbo.

Além dessas áreas de pesquisa, a aplicação desse resíduo tem-se mostrado promissora na produção de pigmentos à base de ferro (DELLA, 2005; LEGODI; DE WAAL, 2006; ARNT; ROCHA; MELLER, 2012; FRAGA et al., 2014), de produtos químicos (AHMED et al., 2009; FRAGA, 2010; SILVA, 2013; YILMAZ; TEKER, 2015;

FURMANSKI, 2016) e mais recente na degradação da cor de efluentes têxteis por processos oxidativos avançados (SILVA et al., 2014; URMI et al., 2015).

### 3.2. PROCESSO DA INDÚSTRIA TÊXTIL

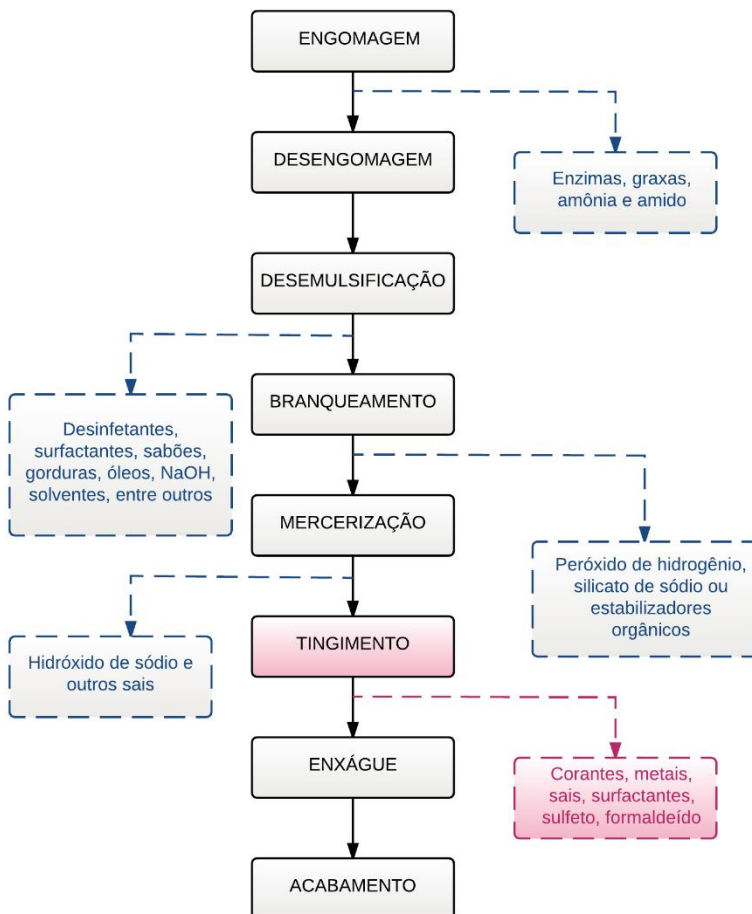
O setor têxtil representa um dos mais antigos setores industriais do mundo, sendo responsável por grande parte da economia nos países desenvolvidos e o carro-chefe em alguns países emergentes. No Brasil, desempenha grande relevância no desenvolvimento econômico e social (MELO et al., 2007).

Segundo a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT, 2016), esse setor representa 5,5% do PIB brasileiro da indústria de transformação com 32 mil empresas formais em todo o país, sendo o quinto maior produtor têxtil do mundo. Os estados de Santa Catarina e São Paulo são os maiores polos têxteis do Brasil, detendo 15 e 29% do volume de produção, respectivamente (IEMI, 2014).

Esse setor produz uma enorme variedade de produtos como artigos de banho, mesa, tapetes, jeans e vestuário, dentre outros; e para cada um desses artigos há um processamento diferente. Em cada etapa desse processamento é gerada uma quantidade significativa de resíduos (sólidos, líquidos e gasosos). Dentre eles, o resíduo líquido é o mais evidente por possuir grande carga poluidora, que incluem desde os produtos adicionados para facilitar os processos de fiação e tecelagem até auxiliares e corantes eliminados durante as diferentes etapas de acabamento (DANTAS, 2005).

Na Figura 3, podem ser observadas as principais etapas do processo produtivo e os poluentes que podem ser liberados.

Figura 3 - Etapas do processo de fabricação têxtil e os poluentes gerados



Fonte: Santos, Cervantes e Van Lier (2007) adaptado por Novack (2016).

Verifica-se a complexidade do processo de produção têxtil, além do elevado consumo de materiais e energia. Como esse cenário requer uma grande quantidade de água, tanto para o transporte de produtos químicos que entram no processo quanto para remoção do excesso de produtos considerados indesejáveis (DANTAS, 2005), o setor têxtil é considerado de alto impacto ambiental.

A grande preocupação com relação aos efluentes gerados está em sua diversidade e complexidade química como, por exemplo, a presença de corantes sintéticos (KUNZ et al., 2002). Estima-se que, em todo o

mundo, 280.000 toneladas de corantes sintéticos sejam descartadas para o ambiente ao longo dos anos através dos efluentes (CHOWDHURY e BALASUBRAMANIAN, 2014).

Esses corantes possuem estruturas aromáticas complexas que os tornam estáveis e resistentes à degradação natural e, portanto, facilmente visíveis em águas contaminadas, mesmo que a baixas concentrações.

Além disso, Kunz et al. (2002, p.78) ainda salientam que:

“A poluição de corpos d’água com estes compostos provocam, além da poluição visual, alterações em ciclos biológicos afetando principalmente processos de fotossíntese. Além deste fato, estudos têm mostrado que algumas classes de corantes, principalmente azo corantes, e seus subprodutos, podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos”.

É por isso que, nas últimas décadas, a legislação tem se tornado mais restrita para os problemas ambientais relacionados às atividades industriais e com isso, uma atenção especial tem sido dada para o setor têxtil.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA é o órgão brasileiro responsável por regularizar a classificação dos corpos receptores e estabelecer limites para a descarga dos efluentes.

Na Tabela 1 estão apresentados os valores máximos de descarga permitidos pela legislação brasileira atual. As tabelas de classificação de águas e corpos receptores estão apresentadas no Anexo A.

Tabela 1 – Parâmetros permitidos pela legislação brasileira

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores permitidos</b>
pH	5 - 9
Temperatura	< 40 °C
DBO <sub>5</sub>	Remoção mínima de 60%
Óleos vegetais e gorduras animais	Até 50 mg L <sup>-1</sup>
Ferro dissolvido	15 mg Fe L <sup>-1</sup>

Fonte: Resolução CONAMA 430/2011.

No Brasil, não são estabelecidos limites máximos para o parâmetro cor, estipula-se apenas que não ocorram mudanças nas características originais do corpo receptor e que não ultrapasse as condições de qualidade previstas no seu enquadramento.



Para os corpos receptores de classes 1, 2 e 3 tem-se estabelecido o limite máximo de 75 mg Pt-Co L<sup>-1</sup>. No entanto cabe salientar que para águas doces de classe 2 não é permitida a presença de corantes artificiais que não possam ser removidos por coagulação, sedimentação e filtração convencional (CONAMA, 2005).

O estado de Santa Catarina através da lei estadual N° 14.675/2009 instituiu o Código Estadual do Meio Ambiente, onde apresenta limites mais rígidos para o lançamento de efluentes domésticos e industriais em corpos receptores do estado. A Tabela 2 apresenta alguns desses limites.

Tabela 2 – Parâmetros permitidos pela legislação do estado de Santa Catarina

Parâmetros	Valores permitidos
pH	6 – 9
DBO <sub>5</sub>	60 mg L <sup>-1</sup>
Óleos vegetais e gorduras animais	Até 30 mg L <sup>-1</sup>

Fonte: Lei do Estado de Santa Catarina N° 14.675 (2009).

Dessa forma, estes efluentes necessitam de tratamentos eficazes para atender as legislações e poderem ser descartados nos corpos receptores sem acarretar danos ao meio ambiente.

### 3.2.1. Processos de tratamento para remoção da cor

Diversas tecnologias são empregadas para o tratamento de efluentes industriais visando atender às legislações vigentes. No entanto, a escolha da mais adequada depende da análise detalhada dos tipos e das características dos contaminantes que deverão ser eliminados ou minimizados (MARTINS, 2011).

Em um sistema de tratamento de águas residuárias combinam-se uma série de processos e operações para remover as substâncias indesejadas ou para transforma-las em outras formas aceitáveis. Esses processos podem ser classificados em:

- ↳ Processos físico-químicos: onde fenômenos físicos ocorrem para separar, remover ou transformar os poluentes das águas residuárias (SOUZA, 2006);
- ↳ Processos biológicos: dependem da ação de microrganismos aeróbios ou anaeróbios, para transformar a matéria orgânica em compostos simples, como sais minerais, gás carbônico, água e outros (MARTINS, 2011); e

- ↳ Processos químicos: utilizam produtos químicos para remover um elemento ou substância, modificando o seu estado ou a sua estrutura, ou simplesmente alterando suas características químicas (MARTINS, 2011).

A Tabela 3 apresenta as principais tecnologias utilizadas em cada processo para o tratamento de efluentes têxteis com corantes reativos.

Tabela 3 – Tecnologias para tratamento de efluentes têxteis com corantes reativos

<b>Processos</b>	<b>Tecnologias</b>	<b>Estágio</b>	<b>Características</b>	<b>Desempenho</b>	<b>Limitações</b>
Físico-químicos	Flotação	Pré-tratamento	Polímeros catiónicos	Remove até 90% da cor; reduz a DQO; baixo custo; compacto	Altas dosagens de produtos químicos; geração de lodo.
	Adsorção	Pré ou pós-tratamento	Carvão ou outro adsorvente de baixo custo	Não produzem intermediários; reuso da água	Alto custo de disposição ou regeneração do adsorvente.
	Coagulação/Floculação	Pré, primário ou pós-tratamento	Polieltrolitos catiónicos	Boa descoloração com floculante catiónico; redução da DQO; reutilização da água	Geração e disposição do lodo; altas dosagens de produtos químicos.
	Membranas	Pós-tratamento	Ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa	Remove todos os tipos de corantes; reutilização da água e sal	Disposição do concentrado; alto custo; entupimentos e durabilidade da membrana; necessita pré-tratamento.
	Troca iônica	Pós-tratamento	Resina de troca iônica	Boa descoloração; permite regeneração; baixo consumo de energia	Saturação das resinas; alto custo de regeneração.

		Lodos ativados; Lagoas de estabilização aeradas; Biofiltro aerado submerso.	Reduz DBO, COT, N, P.	Remoção da cor e redução da DQO insatisfatória; lodo residual.
Aeróbio	Tratamento primário.	Filtros anaeróbios; Tanque séptico; Lagoa anaeróbia; Reator UASB.	Boa redução da DQO e da cor com bactérias específicas.	Degradação parcial do corante; tempo de retenção.
Anaeróbio	Tratamento primário.			
Sequencial Anaeróbio/Aeróbio	Tratamento primário.	Combinação de processos anaeróbios e aeróbios; Lagoas de estabilização.	Melhor remoção da DQO, cor e agentes tóxicos.	Resultados específicos para alguns corantes; geração de lodo.
Fungos	Tratamento primário.	Reatores com inóculos de fungos.	Completa descoloração.	Funcional para corantes específicos.
Enzimas	Tratamento secundário.	Enzima livre; Enzima imobilizada.	Completa descoloração.	Necessita tratamento secundário para eliminação da enzima.

Eletroquímico	Pré-tratamento.	Eletrocoagulação, eletro-oxidação, eletro-flotação.	Completa descoloração.	Geração de iodo; alto custo, tempo de vida do eletrodo; não mineralização.
Redução	Pré-tratamento.	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ .	Boa descoloração.	Formação de subprodutos tóxicos; contaminação por sulfito e sulfato.
<b>Químicos</b>				
Cloração	Pós-tratamento.	$\text{Cl}_2$ , $\text{NaOCl}$ .	Boa descoloração; redução da DQO.	Geração de AOX.
Oxidação por ar úmido	Pós-tratamento.	Oxigênio, peróxido.	Boa descoloração; mineralização.	Alto custo operacional.
Processos Oxidativos Avançados	Pós-tratamento.	Ozonização ( $\text{O}_3$ ).	Boa descoloração.	Aumenta a DBO e não reduz a DQO em efluente real; geração de subprodutos tóxicos.

Processos Oxidativos Avançados	Pós-tratamento.	Reagente Fenton ( $H_2O_2$ / Fe(II)).	Quase completa descoloração, redução da DQO e da toxicidade.	Geração e disposição de lodo.
Processos Oxidativos Avançados	Pós-tratamento.	Fotocatalítico ( $H_2O_2/UV$ , $TiO_2/UV$ ; $ZnO/UV$ ).	Completa (ou quase completa) remoção da cor; reduz a DQO e a toxicidade; pode mineralizar o corante.	Capacidade limitada do reator; alto custo operacional.
Processos Oxidativos Avançados	Pós-tratamento.	Sonólise.	Boa descoloração.	Mineralização não é total; pode gerar subprodutos tóxicos.
Processos Oxidativos Avançados	Pós-tratamento.	UVC/ $H_2O_2$ .	Completa (ou quase completa) remoção da cor; reduz a DQO e a toxicidade; pode mineralizar o corante.	Capacidade limitada do reator; alto custo operacional.

### Químicos

Fonte: Adaptada de BELTRAME (2006).

Cada uma dessas tecnologias é mais relevante em uma etapa do processo, logo a combinação de várias se torna a mais eficiente e realista solução *end-of-pipe* a ser realizada (OLLER et al., 2011; SOARES et al., 2013).

Dentre as tecnologias apresentadas, os Processos Oxidativos Avançados (POAs), têm obtido grande êxito para a remoção ou degradação de poluentes recalcitrantes (ARAÚJO et al., 2016). Podem ser empregados isoladamente ou em combinação com os tratamentos físico-químicos ou biológicos (pré ou pós-tratamento), a depender do objetivo a ser alcançado (NOVACK, 2016).

Essas tecnologias permitem não só a transferência de fase do composto, como destrói e transforma-o em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos não tóxicos ou com potencial tóxico inferior, por meio de reações de degradações com espécies transitórias oxidantes (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Diante disso, o estudo dos POAs tem se tornado uma área de vasta investigação por mostrar-se uma tecnologia promissora, com grande eficiência na degradação de poluentes complexos (ARAÚJO et al., 2016).

### 3.3. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) vêm sendo largamente estudados pela comunidade científica devido ao seu processo limpo e não seletivo, que pode degradar muitos compostos independente da presença de outros (ARAÚJO et al., 2016).

Além disso, como a degradação de contaminantes ocorre via geração *in situ* de fortes oxidantes radicalares à base de oxigênio, esses processos podem mineralizar completamente os compostos orgânicos em fase aquosa, gasosa ou adsorvidos em uma matriz sólida, transformando-os em CO<sub>2</sub> e ácidos minerais (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; MARCELINO et al., 2013).

De acordo com Stasinakis (2008) esses oxidantes radicalares são os hidroxilas ( $\cdot\text{OH}$ ) livres, que são altamente reativos, eletrófilos e possuem potencial de oxidação de 2,81 eV, menor apenas que o do flúor, como indica a Tabela 4.

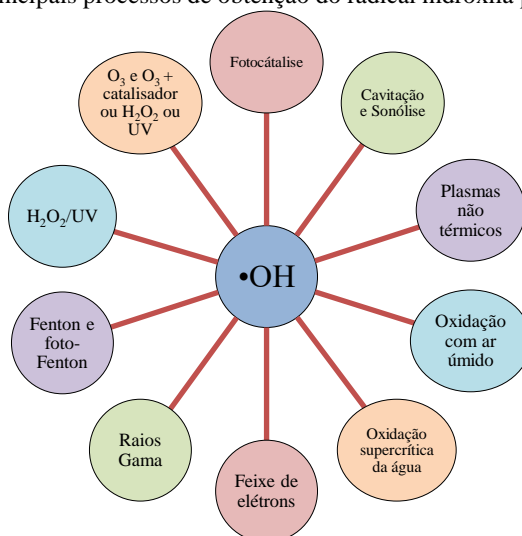
Tabela 4 – Potencial de oxidação eletroquímica de alguns oxidantes

Espécie	Reação	E°/V
Flúor	$F_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2$	3,05
Radical hidroxila	$OH_{(g)} + H^+ + e \rightleftharpoons H_2O$	2,81
Oxigênio atômico	$O_{(g)} + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O$	2,42
Ozônio	$O_3 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	2,08
Peróxido de hidrogênio	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$	1,78
Permanganato	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	1,68
Cloro	$Cl_{2(g)} + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	1,36
Dióxido de cloro	$ClO_2 + H^+ + e \rightleftharpoons HClO_2$	1,28
Oxigênio molecular	$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$	1,23

Fonte: HAYNES; LIDE e BRUNO (2016).

A sua geração pode ocorrer através de reações com oxidantes fortes como o ozônio ( $O_3$ ) e o peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), além da radiação ultravioleta (UV), ou de combinações desses sistemas (MARCELINO et al., 2013). A Figura 4 ilustra os atuais meios conhecidos para a obtenção dos radicais hidroxilas.

Figura 4 – Principais processos de obtenção do radical hidroxila por POAs



Fonte: Dezotti (2003) adaptado por Marcelino et al. (2013).



Segundo Amorim (2007), a partir das combinações, esses processos podem ser divididos em dois grupos : os que envolvem reações em fase homogêneas, reações em apenas uma fase, e aqueles que envolvem reações em fase heterogêneas, devido à presença de catalisadores sólidos. A Tabela 5 exemplifica os sistemas mais conhecidos, com e sem radiação UV.

Tabela 5 – Sistemas de processos oxidativos avançados

Sistemas	Com radiação	Sem radiação
Homogêneos	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	
	O <sub>3</sub> /UV	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	Fe(II)/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	Fe(II)/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	
Heterogêneo	Catalisador sólido/UV	Catalisador sólido
	Catalisador sólido/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	sólido/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>

Fonte: Amorim (2007).

Como reportado na Tabela 4, o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> possui baixo potencial de oxidação, por isso quando empregado sozinho em reações com elevadas concentrações de contaminantes refratários não apresenta eficácia. No entanto, melhorias na reação podem ser alcançadas empregando sais de metais de transição, como os sais de ferro; ou ozônio juntamente com a luz UV para formação dos radicais hidroxilas. Os processos que ativam o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizando sais de ferro são conhecidos por reagentes de Fenton (NEYENS e BAEYENS, 2003).

### 3.3.1. Processo Fenton

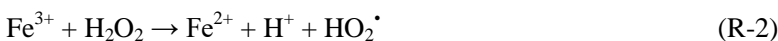
O sistema Fenton representa um dos mais promissores métodos para o tratamento de efluentes através dos POAs. Foi descrito por H. J. H. Fenton pela primeira vez em 1876 e seu mecanismo desenvolvido em pesquisa posterior indicou a reação R-1 como predominante no processo (TARR, 2003).



onde  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  representam, respectivamente, as espécies hidratadas  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  e  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ .

Embora a reação R-1 seja a mais relevante na reação Fenton devido à formação do radical hidroxila, muitas outras reações importantes ocorrem paralelamente.

Os íons férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) também podem reagir com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  regenerando íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e contribuindo para o processo Fenton (R-2 e R-3). Enquanto o peróxido estiver disponível no sistema, as espécies de ferro continuam a circular entre  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , a menos que reações adicionais resultem na formação de óxidos e hidróxidos de ferro insolúveis (TARR, 2003; AMORIM, 2007).



O radical hidroperoxil ( $\text{HO}_2^\bullet$ ), apesar de ser oxidante menos efetivo quando comparado ao radical hidroxila ( $^\bullet\text{OH}$ ), também pode reagir com os íons de ferro segundo reações R-3 e R-4.



Além disso, o radical hidroxila ( $^\bullet\text{OH}$ ) pode oxidar outro íon ferroso (R-5) ou ainda reagir com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  (R-6). Os íons  $\text{Fe}^{2+}$  e o  $\text{H}_2\text{O}_2$  nessas reações agem como agentes “sequestrantes” dos radicais hidroxilas.



Para reações em que o ferro está em solução, é importante que o pH esteja próximo a 3 para garantir a eficiência do processo. Nesse valor, evita-se que os íons ferro sejam precipitados na forma de hidróxidos ( $\text{pH} > 3$ ) e que ocorra a protonação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{pH} < 2,5$ ) (NEYENS e BAEYENS, 2003; FIRAK, 2015).

Além disso, o uso de relações estequiométricas ótimas entre a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  é essencial para evitar efeitos negativos sobre o processo, já que tanto um como o outro, quando em excesso, podem capturar radicais hidroxilas, conforme reações (R-5) e (R-6) (TARR, 2003; GUIMARÃES, 2007; ARAUJO, 2008).

Apesar do grande número de trabalhos existentes, não há um consenso geral a respeito da melhor relação Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pois segundo Lange et al. (2006, p.176) “a definição da faixa de dosagem de reagentes varia de acordo com o tipo de efluente”.

Em geral, o processo de Fenton apresenta vantagens como a elevada eficiência de degradação, operação simples e aplicação de produtos químicos de baixo custo (ARAÚJO et al., 2016). No entanto, requer grandes quantidades desses produtos químicos para a reação (ajuste de pH) e para a neutralização das soluções tratadas (precipitação dos sais de ferro), que resultam em custos para o processo além da geração de lodo, que é um limitante (BAUTISTA et al., 2008; HOLKAR et al., 2016).

Essa limitação acaba por comprometer o processo de Fenton homogêneo, pois a legislação e as normas de proteção ambiental são rígidas quanto à concentração máxima de ferro permitida nos efluentes. No Brasil, por exemplo, esse limite é de 15 mg L<sup>-1</sup> (BRASIL, 2011b), no entanto, o valor estipulado por Portugal é de apenas 2 mg L<sup>-1</sup> (PORTUGAL, 1998).

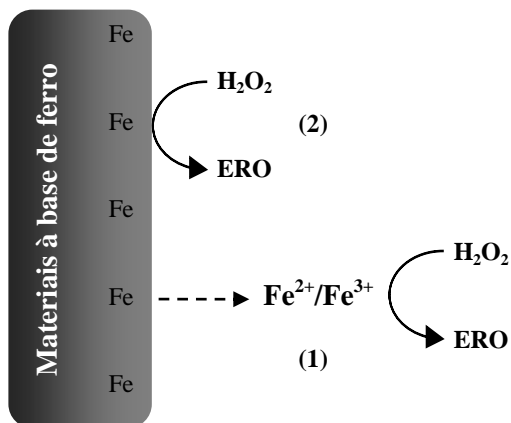
Dessa forma, alguns autores passaram a investigar o emprego de catalisadores sólidos de baixo custo e de fácil separação para tentar contornar essas limitações (BAUTISTA et al., 2008), cujo processo é denominando Fenton heterogêneo.

Convencionalmente, o óxido de ferro imobilizado tem sido utilizado como catalisador efetivo na oxidação catalítica com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> devido a sua abundância, baixo custo e fácil recuperação (POURAN et al., 2014), fazendo dessa uma tecnologia de tratamento promissora e ambientalmente amigável.

Além de tudo, o interesse nesse processo está intimamente relacionado ao seu grande potencial para remover eficientemente contaminantes orgânicos recalcitrantes sob larga escala de pH – do qual dispensa acidificação e neutralização dos efluentes (POURAN et al., 2014; AHMAD et al., 2015).

O processo de Fenton heterogêneo foi descoberto e patenteado por Gurol e Lin (1998) através do processo de oxidação catalítica contínuo. No entanto, segundo He et al. (2015), as primeiras reações de Fenton heterogêneas foram descritas em 1991 por Tyre, B.W., Watts, R.J. e Miller, G.C., em sua pesquisa sobre o tratamento de contaminantes biorrefratários em solos utilizando peróxido de hidrogênio catalisado. Eles propuseram dois mecanismos interfaciais possíveis, como apresentado na Figura 5.

Figura 5 – Esquema do mecanismo interfacial de sistemas de Fenton heterogêneo catalisados por materiais à base de ferro



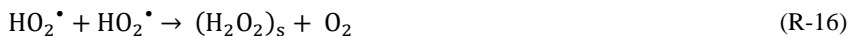
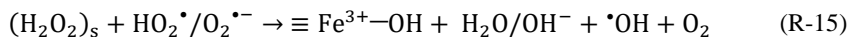
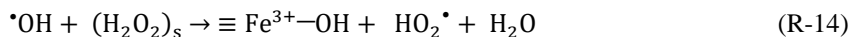
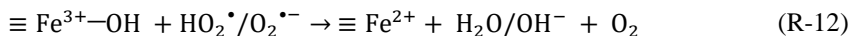
Fonte: Adaptado de He et al. (2015).

Onde (1) representa o mecanismo homogêneo induzido por ferro lixiviado da superfície do material e (2) o mecanismo de catálise heterogêneo propriamente dito. As espécies reativas de oxigênio (ERO) que podem ser geradas nas reações são os radicais hidroxilas ( $\cdot\text{OH}$ ), os radicais hidroperoxilas ou os ânions superóxido ( $\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot^-$ ), além de espécies de ferro de alta valência, como  $\text{FeO}^{2+}$  (HE et al., 2015).

Para o mecanismo (1), Tyre e colaboradores (1991) consideram que certos materiais à base de ferro servem como fonte de dissolução contínua de ferro, especialmente sob pH ácido, o que contribui para o mecanismo de Fenton homogêneo. Já para o mecanismo (2), como um grande número de materiais à base de ferro são estáveis e, quando sofrem lixiviação durante a reação é de forma limitada, consideram por isso que os compostos orgânicos são oxidados a partir da catálise heterogênea.

Ao contrário do mecanismo de Fenton homogêneo, que é bem fundamentado e conhecido, o mecanismo das reações de Fenton heterogêneas ainda está sendo estudado, em virtude das complexas interações existentes entre os catalisadores sólidos, o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , das ERO geradas, dos compostos orgânicos e dos subprodutos de degradação coexistentes. Em virtude disso, ainda é difícil distinguir os dois mecanismos apresentados na Figura 5, e o mais provável é que ambos normalmente coexistem na mesma reação (HE et al., 2015).

Os mecanismos de catálise heterogênea ainda geram muitas discussões entre os pesquisadores da área, mas Lin e Gurol (1998) propuseram um mecanismo, utilizando goetita, que é amplamente aceito (reações R-7 à R-17). Foi fundamentado no mecanismo clássico de Haber-Weiss, no entanto considera a decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  baseado na complexação química superficial com os óxidos de ferro.



onde o símbolo  $\equiv$  se refere às espécies superficiais do ferro e  $(\text{H}_2\text{O}_2)_s$  a espécie superficial do peróxido de hidrogênio, que pode possuir uma coordenação de superfície interna ou externa.

Essas reações demonstram o quão complexo é o sistema heterogêneo. Em suma, após a complexação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  com a superfície do óxido de ferro, formando um complexo precursor (R-7), produz-se dentro do complexo um estado de transição na superfície do catalisador, devido à transferência de elétrons (R-8) que, em seguida é desativado pela dissociação do radical hidroperoxila (R-9). O ferro produzido na superfície catalisa a geração de hidroxilas (R-10) que podem ser consumidos por locais da superfície [(R-12) e (R-13)], por adsorção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  [(R-14) e (R-15)] ou reagindo entre si (R-17).

Esse mecanismo também foi estudado e defendido por Kwan e Voelker (2003) que, assim como Lin e Gurol (1998), assumiram que não

ocorre a dissolução do óxido de ferro, somente a adsorção e decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  sob a superfície do catalisador.

De acordo com Lin e Gurol (1998) e Xu e Wang (2012), as reações de Fenton heterogêneo são controladas por processos cinéticos que incluem adsorção de reagentes, reação superficial e dessorção do produto, devido ao processo de difusão rápida. No entanto, essas expressões cinéticas variam de acordo com os diferentes ERO gerados.

Para o mecanismo descrito nas reações (R-7) a (R-17) a taxa de decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $r_H$ ) pode ser representada pela equação (1).

$$-r_H = \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = \frac{k.S_T[\text{H}_2\text{O}_2]}{1+K_H[\text{H}_2\text{O}_2]} \quad (1)$$

Onde  $S_T$  é a concentração de sítios total,  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  é a concentração de peróxido de hidrogênio e as constantes de velocidade e de equilíbrio são representadas por  $k$  e  $K_H$ , respectivamente.

Essa taxa é de primeira ordem em relação à concentração de ferro na superfície do catalisador e se assemelha a clássica expressão de taxa de Langmuir-Hinshelwood. Ajustou-se bem aos dados experimentais no estudo de Lin e Gurol (1998), sob a superfície da goetita, confirmando assim o mecanismo por eles proposto.

No entanto, apesar de não existir um consenso geral sobre o mecanismo do processo heterogêneo, pode-se afirmar que os resultados encontrados em diversas pesquisas têm-se mostrados satisfatórios, por reduzir a formação de lodo e pela possibilidade de trabalho em ampla faixa de pH (2-6). A Tabela 6 apresenta os estudos mais recentes relacionados ao processo de Fenton heterogêneo na degradação de efluentes ou corantes têxteis aplicando diversos tipos de catalisadores à base de ferro.

Além deles, estudos utilizando os processos de Fenton heterogêneo para degradação de efluentes de curtume (FLORES, 2008; RIBEIRO, 2014), soluções recalcitrantes de antibióticos (GUO et al., 2016; LIMA et al., 2016), efluentes contendo emulsões oleosas (SANTOS, 2013) ou compostos fenólicos (MECOZZI et al., 2006; BRITTO; RANGEL, 2008; SUN e LEMLEY, 2011) são alguns exemplos de áreas que vem sendo amplamente estudadas.

Tabela 6 – Resumo de alguns trabalhos utilizando Fenton heterogêneo para degradação de compostos orgânicos

<b>Composto/ Poluente</b>	<b>Catalisador empregado</b>	<b>Principais resultados</b>	<b>Autores</b>
Corante reativo (Drimaren X-6BN 150)	Pó de hematita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )	Remoção de 99% da cor inicial em 120 minutos, pH = 2,5; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 800 \text{ mg L}^{-1}$ ; $[\text{Hematite}] = 20 \text{ g L}^{-1}$ ; 25°C. Reação de Fenton homogêneo contribui para a reação global.	(ARAUJO et al., 2011)
2,4-diclorofenol (2,4-DCP)	Nanopartículas magnéticas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (MNPs)	Mineralização de 51% após 180 minutos. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 12 \text{ mM}$ , $[\text{MNPs}] = 1,0 \text{ g.L}^{-1}$ , $[2,4\text{-DCP}] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ , pH 3 e 30 °C	(XU e WANG, 2012)
Corante azo (Orange II)	Zeólita Fe/ZSM-5	Reator CSTR - 91% de descoloração e 36% de mineralização. pH = 3, T = 70°C, $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{alimentação}} = 6 \text{ mM}$ , W/Q= 200 mg.min.mL <sup>-1</sup> , e $t_{\text{resid}}=90 \text{ min}$	(QUEIRÓS et al., 2014)
4-clorofenol	Nano-ferrita de zinco-níquel (FZN)	Degradação de 100% em 60 minutos. $[\text{FZN}] = 20 \text{ g.L}^{-1}$ , $[\text{H}_2\text{O}_2] = 39,16 \text{ mM}$ , $[4\text{-clorofenol}] = 1 \text{ g L}^{-1}$ , 70°C, pH 6,67-6,86	(KURIAN; NAIR, 2015)
Corante reativo (Reactive Black 5)	Escória de forno a arco elétrico	Degradação de 94% da cor em 60 minutos. $[\text{RB5}] = 0,2 \text{ g L}^{-1}$ ; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 8 \text{ mM}$ e pH 3	(NASUHA; ISMAIL e HAMEED, 2016)
Catecol	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{CeO}_2$	Remoção de 89,2%. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 30 \text{ mM}$ ; $[\text{catecol}] = 10 \text{ mM}$ , catalisador = 50 mg, pH 2,4 a 25°C	(GOGOI et al., 2017)

Fonte: Autora (2017).

### 3.4. GERAÇÃO DE EFLUENTES COM CROMO

O cromo é um metal de transição comumente presente em águas residuárias industriais e é considerado um poluente prioritário. Foi descoberto em 1797 pelo químico francês Louis Vauquelin, através da cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ), um mineral que possui em sua composição 33,1% de FeO e 67,9% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , e é utilizada como fonte de cromo desde o final do século XVIII (KLEIN, 2002; SAMPAIO; ANDRADE; PAIVA, 2008; HAYNES; LIDE; BRUNO, 2016).

Esse metal é o 21º elemento mais abundante na crosta terrestre e possui seis estados de oxidação (+I a +VI), contudo as espécies que ocorrem naturalmente são cromo trivalente e cromo hexavalente (SUNDARAM e RAGHAVAN, 2011).

Tais espécies causam efeitos no sistema biológico dependendo do seu estado de oxidação, por exemplo, o Cr (III) é considerado fundamental para o funcionamento adequado dos organismos vivos enquanto que o Cr (VI) é altamente tóxico e cancerígeno, causando tumores nos tecidos celulares por todas as vias de exposição (DITTERT, 2011; ALI, MIRZA e BHATTI, 2015).

No entanto, não existe um único ramo industrial responsável por gerar efluentes com cromo, mas a Tabela 7 apresenta as principais fontes que são relatadas na literatura.

Tabela 7 – Principais atividades industriais geradoras de efluentes ricos em metais pesados, principalmente cromo

<b>Fonte da indústria</b>	<b>Al</b>	<b>Zn</b>	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Hg</b>	<b>Pb</b>	<b>Ni</b>
Aço/Automóvel		x	x	<b>x</b>		x		x	x
Refinamento de papel		x		<b>x</b>	x	x		x	x
Têxtil				<b>x</b>	x		x		x
Produtos químicos orgânicos e inorgânicos	x	x	x	<b>x</b>		x	x	x	
Fertilizantes	x	x	x	<b>x</b>	x	x	x	x	x
Curtumes				<b>x</b>					

Fonte: Adaptado de Mohan e Pittman (2006).



Nessas indústrias, os efluentes com cromo são oriundos de diferentes etapas do processo. Na indústria têxtil, por exemplo, pode ser proveniente da própria molécula de corante, como os corantes ácidos, ou de outros materiais utilizados no processo de tingimento, como o dicromato de potássio usado para oxidar corantes a enxofre (GILI, 2015).

Nas indústrias de aço e automóveis, como o cromo é fundamental para a produção de algumas ligas metálicas e a inibição de corrosão superficial, efluentes com traços desse metal podem ser gerados (BENHAMMOU et al., 2007; ALI; MIRZA; BHATTI, 2015; SOUZA et al., 2016).

Já nos curtumes, onde os sais de cromo são empregados para melhorar a qualidade do produto final (PERALTA, 2014) e somente uma fração deles reage com a pele (ABREU, 2006), uma grande quantidade de efluentes ricos em cromo é gerada.

Geralmente esses efluentes contêm altas concentrações de cromo hexavalente ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ou  $\text{CrO}_4^{2-}$ ), tóxico. Por isso, faz-se necessário tratá-los reduzindo Cr (VI) a Cr (III) para que possam ser descartados adequadamente, seguindo os parâmetros estabelecidos nas legislações vigentes.

No Brasil, o Ministério da Saúde através da portaria N° 2.914/2011 estabelece que o limite máximo de cromo na água para consumo humano é de  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ , não discriminando em qual estado de oxidação o mesmo se apresenta (BRASIL, 2011a). Por outro lado, o CONAMA, através da resolução 430/2011, estabelece como padrão de lançamento máximo o limite de  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  para o Cr (VI) e de  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  para o Cr (III), além dos parâmetros já mencionados na Tabela 1, visando a proteção dos recursos hídricos (BRASIL, 2011b).

Já em Portugal, o limite para potabilidade da água é o mesmo que o considerado pelo Ministério da Saúde no Brasil, mas para a descarga de águas residuárias, esse limite é de  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$  para o cromo total e  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  para o cromo hexavalente, segundo Decreto-Lei 236/98 (PORTUGAL, 1998).

Em razão desses limites de restrição, uma adequação dos sistemas de tratamento e o uso de técnicas alternativas capazes de atingi-los torna-se necessárias.

### 3.4.1. Processos de tratamento para redução de Cr (VI) a Cr (III)

Devido à complexidade dos efluentes gerados, o desenvolvimento de técnicas para trata-los consiste em um dos mais importantes focos para evitar a contaminação dos recursos hídricos e atender as legislações. A Tabela 8 apresenta as principais tecnologias que são consideradas eficientes para a redução/remoção do Cr (VI) presente nos efluentes.

Tabela 8 – Principais tecnologias para redução de cromo em efluentes

<i>Tecnologia</i>	<i>Principais características</i>	<i>Trabalhos publicados</i>
Redução biológica	Emprego de micro-organismos para a redução do metal por via metabólica, na presença ou ausência de oxigênio.	SAHINKAYA et al. (2012); MAMAIS et al. (2016)
Troca iônica	Substituem os íons presentes na estrutura da resina pelos íons contaminantes na solução sem qualquer alteração estrutural.	CAVACO et al. (2007); ALI, MIRZA e BHATTI (2015); XIAO et al. (2016)
Filtração com membranas	Permite que o líquido com contaminante passe através dos poros, enquanto rejeita os contaminantes (DITTERT, 2011).	SHI et al. (2015); RIAZ et al. (2016); M.S. et al. (2017)
Precipitação química	Utilizam produtos químicos (hidróxidos e sulfetos) para reação com os íons metálicos para formar precipitados insolúveis (DITTERT, 2011).	SCHLLEMER (2011); SARI et al. (2015); WANG et al. (2016)
Adsorção	Utilizam uma superfície para acumular uma camada superficial de moléculas de soluto pelo desequilíbrio das forças superficiais existentes (VILAR, 2006).	MOHAN e PITTMAN (2006); DEGHANI et al. (2016); OWALUDE e TELLA (2016)
Biossorção	Uso de métodos biológicos para remoção de contaminantes.	DITTERT (2011); DUARTE e PINA (2011)
Oxirredução	Processo em que ocorre a transferência de elétrons entre as espécies químicas envolvidas na reação.	HORI et al. (2015); TOMASZEWSKI et al. (2017)

Fonte: Autora (2017).

Dentre as diferentes técnicas empregadas, as reações de oxirredução tem se mostrado eficazes no processo de redução do Cr (VI) a Cr (III) (LIN; HUANG, 2008; CHEN et al., 2013; HORI; SHOZUGAWA; MATSUO, 2015; LI et al., 2015).

Essa alternativa traz como vantagem o menor custo operacional e a facilidade de operação, além de índices de remoção de metais satisfatórios. Por isso, tem sido alvo de grande investigação para remediação de metais em efluentes e solos contaminados (HAN et al., 2015; TOMASZEWSKI et al., 2017; ZHANG et al., 2017).

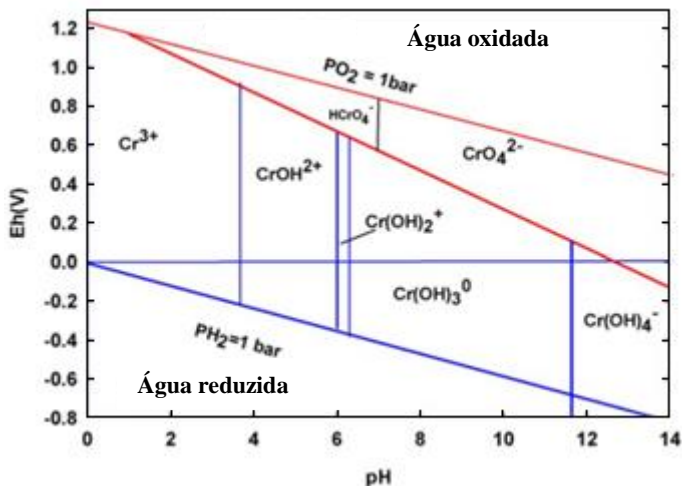
### 3.5. PROCESSOS DE OXIRREDUÇÃO

Os processos de oxirredução (redox) são caracterizados pela transferência de elétrons entre as espécies químicas de uma reação. Os fenômenos de oxidação e redução ocorrem sempre simultaneamente e envolvem substâncias doadoras de elétrons (agentes redutores) e substâncias receptoras de elétrons (agentes oxidantes) (FELTRE, 2004).

As reações de oxirredução são diretamente influenciadas pelo pH do sistema (MCBRIDE, 1994). O cromo, por exemplo, existe em várias espécies dependendo do pH do meio, do potencial redox ( $E_h$ ) e da sua concentração total, como apresentado nas Figuras 6 e 7.

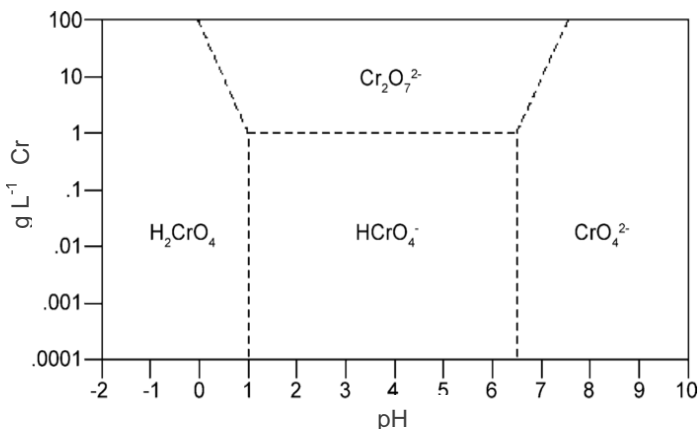
A Figura 6 apresenta dados de equilíbrio entre os valores do potencial redox e o pH especificado, indicando ainda os diferentes estados de oxidação e formas químicas existentes. Nota-se que o Cr (III) é o estado de oxidação mais termodinamicamente estável sob condições redutoras e predominante a  $\text{pH} < 3$ . Já o Cr (VI) permanece estável por períodos de tempo e existe principalmente como sais de ácido crômico ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ), íon cromato de hidrogênio ( $\text{HCrO}_4^-$ ) e íon cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), dependendo da concentração de cromo e do pH como mostra a Figura 7. Além disso, o íon dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), um dímero do  $\text{HCrO}_4^-$  menos uma molécula de água, se forma quando a concentração de cromo excede  $1,0 \text{ g L}^{-1}$  (MOHAN e PITTMAN, 2006).

Figura 6 – Diagrama Eh-pH do cromo



Fonte: Dionex (1996) apud Mohan e Pittman (2006).

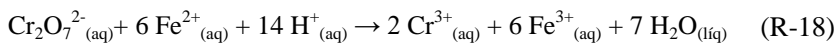
Figura 7 – Diagrama de especiação do Cr (VI)



Fonte: Palmer e Puls (1994) apud Mohan e Pittman (2006).

Vale ressaltar que a dependência do pH está relacionada à química dos metais em solução, por isso, a oxirredução do Cr (VI) geralmente ocorrem em pH ácido, devido ao favorecimento das espécies de cromo trivalente (MOHAN e PITTMAN, 2006; SILVA, 2011; CHEN et al., 2013).

Estudos empregando a redução do Cr (VI) em pHs ácidos e utilizando materiais à base de ferro têm sido relatados na literatura. As espécies de  $\text{Fe}^{2+}$  são os agentes redutores mais empregados para essa remediação, e reagem de acordo com a reação (R-18).



Além dessas espécies, o uso de ferro metálico (ZHOU et al., 2008; FU et al., 2016) e de minerais como a pirita (LIN; HUANG, 2008; GRAHAM; BOUWER, 2012; KANTAR et al., 2015) e a argila (LAN et al., 2008) tem mostrado grande eficiência para a redução do cromo.

No entanto, esse processo torna-se mais atrativo quando se tem a opção de empregar resíduos à base de ferro, pois além de reduzirem o contaminante aliam-se ao reaproveitamento de um material que seria descartado.

Paula (2013), por exemplo, modificou termicamente um resíduo siderúrgico considerado perigoso, o pó de aciaria elétrica (PAE), para obter fases de ferro ativas e atingiu 100% de redução do Cr (VI) em apenas 10 minutos. Amorim (2010) também modificou um resíduo siderúrgico, o pó de despoeiramento do alto forno, e conseguiu reduzir de 50 a 80% do Cr (VI) após 180 minutos de reação.

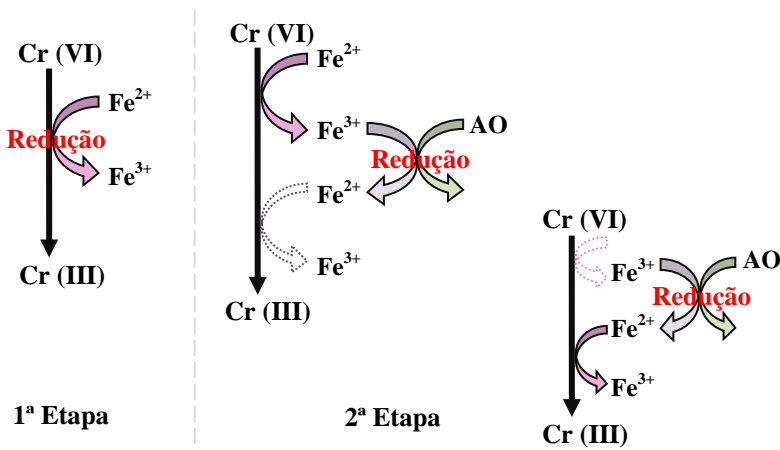
Além disso, estudos demonstram que combinar um sal ou um resíduo que contenha ferro com ácidos orgânicos (AO), de alto ou baixo peso molecular, torna a redução do Cr (VI) mais eficiente e mais rápida (SUN et al., 2009; SCAGLIA; TAMBONE; ADANI, 2013; XU et al., 2013; GU et al., 2014; HORI; SHOZUGAWA; MATSUO, 2015; KANTAR et al., 2015; KANTAR; ARI; KESKIN, 2015). Esses ácidos são utilizados como promotores da redução do Cr (VI), segundo esquema da Figura 8.

Na redução de Cr (VI) para Cr (III) utilizando  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  a reação ocorre com eficácia, no entanto o  $\text{Fe}^{2+}$  é oxidado a  $\text{Fe}^{3+}$ , como exemplificado na 1ª etapa de reações. Quando o  $\text{Fe}^{2+}$  está presente juntamente com um ácido orgânico, este ácido é capaz de reduzir qualquer  $\text{Fe}^{3+}$  oxidado de volta para  $\text{Fe}^{2+}$  e o  $\text{Fe}^{2+}$  reproduzido pode ser capaz de reduzir novamente Cr (VI) a Cr (III), como num ciclo de redução mostrado na 2ª etapa (HORI, SHOZUGAWA e MATSUO, 2015).

Os ácidos orgânicos são compostos que contém em sua estrutura grupos carboxila, composto por um carbono ligado a um átomo de oxigênio por ligação dupla e a um grupo hidroxila (OH) por ligação simples. Eles podem ser classificados de acordo com o número de

grupos carboxila (COOH), grupos hidroxilas (OH) e as ligações carbono-carbono entre suas moléculas (THERON; LUES, 2011).

Figura 8 – Representação esquemática da reação de redução de Cr (VI) utilizando  $\text{Fe}^{2+}$  combinado com um ácido orgânico (AO)



Fonte: Adaptado de Hori, Shozugawa e Matsuo (2015).

Segundo Perminova e colaboradores (2005), esses ácidos podem mediar a degradação redutora tanto diretamente, via transferência de elétrons para metais de alta valência ou compostos orgânicos oxidados, quanto indiretamente, por meio de interações com diferentes minerais de óxido de  $\text{Fe}^{3+}$ .

Kantar e colaboradores (2015) avaliaram a redução do Cr (VI) através da pirita com o uso de ácidos orgânicos (AO) de baixo peso molecular. A adição dos AO aumentaram a redução de Cr (VI), mas esta foi altamente dependente do tipo de ácido utilizado. Já Hori et al. (2015) avaliaram a redução do mesmo metal utilizando íons de  $\text{Fe}^{2+}$  e um AO de alto peso molecular. E através de um estudo detalhado, observou que cada redutor contribui diferentemente para o processo: o  $\text{Fe}^{2+}$  contribui diretamente para a reação Cr (VI), enquanto o AO reduziu tanto o Cr (VI) como o  $\text{Fe}^{3+}$ .

Diante das pesquisas realizadas nesta área, é plausível que os ácidos orgânicos funcionem como mediadores redox dentro das tecnologias de redução projetada, como no caso da redução de Cr (VI) utilizando minerais de ferro.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo tem por objetivo apresentar os procedimentos empregados, bem como os materiais e equipamentos utilizados para a obtenção dos dados relevantes à compreensão do processo de descolorização e de redução de cromo hexavalente a partir de processos contínuos e descontínuos.

Todos os ensaios experimentais foram realizados em triplicata no Laboratório de Transferência de Massa – LABMASSA – do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

### 4.1. REAGENTES QUÍMICOS

Os reagentes utilizados para o ajuste de pH das soluções foram o ácido sulfúrico 0,5 M ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e hidróxido de sódio 0,5 M ( $\text{NaOH}$ ), ambos fornecidos pela LAFAN Química Fina Ltda. O peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), fornecido pela Merck (30 % v/v,  $1,11 \text{ g cm}^{-3}$ ), foi usado como oxidante e o ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), fornecido pela Química Moderna (grau de pureza analítica), foi usado como agente redutor. Todos os demais reagentes utilizados eram de pureza analítica (Merck).

A carepa (Figura 9) utilizada foi gentilmente cedida por uma siderúrgica de Minas Gerais para ser empregada nesta pesquisa, nas reações de degradação de cor e redução de cromo.

Figura 9 - Carepa *in natura*



Fonte: Autora (2017).

Este material foi gerado no processo de laminação a quente e empregado nos ensaios após separação por peneiras (série Tyler) na faixa granulométrica de 1,0 a 1,4 mm e lavagem simples para remoção de possíveis impurezas.

## 4.2. MÉTODOS ANALÍTICOS

### 4.2.1. Determinação da densidade

Para avaliar a densidade da carepa, empregou-se o método de Arquimedes. Pesou-se 10 gramas da amostra em uma balança analítica, transferindo-a para uma proveta parcialmente preenchida com água, anotando-se o volume deslocado. A determinação da densidade foi feita através do quociente entre a massa da carepa e o volume deslocado de água.

### 4.2.2. Ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ )

O  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  indica o valor de pH em que as partículas apresentam carga de superfície neutra e permite verificar a influência do pH sobre o processo em análise. Dessa forma, espera-se que em valores de pH da solução abaixo do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$ , as partículas dos resíduos encontram-se carregadas positivamente, facilitando a remoção de espécies aniônicas, e em valores de pH maiores do que o  $\text{pH}_{\text{pcz}}$ , as partículas dos adsorventes terão afinidade por espécies catiônicas (NASCIMENTO et al., 2014).

A análise do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  foi realizada a partir do método de equilíbrio em batelada adaptado de Babic et al. (1999). O procedimento consistiu em adicionar 0,1 gramas de amostra em erlenmeyers e agita-las por 24h com 50 mL de soluções de 0,01 M de NaCl em diferentes valores de pH iniciais ( $\text{pH}_i$ ), na faixa de 1 a 11, e após este período determinar o pH final ( $\text{pH}_f$ ). Os valores de  $\text{pH}_i$  foram ajustados pela adição de NaOH 0,1M e HCl 0,1M. O  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  é indicado por uma faixa, plotando-se um gráfico  $\text{pH}_f$  versus  $\text{pH}_i$ , onde o ponto de intersecção do gráfico ( $\text{pH}_i = \text{pH}_f$ ) representa o ponto de carga zero do material.

### 4.2.3. Área superficial BET

A técnica desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller (1938) tem por objetivo quantificar a área superficial de um material e classificá-la conforme o diâmetro médio em microporos, mesoporos ou macroporo.



Para o procedimento da análise, a amostra de carepa foi seca à 105 °C e, posteriormente, submetida à adsorção em nitrogênio líquido em um equipamento automático de fisissorção da marca Quantachrome, modelo Nova 1000. A análise foi conduzida no Laboratório de Materiais Elétricos (LaMatE) da Departamento de Engenharia Elétrica da Universidade Federal de Santa Catarina.

#### 4.2.4. Digestão

Com o intuito de determinar a quantidade de metais presentes na amostra de carepa, realizou-se uma digestão ácida. Para a mesma utilizou-se tubos digestores preenchidos com 5 mL de água ultrapura, 4 mL de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) e 12 mL de ácido clorídrico (HCl), e adicionou-se aproximadamente 0,5 g da amostra e algumas esferas de vidro. A digestão foi realizada em duplicata e um branco, sem a amostra, foi preparado para eliminar quaisquer interferências na análise.

Acoplou-se um condensador em cada tubo digestor e colocou-se as amostras no digestor durante 2 horas a uma temperatura de 150 °C. Após a digestão, deixou-se os tubos arrefecendo em repouso até atingir a temperatura ambiente. Filtrou-se as amostras em sistema de filtração a vácuo com filtro de vidro 1,2 µm (VWR European, 693). Em seguida, analisou-se as concentrações de metais das amostras digeridas por espectrometria de absorção atômica (Shimadzu, AA-6300), fazendo-se as diluições necessárias de acordo com a curva de calibração.

#### 4.2.5. Lixiviação de metais

Com o objetivo de investigar qualitativa e quantitativamente os metais que podem se dissolver na massa líquida (em meio ácido e básico), para averiguar a viabilidade da aplicação prática do resíduo no tratamento de efluentes, conduziu-se o ensaio de lixiviação segundo a NBR 10.005 (ABNT, 2004b).

Para a realização do teste adicionou-se 1 g L<sup>-1</sup> do material em água deionizada e agitou-o em *shaker* (Tecnal - TE-424) a 200 ±2 rpm por 24 horas, mantendo-se o pH igual a 3, para análise em meio ácido, e 9 para o meio básico. O teste foi conduzido em triplicata e o pH foi corrigido em todas as amostras. Realizou-se a determinação dos teores de metais, a partir de um espectrofotômetro de absorção atômica (Shimadzu, AA-6300), nas amostras filtradas em membrana de acetato de celulose de 0,45 µm (Specanalítica).

#### **4.2.6. Difração de Raios-X**

Para a determinação das fases cristalinas presentes na estrutura da carepa utilizou-se um difratômetro de raios-X X'Pert PRO (PANanalytical). Utilizou-se radiação Cu K $\alpha$  no intervalo angular de 30 a 110 ° (2 $\theta$ ), operado a 45 kV e 40 mA, com passo de 0,33 ° a cada 20 segundos.

A análise foi realizada no Laboratório Multiusuário de Difração de Raios-X do Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina, pelo prof. Dr. Carlos Eduardo Campos Maduro.

#### **4.2.7. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)**

Para a avaliação da superfície do material empregou-se a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, devido à sua elevada sensibilidade para análise química.

As medidas de XPS foram realizadas no Laboratório de Superfícies e Interfaces do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná, pelo prof. Dr. Wido H. Schreiner em um equipamento ESCA 3000 (VG Microtech), operando com pressão de  $3 \times 10^{-8}$  Pa, com fonte monocromática de radiação Al K $\alpha$  e energia de banda de 50 eV para o espectro *survey*.

#### **4.2.8. Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia de energia dispersiva**

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), para identificação da morfologia do material, assim como as análises de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), para caracterização dos elementos presentes, foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica – LCME – UFSC, utilizando o microscópio JEOL, modelo JSM-6390LV. As amostras foram fixadas em fita de carbono e recobertas com ouro, segundo procedimento do laboratório.

#### **4.2.9. Magnetização espontânea**

A fim de verificar a possibilidade de separação magnética da carepa após o tratamento de efluentes, visando facilitar sua recuperação e reutilização, medidas de magnetização foram realizadas.

As medidas apresentadas neste trabalho foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Caracterização Magnética de Materiais – LMCMM – UFSC, pelo prof. Dr. Carlos Eduardo Campos Maduro, usando o magnetômetro EV9 da MicroSense. O equipamento operou com campo até 21 kOe, sem variação angular.

#### **4.2.10. Determinação da condutividade**

As medidas de condutividade foram realizadas utilizando aparelho digital portátil marca AZ ®, modelo 86505. Padrões de  $1413 \mu\text{S cm}^{-1}$  e  $12880 \mu\text{S cm}^{-1}$  foram utilizados para a calibração do aparelho para que as leituras fossem realizadas.

#### **4.2.11. Determinação do pH**

As medidas de pH foram realizadas pelo método eletrométrico utilizando aparelho digital portátil marca AZ ®, modelo 86505. Para calibração do aparelho e verificação das leituras obtidas foram utilizados padrões de 4 e 7 unidades.

#### **4.2.12. Determinação da demanda química de oxigênio (DQO)**

A análise de DQO foi realizada pelo método colorimétrico do refluxo fechado de acordo com o *Standard Methods for Examination of Water & Wastewater* (APHA, 2012) pela metodologia 5220 D.

#### **4.2.13. Determinação da demanda bioquímica de oxigênio (DBO<sub>5</sub>)**

A análise de demanda bioquímica de oxigênio foi realizada de acordo com o *Standard Methods for Examination of Water & Wastewater*, utilizando o sistema manométrico OXITOP® (CLESCERI, GREENBERG e EATON, 2005a).

Para esta determinação, o lodo ativado proveniente da estação de tratamento da indústria têxtil que forneceu o efluente foi coletado e utilizado como inóculo. Foram utilizados 250 mL de efluente para a análise. As garrafas foram incubadas por cinco dias em temperatura de 20 °C e no quinto dia o oxigênio consumido, em  $\text{mg L}^{-1}$ , foi medido diretamente no leitor de cada garrafa.

#### 4.2.14. Determinação de cor

Foram utilizados dois métodos para acompanhamento da cor durante as análises: para o corante RR 120 foi utilizado o seu comprimento de onda máximo (512 nm), medido em espectrofotômetro e para o efluente real foi utilizado o método platina-cobalto (Pt-Co).

A determinação da cor realizada através do método platina-cobalto seguiu a metodologia padrão do *Standard Methods for Examination of Water & Wastewater* (APHA, 2012) utilizando o espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu, UV mini 1200). Foram obtidos os valores de absorbância no comprimento de onda de 400 nm.

Diferentes padrões (de 5 até 500 mg Pt-Co L<sup>-1</sup>) foram preparados e suas respectivas absorbâncias lidas no espectrofotômetro para construção da curva de calibração, sendo possível determinar, por interpolação, a cor em Pt-Co.

Para determinar a porcentagem de descolorização, a equação (2) foi utilizada.

$$\text{Remoção de cor (\%)} = \frac{[Abs^0 - Abs^M]}{Abs^0} \times 100 \quad (2)$$

Abs<sup>0</sup>: valor da absorbância inicial do efluente sem tratamento;

Abs<sup>M</sup>: valor da absorbância medida em cada alíquota durante o tratamento em diferentes tempos.

#### 4.2.15. Determinação da alcalinidade

A alcalinidade foi determinada por titulação com ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) até atingir pH 4,5, seguindo o método 2320 D (CLESCERI, GREENBERG, EATON, 2005b).

Para a análise, uma solução de NaOH 1M foi padronizada com uma solução de 0,0118 N de biftalato de potássio, e uma solução de ácido sulfúrico 0,02 N foi padronizada com a solução de NaOH.

Uma amostra de 100 mL do efluente foi pipetada e colocada em um erlenmeyer sobre uma placa de agitação com um eletrodo de pH introduzido. O ácido sulfúrico 0,02 N previamente padronizado foi sendo adicionado com o auxílio de uma bureta até a amostra atingir pH 4,5.

Desta maneira, pode-se determinar a alcalinidade total através do volume de ácido gasto utilizando a equação (3).

$$\text{Alcalinidade} = \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times 50000}{V_{\text{amostra}}} \quad (3)$$

A alcalinidade é dada em  $\text{mg L}^{-1} \text{CaCO}_3$ , onde  $M_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  é a molaridade do ácido sulfúrico e  $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  é o volume gasto de ácido sulfúrico.

#### 4.2.16. Determinação de carbono orgânico total (COT)

As medidas de COT foram realizadas utilizando um analisador de carbono orgânico total da marca Shimadzu, modelo TOC-V<sub>CPH</sub>, baseado na oxidação catalítica a altas temperaturas e determinação de  $\text{CO}_2$  por espectroscopia de infravermelho.

Para determinar o carbono orgânico, a curva de calibração foi preparada a partir de um padrão de biftalato de potássio, na gama linear de 0 a  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ .

As amostras filtradas e homogeneizadas foram injetadas em uma câmara de alta temperatura (a aproximadamente  $680 \text{ }^\circ\text{C}$ ) contendo platina adsorvida sobre alumina para determinar o carbono total (CT).

Outra alíquota das amostras foi injetada no equipamento em outra câmara de reação contendo ácido fosfórico para determinar o carbono inorgânico (CI). Ambas as análises são detectadas em um analisador infravermelho não dispersivo e a diferença entre CT e CI resulta no COT.

#### 4.2.17. Determinação de sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV)

Os sólidos suspensos totais (SST) e os sólidos suspensos voláteis (SSV) foram determinados de acordo com o *Standard Methods for Examination of Water & Wastewater* (CLESCERI, GREENBERG e EATON, 2005a).

#### 4.2.18. Determinação de íons

Os íons foram determinados seguindo as metodologias propostas pelo *Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater* e

pelo *ISO (International Organization for Standardization, 1998)*, como indicado na Tabela 9.

Tabela 9 – Metodologia para determinação de íons

<b>Parâmetro</b>	<b>Metodologia</b>
Cloreto	<i>Standard Methods</i> 4110 B
Sulfato	<i>Standard Methods</i> 4110 B
Nitrogênio amoniacal	ISO 14911:1998
Nitrato (N-NO <sub>3</sub> )	<i>Standard Methods</i> 4110 B
Nitrito (N-NO <sub>2</sub> )	<i>Standard Methods</i> 4500 NO <sub>2</sub> B
Nitrogênio total	<i>Standard Methods</i> 4500 N C
Fósforo total	<i>Standard Methods</i> 4550 P E
Fosfatos	<i>Standard Methods</i> 4110 B

#### **4.2.19. Determinação concentração de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)**

A concentração de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) foi determinada utilizando o método colorimétrico por meio da espectrofotometria (Shimadzu, UV mini 1200).

Uma solução de metavanadato de amônio (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>) reage com o peróxido de hidrogênio e forma um composto de cor avermelhada. A leitura desse composto, os cátions de provanádio, possui pico de absorção a 450 nm (NOGUEIRA; OLIVEIRA e PATERLINI, 2005).

Dessa forma, para acompanhar a concentração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nas amostras, construiu-se uma curva de calibração em função dos cátions de provanádio formados utilizando uma solução-padrão de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Através da interpolação dos dados da curva obteve-se a concentração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### **4.2.20. Determinação da concentração de ferro em solução**

Para quantificar os teores de ferro lixiviado para a solução, determinou-se sua concentração a partir de um espectrofotômetro de absorção atômica (Shimadzu, AA-6300), nas amostras filtradas em membrana de acetato de celulose de 0,45µm (Specanalítica), após cada ensaio.

#### **4.2.21. Determinação da concentração de cromo hexavalente**

Para a análise da concentração de cromo (VI) adotou-se o método colorimétrico pela reação, em meio ácido, com 1,5-difenilcarbazida descrito no *Standard Methods* 3500 – Cr (APHA, 2012).

O cromo hexavalente reage com 1,5-difenilcarbazida resultando em um complexo de cor vermelho-violeta. Sua intensidade pode ser medida no comprimento de onda de 540 nm, utilizando espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu, UV mini 1200).

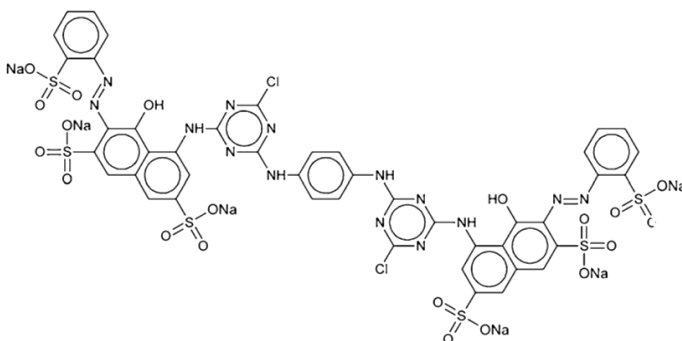
Construiu-se uma curva de calibração em função da intensidade do complexo, para determinar a concentração de cromo hexavalente.

### 4.3. MATRIZES

#### 4.3.1. Solução de corante

O corante utilizado nos ensaios foi o vermelho reativo 120 (Reactive Red 120 – RR 120), cujo comprimento de onda do pico máximo é 512 nm. É um corante azo da classe reativa cuja estrutura complexa (Figura 10) e origem sintética dificultam sua degradação nos sistemas de tratamento convencionais. Este corante foi gentilmente fornecido por uma indústria têxtil e foi utilizado sem qualquer purificação.

Figura 10 – Fórmula estrutural do corante vermelho reativo 120 (RR 120)



Fonte: CARDOSO (2012).

A solução aquosa do corante foi preparada através de sua dissolução em água destilada, na concentração de  $35 \text{ mg L}^{-1}$ , afim de obter uma solução com cor de  $200 \text{ mg Pt-Co L}^{-1}$ .

### 4.3.2. Efluente têxtil

O efluente têxtil real foi cedido por uma indústria de beneficiamento têxtil qualificada em tingimento de malhas de algodão e tecidos sintéticos localizadas no estado de Santa Catarina. Amostras do efluente foram coletadas diretamente da estação de tratamento de efluente (ETE), após tratamento biológico.

### 4.3.3. Solução de cromo

Uma solução estoque contendo  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de cromo foi preparada pela dissolução de cromato de potássio ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) em água destilada. A partir dessa solução foram preparadas as soluções de  $1,2 \text{ mg L}^{-1}$  para os ensaios, em batelada e em coluna.

## 4.4. UNIDADES EXPERIMENTAIS

### 4.4.1. Processo descontínuo

Os experimentos em batelada foram realizados em frascos de erlenmeyers de 250 mL, contendo 50 mL de solução e a massa do material pré-estabelecida para cada condição analisada. As reações foram realizadas sob agitação constante de  $200 \pm 2 \text{ rpm}$  em *shaker* orbital com controle de temperatura (Tecnal, TE-424).

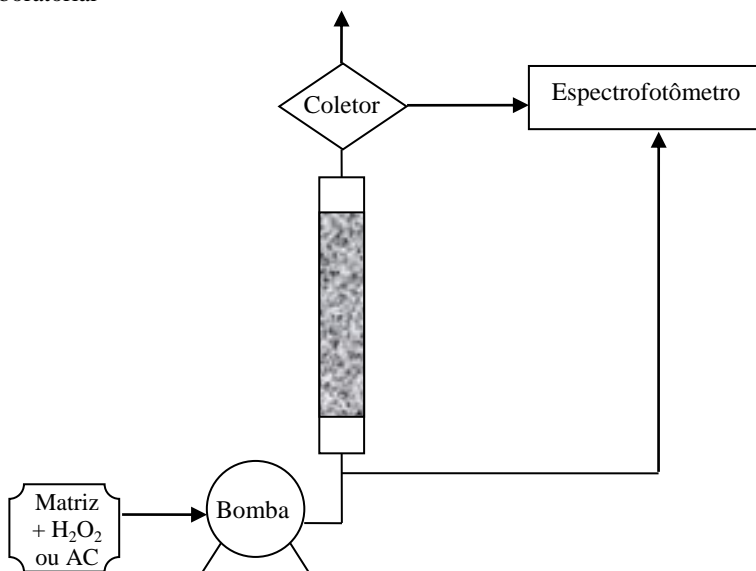
### 4.4.2. Processo contínuo

Para avaliar os processos de oxidação e redução em reator contínuo utilizou-se uma coluna de borossilicato recheada com carepa. A coluna de 1,0 cm de diâmetro interno e 40 cm de comprimento foi preenchida com cerca de 60 g de carepa (70% da coluna preenchida), formando um leito com porosidade de 0,5. Todos os ensaios foram realizados em fluxo ascendente para evitar a expansão do leito. Na Figura 11 é apresentado um esquema do sistema experimental utilizado.

O esquema experimental era composto de uma bomba peristáltica, uma coluna de borossilicato, um coletor de frações automático e um espectrofotômetro (Figura 12). Antes de entrar na coluna, o pH da matriz era ajustado para 3 com a adição de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Variou-se a vazão utilizada de 0,25 a  $4 \text{ mL min}^{-1}$  e o tempo de residência da matriz variou de 3 a 40 minutos.

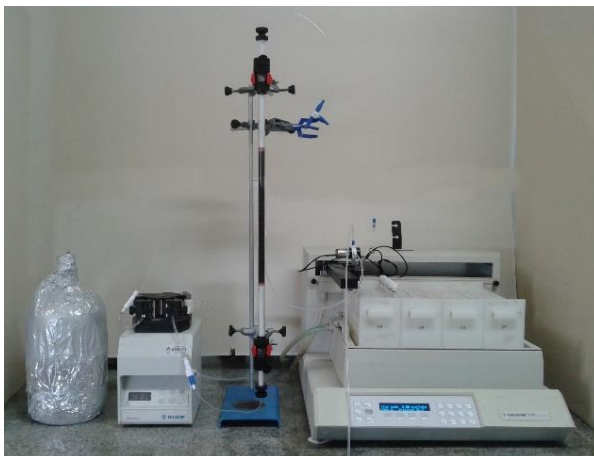


Figura 11 - Representação esquemática da configuração experimental em escala laboratorial



Fonte: Autora (2017).

Figura 12 - Representação da configuração experimental constituída pela coluna em escala laboratorial e coletor de frações



Fonte: Autora (2017).

A concentração da cor e/ou de cromo na matriz era medida continuamente coletando-se alíquotas na entrada e saída do reator para análise no espectrofotômetro. Assim como a cor, a concentração de ferro lixiviado e o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual - para os ensaios de oxidação - foram analisados durante os ensaios.

#### 4.5. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

##### 4.5.1. Oxidação de efluentes têxteis

###### 4.5.1.1. Avaliação do processo de adsorção

Com o intuito de avaliar a capacidade adsorptiva do material para identificar a influência e os processos que ocorrerão durante as reações planejadas, realizou-se um ensaio de adsorção em triplicata.

O experimento consistiu em adicionar diferentes dosagens da carepa (0 a 50 g L<sup>-1</sup>) sob agitação constante de 200 ± 2 rpm (Tecnal, TE-424) e temperatura de 25 ± 1 °C, durante 30 horas. Foram utilizados frascos fechados para que a carepa permanecesse em suspensão, melhorando seu contato com a solução de corante. Amostras com somente água destilada e a carepa também foram colocadas nas mesmas condições a fim de eliminar possíveis interferências.

Além disso, os ensaios foram realizados com diferentes valores de pH (3 e 8) para cada uma das dosagens de material utilizada a fim de analisar se havia influência do pH na adsorção.

A concentração do corante foi determinada por espectrofotometria (antes e depois do processo) e a quantidade de corante adsorvido no material, calculada pela equação (4) (AMORIM, 2007).

$$q_e = (C_0 - C_f) \cdot \frac{V}{M} \quad (4)$$

Onde:

$q_e$  = quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente (mg/g)

$C_0$  = concentração inicial do soluto (mg L<sup>-1</sup>)

$C_f$  = concentração final do soluto (mg L<sup>-1</sup>)

$V$  = volume de solução (L)

$M$  = massa de adsorvente (g)

#### 4.5.1.2. Reação Fenton heterogêneo em batelada

As reações heterogêneas em batelada foram realizadas por um período máximo de 120 minutos. Foram adicionados em erlenmeyers 50 mL da solução de corante com o pH já corrigido para o valor requerido, em seguida adicionada a concentração desejada de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e, por fim, acrescentava-se a massa da carepa, pré-estabelecida para a concentração de trabalho, dando início à reação.

A fonte de ferro (catalisador) no processo heterogêneo foi adicionada ao meio reacional após o  $H_2O_2$ , com o objetivo de minimizar os efeitos da lixiviação (responsável pela fase homogênea). No entanto, no ensaio de Fenton homogêneo, o  $H_2O_2$  foi adicionado por último. Para cessar as reações de Fenton heterogêneo, adicionou-se uma enzima capaz de decompor o  $H_2O_2$  presente na solução, a catalase ( $50\mu L$ ).

Durante os experimentos, a dosagem da carepa ( $1$  a  $50\text{ g L}^{-1}$ ), a concentração do  $H_2O_2$  ( $0$  a  $15\text{ mM}$ ), a influência do pH ( $3$  e  $8$ ), a temperatura ( $15$ ,  $25$  e  $40\text{ }^\circ\text{C}$ ), a influência do processo homogêneo e a estabilidade do material foram avaliados. O ferro lixiviado, a cor e o  $H_2O_2$  residual foram determinados ao longo de todos os ensaios.

#### 4.5.1.3. Efeito da concentração de ferro lixiviada durante a degradação da cor

Devido à lixiviação de ferro para a solução, a reação de Fenton homogênea foi estudada de duas formas:

- I. Adicionou-se ao reator 250 mL da solução de corante com o pH ajustado em 3 e 15  $\text{g L}^{-1}$  de carepa. O reator foi mantido sob agitação de  $200 \pm 2\text{ rpm}$ , a  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  por 120 minutos para que a lixiviação ocorresse. Decorrido este tempo, todas as partículas de material responsáveis pela reação heterogênea foram separadas do meio reacional. Em seguida, adicionou-se a concentração desejada de  $H_2O_2$  ( $0,5\text{ mM}$ ) a solução, iniciando a reação homogênea.
- II. Após analisar a concentração de ferro lixiviada ao longo da reação heterogênea, partiu-se para o estudo da reação Fenton homogênea adicionando-se sulfato ferroso ( $FeSO_4$ ). Neste ensaio, 500 mL da solução de corante foi adicionada ao reator juntamente com uma determinada quantidade de sulfato ferroso ( $FeSO_4$ ) e o pH do sistema foi corrigido para 3 usando  $H_2SO_4$ . Por último, a concentração desejada de  $H_2O_2$  foi acrescentada ao sistema ( $0,5\text{ mM}$ ). Todas as

reações foram realizadas a  $200 \pm 2$  rpm e  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ , no intervalo de 20 a 120 minutos. Após este período, o pH do meio foi elevado para 9, com a adição de NaOH, interrompendo a reação. Após o ajuste do pH, o sistema era mantido em repouso por uma hora para que a etapa de coagulação/floculação ocorresse. No fim desta etapa, alíquotas eram retiradas, centrifugadas, filtradas e analisadas.

Análises de cor,  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual e ferro lixiviado foram medidas em intervalos regulares de tempo.

#### 4.5.1.4. Reação de Fenton heterogêneo em reator contínuo

Uma coluna de borossilicato foi utilizada como reator contínuo para a descolorização da solução de corante e de um efluente têxtil real. As reações foram conduzidas preenchendo-se a coluna com 60 gramas do resíduo e, em ambas as matrizes, o pH foi ajustado para 3.

A cor, concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e a lixiviação do ferro foram acompanhadas durante todos os ensaios, na entrada e na saída da coluna.

##### *Corante RR 120*

Os primeiros ensaios foram realizados em até 265 horas utilizando a vazão de  $1 \text{ mL min}^{-1}$  e variando a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em 0,2; 0,5 e 1,0 mM para determinar a concentração ótima para a reação.

Determinada a melhor concentração de peróxido, mantendo-se essa concentração constante e variou-se a vazão de 0,25 a  $1,0 \text{ mL min}^{-1}$  durante 675 horas, a fim de verificar a influência da vazão no processo.

##### *Efluente Têxtil Real (ETR)*

Ensaio foram realizados durante 1500 minutos para verificar a eficiência da reação na descoloração do efluente têxtil real - ETR. Utilizou-se uma vazão de  $0,25 \text{ mL min}^{-1}$  (determinada previamente) e variou a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em 0,5; 0,7; 1,5 e 3,0 mM.

Para cessar a reação de descoloração, adicionou-se hidróxido de sódio (NaOH), alterando o pH da solução para básico (pH 8).

## 4.5.2. Redução de cromo (VI)

### 4.5.2.1. Batelada

Visando avaliar a eficiência da carepa na redução de Cr (VI), realizou-se um ensaio tipo Fenton. Foram adicionados 50 mL da solução de Cr (VI) com o pH 3 e, por último, 20 g L<sup>-1</sup> de carepa. Os ensaios de redução tiveram duração máxima de 150 minutos.

Também foram avaliados os efeitos da utilização de ácido cítrico como complexante do ferro, da razão de cromo:ácido cítrico (1:0 a 1:5), da dosagem de carepa (10 a 40 g L<sup>-1</sup>), da influência do processo homogêneo e da estabilidade do material.

Para avaliar o efeito do ácido cítrico no processo foram adicionados 50 mL da solução de cromo com o pH 3 e a massa de ácido cítrico na razão requerida. Por último acrescentou-se a massa de carepa, a fim de evitar a lixiviação do ferro. No ensaio da influência do processo homogêneo, na solução de cromo com a razão de ácido cítrico foi adicionado íons de Fe<sup>2+</sup> na quantidade referente à lixiviada durante os intervalos analisados.

A remoção do Cr (VI) foi calculada pela diferença entre sua concentração inicial e a concentração medida no fim da reação, em intervalos de tempo selecionados. A concentração de cromo total e a lixiviação do ferro foram analisadas através do espectrofotômetro de absorção atômica (Shimadzu, AA-6300), nas amostras filtradas durante todos os experimentos.

### 4.5.2.2. Reator contínuo

A coluna de borossilicato foi preenchida com 60 gramas do resíduo e o pH da solução de cromo foi ajustado para 3. Além disso, uma razão de 1:4 de Cr (VI):ácido cítrico foi adicionada a solução de entrada.

O ensaio teve duração total de 225 horas. Nesse intervalo de tempo houve alteração na vazão de entrada – durante as primeiras 50 horas a vazão foi mantida a 1,0 mL min<sup>-1</sup>, sendo em sequência alterada para 2,0 mL min<sup>-1</sup> nas próximas 100 horas e, por fim, alterada para 4,0 mL min<sup>-1</sup> por mais 50 horas. Antes de finalizar o ensaio, a vazão foi alterada para a condição inicial, a fim de analisar o desempenho da carepa ao longo do processo.

A redução do cromo (VI) e a lixiviação do ferro foram analisadas durante todo o experimento.



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. CARACTERIZAÇÃO DA CAREPA

Na Tabela 10 estão apresentados os resultados obtidos na caracterização da carepa.

Tabela 10 – Resultado análises de caracterização carepa

<i>Parâmetros</i>	<i>Valores</i>
Densidade ( $\text{kg m}^{-3}$ )	5440
$\text{pH}_{\text{pcz}}$	6,12
Área BET ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	3,24
Volume total de poros ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$9,0 \times 10^{-3}$
Diâmetro do poro (nm)	3,4

Fonte: Autora (2017).

Segundo Cunha e colaboradores (2006), a densidade teórica da carepa, considerando a densidade de cada óxido de ferro, é de aproximadamente  $5500 \text{ kg m}^{-3}$ . O valor aqui observado é bem próximo a esse valor teórico, além de ser similar ao determinado por Fraga (2010) ( $5440 \text{ kg m}^{-3}$ ).

O valor do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) encontrado sugere que a adsorção de compostos aniônicos é favorecida em pH menor que 6,12. De acordo com Cambiella e colaboradores (2007), o  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  para os óxidos de ferro normalmente situa-se entre 5,2 e 6,7.

A análise da área superficial da carepa apresentou valores relativamente pequenos ( $3,24 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ ) quando comparados a materiais adsorventes comumente empregados, como por exemplo, o carvão ativado ( $720$  a  $1100 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ ) (SANTOS, 2013).

Com relação ao diâmetro dos poros, é possível observar a prevalência de mesoporos (diâmetro na faixa de 2-50 nm)(SING et al., 1985), o que sugere que o resíduo não pode ser caracterizado como adsorvente, uma vez que não possui capacidade expressiva de adsorção.

O extrato obtido pela digestão apresentou uma coloração amarelada, associado à presença de óxidos férricos. Os teores dos metais foram analisados por AAS para quantificar sua presença na amostra de carepa. A análise química obtida forneceu uma composição de 99,68% Fe, 0,36% Mn e 0,012% Mg. Os resultados indicam o que a carepa é

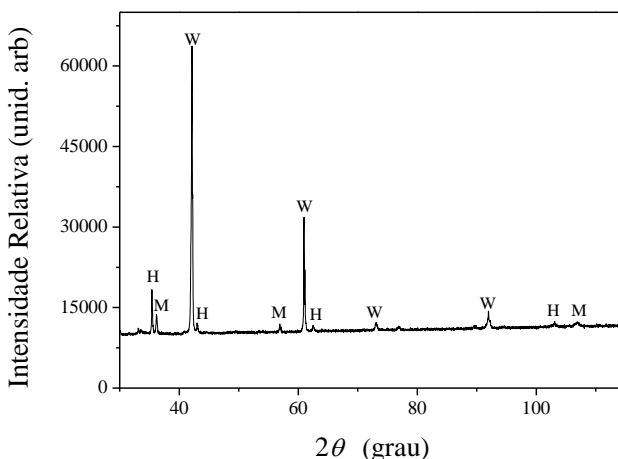
constituída majoritariamente por ferro e seus óxidos, com presença principalmente da magnetita, devido a sua tendência em formar óxidos mistos a partir dos espinélios.

Os resultados obtidos com os ensaios de lixiviação dos metais após 24 horas de contato em condições ácidas e básicas, mostraram que o ferro foi o único metal que lixiviou,  $2,09 \text{ mg g}^{-1}$  em pH ácido.

Os demais metais analisados estiveram abaixo do limite de detecção analítico, tanto em meio ácido quanto em meio alcalino. Dessa forma, essa análise indica que a aplicação deste resíduo não representa limitações no tratamento de efluente, no que diz respeito à dissolução de metais na fração líquida, já que todos os metais analisados mostraram lixiviações inferiores aos limites estabelecidos na legislação brasileira, conforme a Resolução CONAMA 357/2005, para o lançamento de efluentes.

Na análise de DRX, obteve-se um difratograma com as estruturas cristalinas características da carepa, apresentadas na Figura 13. São identificadas pelos três tipos de óxido: wustita (W) –  $\text{FeO}$ , hematita (H) –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e magnetita (M) –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , havendo predominância de wustita. Estes resultados são semelhantes aos encontrados por Fraga (2010), Fraga e colaboradores (2014) e Furmanski e colaboradores (2015) para a carepa.

Figura 13 – Difratograma da amostra de carepa. Compostos em destaque: W – wustita, H – hematita e M – magnetita



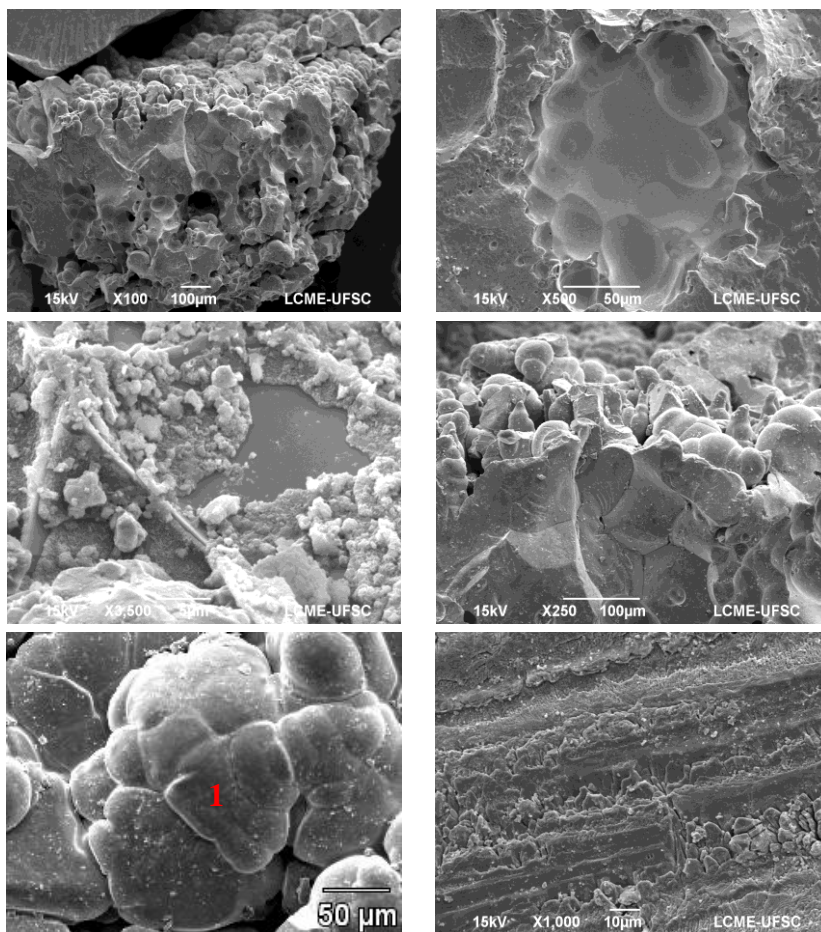
Fonte: Autora (2017).



Além dessas fases, a carepa apresenta outros compostos em sua estrutura, que estão em menor quantidade e/ou que possuem parâmetros de rede muito próximos aos dos óxidos de ferro (FRAGA, 2010; FURMANSKI et al., 2015), dificultando sua identificação pela DRX.

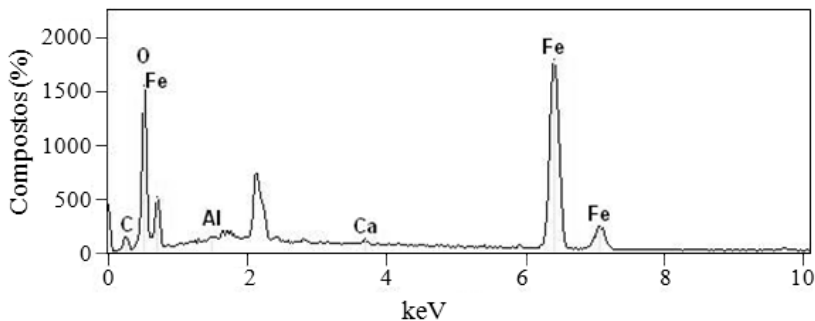
Para caracterizar micro estruturalmente a carepa, a sua morfologia foi analisada por MEV (Figura 14). A partir da região 1, indicada na Figura 14, foi realizada a análise de EDS (Figura 15).

Figura 14 – Micrografia da amostra de carepa



Fonte: Autora (2017).

Figura 15 - Resultado análise EDS para a região 1



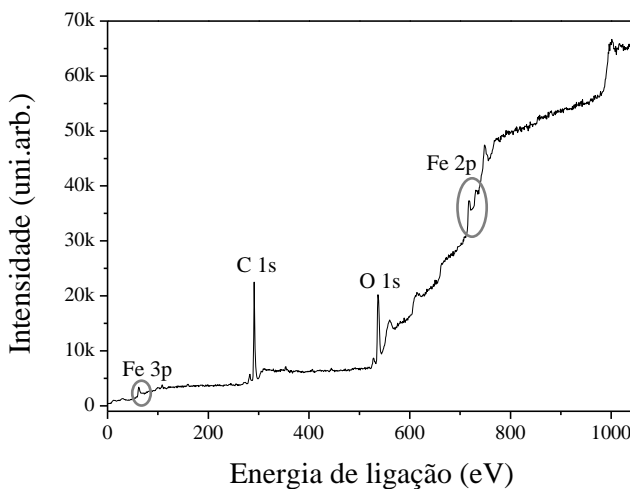
Fonte: Autora (2017).

Através das micrografias é possível observar uma irregularidade no tamanho das partículas que indicam uma complexidade microestrutural. Observam-se também regiões que apresentam diferentes tonalidades que estão relacionadas, principalmente, as diferenças de compostos e suas densidades existentes na amostra.

Os elementos preponderantes nas análises via EDS foram o ferro e o oxigênio, o que confirma a indicação de intensa presença de óxidos de ferro. Estes resultados são coerentes com os dados de composição química que indicaram a wustita como fase majoritária na carepa.

Adicionalmente, um espectro de fotoemissão de *survey* (XPS) foi realizado para confirmar a composição química da carepa. A Figura 16 apresentada o *survey* obtido.

Figura 16 - Survey obtido via XPS



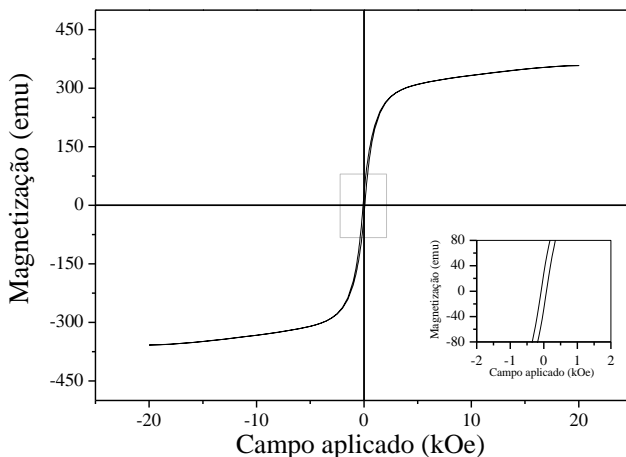
Fonte: Autora (2017).

Todos os picos expostos no espectro são representativos dos compostos presentes na carepa. No entanto, há um pico situado em aproximadamente 300 eV (atribuído ao nível de C 1s) que, provavelmente, está relacionado à fita de carbono utilizada para fixar a amostra dentro da câmara, pois não há nenhuma variação aparente nas demais estruturas que indique uma ligação com o carbono (MOSSANEK, 2010).

Os picos de intensidade nos valores de energia próximos a 530 e 715 eV remetem às configurações de O 1s e Fe 2p, respectivamente. A intensidade do pico do oxigênio revela que há camadas oxidadas na superfície da carepa e a posição do pico do ferro evidencia uma composição química formada apenas por ferro metálico (GONÇALVES, 2010). Dessa forma, confirma-se que a carepa é composta basicamente de óxidos de ferro.

A magnetização espontânea foi realizada para observar o comportamento do material quando aplicado um campo magnético, visando separá-lo mais facilmente do meio reacional. Obteve-se uma curva de dependência da magnetização com o campo magnético aplicado, apresentada na Figura 17 e, alguns parâmetros magnéticos, listados na Tabela 11.

Figura 17 - Curva de magnetização da carepa



Fonte: Autora (2017).

Tabela 11 - Valores dos parâmetros magnéticos

Parâmetros	Valores	Unidades
Campo coercitivo (Hc)	14,62	Oe
Magnetização remanente (Mr)	$9,36 \cdot 10^{-3}$	emu
Magnetização de saturação (Ms)	357,38	emu
Área da curva	699,69	emu x kOe

Fonte: Autora (2017).

No ciclo histerético (Figura 17), observa-se uma não linearidade de resposta da magnetização com o campo aplicado. Este comportamento é característico de amostras ferromagnéticas (AMORIM, 2015). Tal comportamento advém do desemparelhamento de spins na amostra que possuem a tendência de se direcionarem no sentido do campo magnético.

Além disso, pela curva apresentar áreas estreitas de histerese com baixos valores de coercitividade e por alcançar a magnetização espontânea com pequenos valores de campo aplicado (facilmente magnetizando e desmagnetizando), é possível ainda classificar a carepa como *soft magnets* (materiais magnéticos ‘moles’) segundo Amorim (2015).

Conhecidas e confirmadas as principais propriedades do resíduo, as reações de Fenton heterogêneo e de oxirredução foram realizadas para avaliar o desempenho da carepa no tratamento de efluentes têxteis e na redução de Cr (VI).

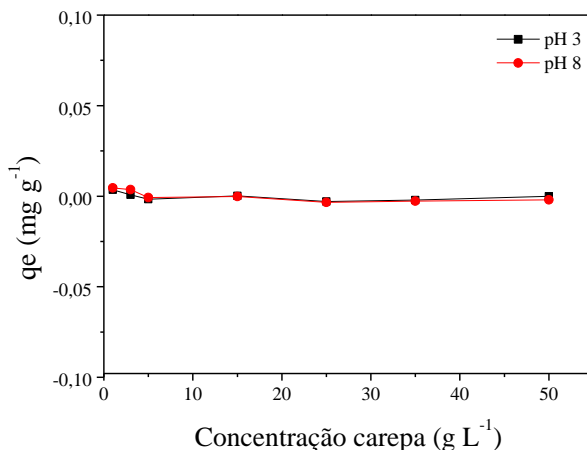
## 5.2. ENSAIOS DE OXIDAÇÃO

### 5.2.1. Corante RR 120

#### 5.2.1.1. Ensaio de adsorção

Tratando-se de uma reação em fase heterogênea, podem existir fenômenos de adsorção além da catálise, tornando o processo de Fenton heterogêneo mais complexo (QUEIRÓS, 2014). Por existir a possibilidade de compostos orgânicos serem adsorvidos na superfície do material, um ensaio de adsorção da solução de corante RR 120 na carepa foi realizado. Diferentes concentrações de material foram utilizadas em condições ácidas (pH 3) e em condições básicas (pH 8) (Figura 18).

Figura 18 – Adsorção do corante RR 120 em pH 3 e pH 8



Fonte: Autora (2017).

A partir dos resultados observados, pode-se afirmar que a adsorção do corante RR 120 na carepa foi praticamente desprezível mesmo para altas dosagens do material. Como a adsorção é uma operação de transferência de massa, quanto maior for a superfície do

material mais favorável será a adsorção (NASCIMENTO et al., 2014). Assim, como a área superficial da carepa é muito pequena, conforme descrito na caracterização do material, a baixa capacidade adsorptiva já era esperada.

### 5.2.1.2. Efeito do pH

Foi realizado um teste preliminar, visando a determinação de pH ótimo para remoção da cor por reação de Fenton heterogêneo. Duas condições distintas de pH foram analisadas, reação em meio ácido (pH 3) e em pH da solução (pH 8) para avaliar a reação sem eventual ajuste de pH.

A concentração utilizada de  $H_2O_2$  foi de 15 mM e a concentração da carepa foi variada (1 a 50  $g L^{-1}$ ). As soluções estiveram em contato durante 120 minutos, à 25 °C e agitação de  $200 \pm 2$  rpm.

A Tabela 12 apresenta a remoção de cor em pH 3 e 8 para as diferentes dosagens de carepa. Indiferente do pH, a medida que aumenta a concentração da carepa, a eficiência de descolorização da solução de RR 120 é melhorada, uma vez que a quantidade de ferro disponível para a reação de Fenton ocorrer é maior.

Tabela 12 – Influência do pH na remoção da cor do corante RR 120 após 120 minutos de reação

Concentração carepa ( $g L^{-1}$ )	Remoção (%)	Remoção (%)
	pH 3	pH 8
1	44,21	2,39
5	64,19	4,26
15	77,15	5,12
35	88,50	6,33
50	93,91	7,56

Fonte: Autora (2017).

Adicionalmente, pode-se observar que as reações em condições ácidas são significativamente mais eficientes do que em pH básico, visto que o ferro é lixiviado em maior quantidade nessa condição, conforme já observado nos ensaios de lixiviação de metais.

Walling (1975) demonstra em sua pesquisa que a decomposição química do peróxido de hidrogênio na presença de íons  $H^+$  (meio ácido)

gera uma elevada produção de radicais hidroxilas. Em valores de pH alcalinos, a rápida decomposição do peróxido de hidrogênio, e a precipitação do  $\text{Fe}^{3+}$  por consequência da incapacidade de regeneração à  $\text{Fe}^{2+}$ , comprometem a eficácia do processo, inviabilizando-o.

Por conta dos resultados aqui apresentados e dos fundamentos teóricos relacionados, todos os testes subsequentes foram realizados mantendo-se o valor de pH igual a 3.

### 5.2.1.3. Influência da concentração da carepa

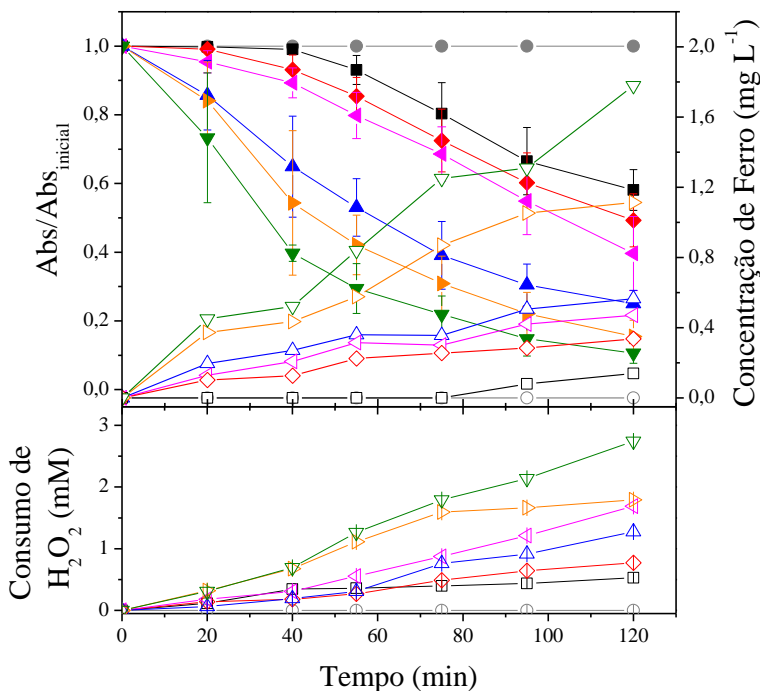
Em uma reação de Fenton, o ferro atua como catalisador ativando as moléculas de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , gerando os radicais hidroxilas que vão atacar a matéria orgânica a ser degradada. Assim, a quantidade de íons ferrosos para a solução é fundamental para o desempenho da reação (QUEIRÓS, 2014).

Dessa forma, para observar a influência da concentração de carepa na reação de descoloração do RR 120 e otimiza-la, foram realizados ensaios cinéticos de descoloração variando a concentração de carepa (0 a  $50 \text{ g L}^{-1}$ ). A Figura 19 apresenta os resultados encontrados para a remoção da cor, concentração de ferro lixiviado para a solução e o consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Corroborando com os ensaios anteriores, a concentração do catalisador tem efeitos diretos na degradação da cor, onde remoções mais altas foram obtidas em concentrações mais altas.

Quanto aos perfis de concentração de peróxido de hidrogênio, observa-se que na ausência do catalisador o seu consumo é desprezível e que mesmo nas condições onde houve um maior consumo ( $50 \text{ g L}^{-1}$ ), este foi limitado a no máximo 20% do volume total inicial da reação. Além disso, verifica-se que com o incremento da dosagem do catalisador ocorre um leve aumento no consumo de peróxido, associado a maior presença de ferro para reação (HE et al., 2015) e que, por consequência, ocasiona em um aumento na remoção da cor. Conclusões similares foram relatadas por Urmi, Kurny e Gulshan (2015).

Figura 19 - Influência da concentração de carepa na reação de Fenton heterogêneo. Condições operacionais: 0 a 50 g L<sup>-1</sup> de carepa, 15 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, solução de 35 mg L<sup>-1</sup> do corante RR 120 a pH 3, 120 minutos, 25°C e 200 ± 2 rpm. Símbolos sólidos – Abs/Abs<sub>inicial</sub>. Símbolos abertos – Ferro. Símbolos cruzados – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. ● ○ ◐ – 0 g L<sup>-1</sup>; ■ □ ◑ – 1 g L<sup>-1</sup>; ◆ ◇ ◒ – 5 g L<sup>-1</sup>; ▲ △ ◓ – 10 g L<sup>-1</sup>; ▼ ▽ ◔ – 15 g L<sup>-1</sup>; ◆ ◇ ◒ – 30 g L<sup>-1</sup>; ▼ ▽ ◔ – 50 g L<sup>-1</sup>



Fonte: Autora (2017).

A concentração de ferro lixiviado para a solução durante as reações foi crescente com o incremento da concentração de carepa. Com a maior concentração analisada (50 g L<sup>-1</sup>), houve lixiviação de até 1,8 mg Fe L<sup>-1</sup> no fim de 120 minutos e remoção de 90% da cor. Dessa forma, pode-se afirmar que a melhora remoção da cor está diretamente relacionada à concentração de carepa utilizada, uma vez que esta é responsável pela quantidade de ferro para reação.

Todavia, nas condições experimentais praticadas, os valores de ferro total liberados na solução encontram-se dentro do limite imposto pela resolução CONAMA 357 para descartes em corpos d'água (15 mg L<sup>-1</sup>) (CONAMA, 2005).



#### 5.2.1.4. Efeito da concentração inicial de peróxido de hidrogênio

Segundo relatado por He et al. (2015), o excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  é prejudicial para a reação de Fenton, pois os radicais hidroxilas formados começam a reagir com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  formando os radicais hidroperoxilas ( $\text{HO}_2^\bullet$ ), que possuem potencial de oxidação menor e/ou podem reagir como  $\text{Fe}^{3+}$  complexando-o e interceptando a reação.

Portanto, a concentração ótima de peróxido de hidrogênio deve ser otimizada para reduzir os custos do processo e maximizar a degradação da cor na reação de Fenton heterogêneo. Assim, a variação da dosagem inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi investigada entre 0 a 15 mM usando 15 g  $\text{L}^{-1}$  de carepa, pH 3 a 25°C e  $200 \pm 2$  rpm, durante 120 minutos.

A Figura 20 apresenta os perfis de remoção da cor, a concentração de ferro lixiviado e o consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para cada concentração inicial analisada.

A remoção da cor aumentou significativamente à medida que a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi incrementada até a dosagem de 0,5 mM, enquanto que nas doses superiores ocorreu uma perda expressiva de eficiência na descoloração. Considerando a afirmação de He e colaboradores (2015), tal comportamento sugere um excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  após essa concentração.

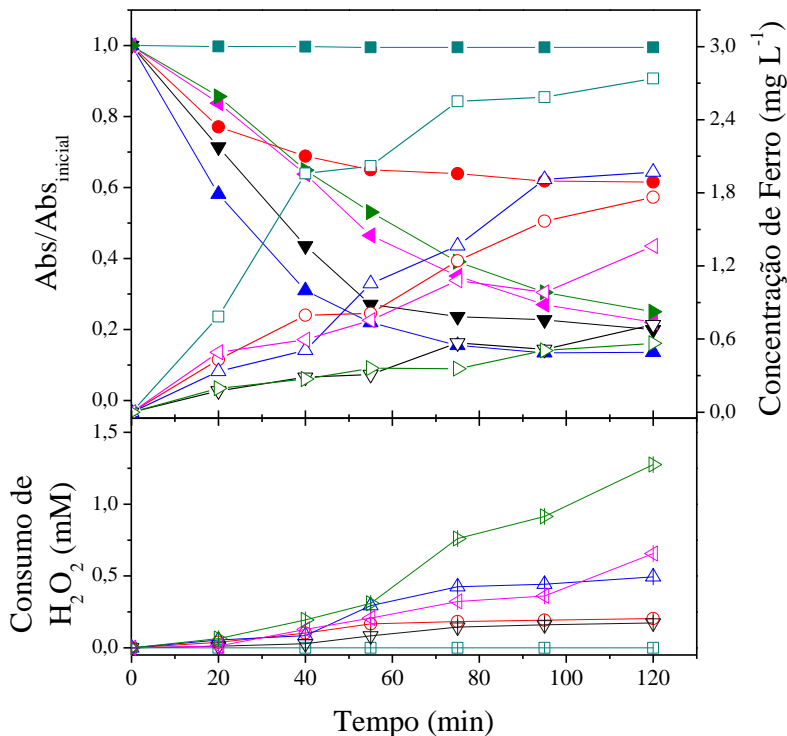
Como os dados de descoloração revelam um decaimento exponencial das medidas de absorbância em função do tempo de peroxidação, um modelo cinético de pseudo-primeira ordem descreve esse comportamento. As constantes cinéticas obtidas são apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13 – Constantes cinéticas para descoloração segundo modelo pseudo-primeira ordem. Condições operacionais: 15 g  $\text{L}^{-1}$  de carepa, 0 a 15 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pH 3, 25°C,  $200 \pm 2$  rpm, 120 minutos

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mM)	k ( $\text{min}^{-1}$ )	Desvio padrão	R <sup>2</sup>	Soma dos quadrados dos resíduos	S <sup>2</sup> R
0,0	5,8362E <sup>-05</sup>	8,0E <sup>-06</sup>	0,449	1,3E <sup>-05</sup>	2,1E <sup>-06</sup>
0,2	0,0057	0,0008	0,592	0,047	0,0078
0,5	0,0261	0,0018	0,978	0,014	0,0023
1,0	0,0187	0,0015	0,961	0,022	0,0036
4,0	0,0129	0,0006	0,985	0,008	0,0014
15,0	0,0116	0,0005	0,987	0,006	0,0010

Fonte: Autora (2017).

Figura 20 - Efeito da concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na remoção de cor do corante RR 120. Condições operacionais:  $15 \text{ g L}^{-1}$  de carepa, 0 a  $15 \text{ mM}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pH 3,  $25^\circ\text{C}$ ,  $200 \pm 2 \text{ rpm}$ , 120 minutos. Símbolos sólidos –  $\text{Abs}/\text{Abs}_{\text{inicial}}$ . Símbolos abertos – Ferro. Símbolos cruzados –  $\text{H}_2\text{O}_2$ . ■ □ ▢ – 0,0 mM; ● ○ ⊕ – 0,2 mM; ▲ △ ▴ – 0,5 mM; ▼ ▽ ▿ – 1,0 mM; ◆ ◇ ◆ – 4,0 mM; ▼ ▽ ▿ – 15,0 mM



Fonte: Autora (2017).

Já para o consumo de peróxido, as constantes cinéticas foram obtidas utilizando-se um modelo linear e a Tabela 14 apresenta seus valores.

Tabela 14 - Constantes cinéticas para consumo de peróxido de hidrogênio segundo modelo linear. Condições operacionais: 15 g L<sup>-1</sup> de carepa, 0 a 15 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH 3, 25°C, 200 ± 2 rpm, 120 minutos

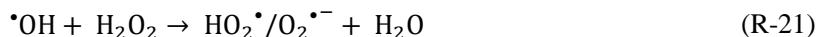
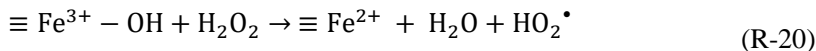
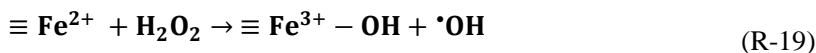
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mM)	k (min <sup>-1</sup> )	Desvio padrão	R <sup>2</sup>	Soma dos quadrados dos resíduos	S <sup>2</sup> R
0,0	-	-	-	-	-
0,2	0,0021	0,0002	0,845	0,006	0,0010
0,5	0,0045	0,0003	0,913	0,022	0,0037
1,0	0,0015	0,0001	0,918	0,003	0,0004
4,0	0,0045	0,0004	0,910	0,029	0,0048
15,0	0,0095	0,0008	0,917	0,117	0,0195

Fonte: Autora (2017).

A degradação da cor é mais rápida quanto maior for a velocidade de decomposição do peróxido de hidrogênio para a formação dos radicais livres oxidantes (MACHADO, 2007). De acordo com as constantes cinéticas calculadas, a concentração de 0,5 mM apresentou a maior velocidade de decomposição enquanto que nas concentrações superiores a velocidade decaiu continuamente.

Acompanhando o consumo do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ao longo das reações, verifica-se que nas concentrações acima de 1,0 mM o consumo final não foi superior a 20% da condição inicial da reação, enquanto que para as concentrações inferiores o peróxido foi completamente consumido.

Considerando os fatos acima descritos, a reação pode ocorrer de duas formas - homogênea via lixiviação do ferro para a solução, segundo as reações (R-1) e (R-2), e heterogênea pela reação superficial entre o peróxido adsorvido na superfície do catalisador e o óxido de ferro, segundo as reações (R-19) a (R-21) (HE et al., 2015).

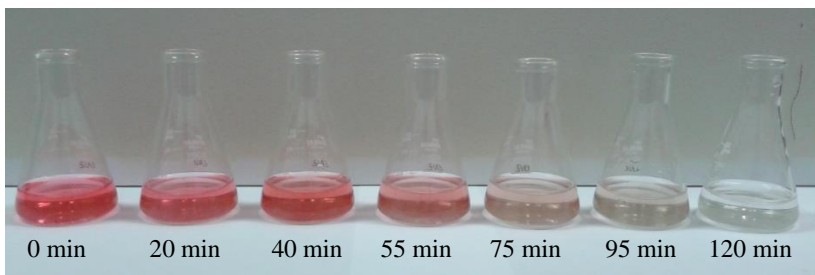


Sabe-se, conforme reportado na caracterização do material, que a carepa é composta basicamente de wustita. Assim o ferro lixiviado para a solução é, em sua grande maioria, íons de Fe<sup>2+</sup>. Segundo Queirós et al.

(2014), com o aumento da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a lixiviação do  $\text{Fe}^{2+}$  é desfavorecida em função da ação oxidante desse composto. O que foi confirmado ao observar-se a diminuição de ferro lixiviado para a reação, conforme aumentou-se a concentração de peróxido de hidrogênio (Figura 20).

Diante dos resultados apresentados, a melhor condição para que a reação Fenton heterogêneo observada ocorreu a pH 3,  $15 \text{ g L}^{-1}$  de carepa e  $0,5 \text{ mM}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Figura 21).

Figura 21 – Cinética de degradação do corante RR 120. Condições operacionais:  $[\text{carepa}] = 15 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,5 \text{ mM}$ , pH 3,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $200 \pm 2 \text{ rpm}$  e 120 minutos de reação



Fonte: Autora (2017).

#### 5.2.1.5. Efeito da temperatura

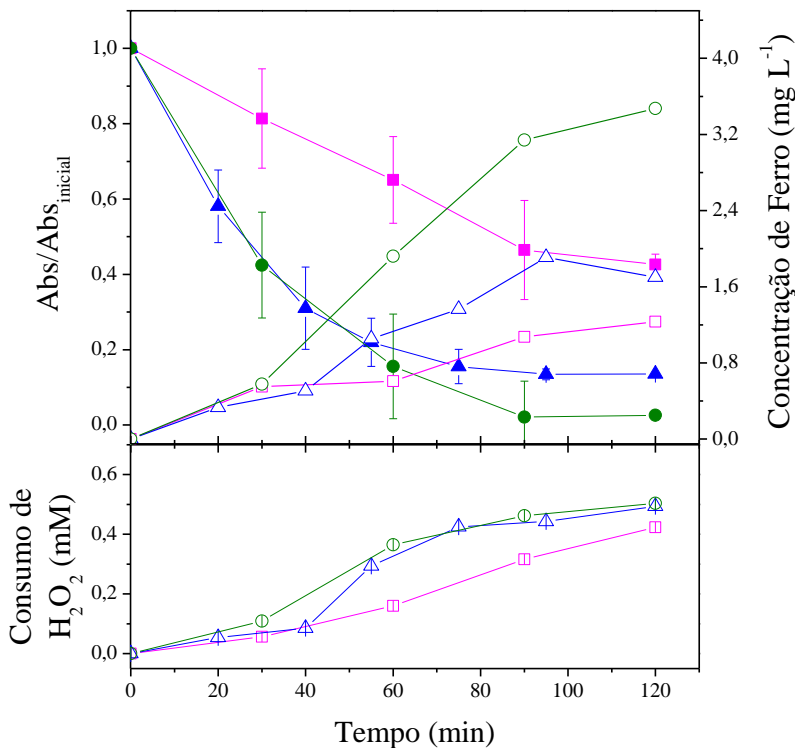
Quanto mais elevada for a temperatura da reação de Fenton, maior será a taxa de remoção da cor, devido ao favorecimento da geração dos radicais hidroxila (RAMIREZ et al., 2007a; QUEIRÓS, 2014).

Com isso, a influência da temperatura na reação de Fenton heterogêneo foi investigada na faixa de  $15$  a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os perfis cinéticos de descoloração obtidos são apresentados na Figura 22. Adicionalmente, pode-se acompanhar o comportamento do ferro lixiviado e o consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ao longo das reações.

Os resultados mostram um aumento na taxa de remoção da cor em função do aumento da temperatura. A temperatura de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  expressou um acréscimo de 12% em relação à remoção obtida a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  e de 70% a obtida a  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ . Em relação ao consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , as reações apresentaram consumos muito semelhantes, com exceção da menor temperatura em que restaram 20% do oxidante no fim da reação,

associada à baixa velocidade de decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  nessa condição (MONTEAGUDO et al., 2012).

Figura 22 – Efeito da temperatura na remoção da cor do corante RR 120. Condições operacionais:  $15 \text{ g L}^{-1}$  de carepa,  $0,5 \text{ mM}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pH 3, 15 a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $200 \pm 2 \text{ rpm}$ , 120 minutos. Símbolos sólidos –  $\text{Abs}/\text{Abs}_{\text{inicial}}$ . Símbolos abertos – Ferro. Símbolos cruzados –  $\text{H}_2\text{O}_2$ . ■ □ -  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ ; ▲ △ -  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; ● ○ -  $40 \text{ }^\circ\text{C}$



Fonte: Autora (2017).

Embora se tenham obtidos valores de remoção maiores para a temperatura mais elevada, os valores atingidos a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  para a remoção da cor e ferro lixiviado podem ser considerados satisfatórios, logo esta temperatura de trabalho foi escolhida.

#### 5.2.1.6. Influência do processo homogêneo

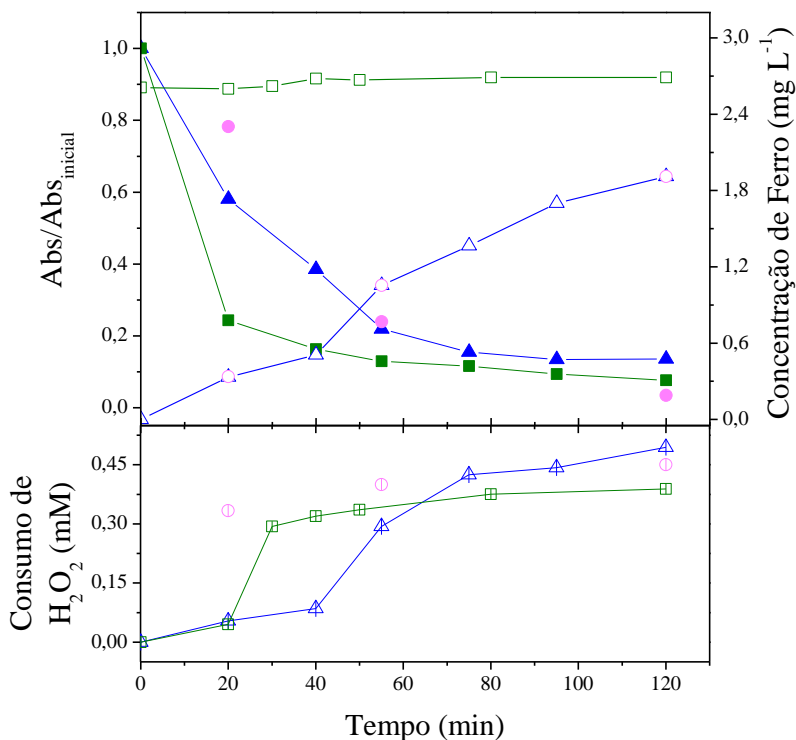
Mesmo em baixas concentrações de ferro lixiviado para a solução, as reações de Fenton em fase homogênea não podem ser desprezadas (MACHADO, 2007; AMORIM, 2010; ARAUJO et al., 2011; QUEIRÓS et al., 2014). Sendo assim, a importância dessa reação no desempenho do processo também foi avaliada.

No primeiro momento, o catalisador foi colocado em contato com a solução de corante durante 120 minutos para que o processo de lixiviação ocorresse. Decorrido o referido tempo, o catalisador foi removido do contato com a solução de corante e em seguida, adicionou-se o  $H_2O_2$ , dando início a reação de Fenton em fase homogênea, devido à presença do ferro lixiviado. Um segundo ensaio foi realizado adicionando  $FeSO_4$  na concentração igual a do ferro lixiviado em tempos pontuais da reação heterogênea realizada inicialmente. A Figura 23 apresenta os resultados obtidos para as três reações realizadas em relação à remoção da cor, ferro lixiviado e consumo de  $H_2O_2$ .

Observa-se que a reação com o ferro lixiviado da carepa apresentou velocidade inicial de reação maior do que as demais. Além disso, o percentual de remoção foi ligeiramente maior quando comparado à reação na presença da carepa, 92% *versus* 87%. Considerando que o ferro presente na carepa vai se lixiviando lentamente ao longo da reação, o comportamento para a reação com o ferro lixiviado da carepa é resultado da maior presença de ferro em solução desde o início da reação, diferentemente da reação com a carepa presente, onde a concentração de ferro em solução vai aumentando com o tempo.

Algumas pesquisas recentes avaliaram a influência do processo homogêneo utilizando a concentração de ferro final como a concentração de ferro total do sistema (ARAUJO et al., 2011; BLANCO et al., 2014; MUNOZ et al., 2015). Mas, os resultados obtidos não correspondem aos casos reais, pois como foi observado nas cinéticas das reações, a lixiviação do ferro é um processo lento, à medida que a reação prossegue os íons de ferro vão sendo lixiviados, aumentando cada vez mais sua concentração na solução. Por isso, nessa pesquisa avaliou-se a contribuição do sistema homogêneo de acordo com a quantidade de ferro lixiviado em diferentes tempos da reação heterogênea.

Figura 23 – Influência da reação homogênea de Fenton na remoção da cor da solução de corante RR 120. Condições operacionais: carepa ou  $\text{FeSO}_4$ , 0,5 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pH 3, 25 °C,  $200 \pm 2$  rpm, 120 minutos. Símbolos sólidos –  $\text{Abs}/\text{Abs}_{\text{inicial}}$ . Símbolos abertos – Ferro. Símbolos cruzados –  $\text{H}_2\text{O}_2$ . ▲▲▲ – reação com carepa como fonte de ferro; ■□□ - reação com ferro lixiviado da carepa; ●○○ - reação com  $\text{FeSO}_4$



Fonte: Autora (2017).

Quando se utilizou a concentração de ferro em solução para cada tempo da reação, através da adição de  $\text{FeSO}_4$ , foi observado que em um primeiro momento, a reação homogênea apresentou valores inferiores de remoção de cor, tornando-se igualmente eficiente a reação de Fenton na presença de carepa somente após 55 minutos de reação.

Esses resultados demonstraram que a reação heterogênea é importante na remoção da cor, principalmente na etapa inicial da reação (até 55 minutos). À medida que a concentração de ferro vai aumentando

na solução essa contribuição vai diminuindo e a fase homogênea, aparentemente, prevalece (LV et al., 2015; WANG; BAI, 2017).

#### 5.2.1.7. Estabilidade da carepa

Durante as reações heterogêneas, a estabilidade e a possibilidade de reuso dos catalisadores são fatores importantes para o processo, em termos econômicos. Diversos autores associam a perda de atividade do catalisador a vários fatores como ao envenenamento por compostos presentes ou formados durante a reação, a redução da área superficial específica, entre outros (SOON; HAMEED, 2011; XU; WANG, 2012). Mas, no processo Fenton, o principal fenômeno responsável pela desativação do catalisador é a lixiviação do ferro para a solução (MACHADO, 2007; RAMIREZ et al., 2007b).

Assim, para avaliar o potencial de reutilização do resíduo, diversas reações consecutivas foram realizadas observando-se a cinética de remoção de cor da solução de corante RR 120, que estão apresentadas na Figura 24. Adicionalmente, a concentração de ferro lixiviado e o consumo de  $H_2O_2$  podem ser acompanhados nessa figura.

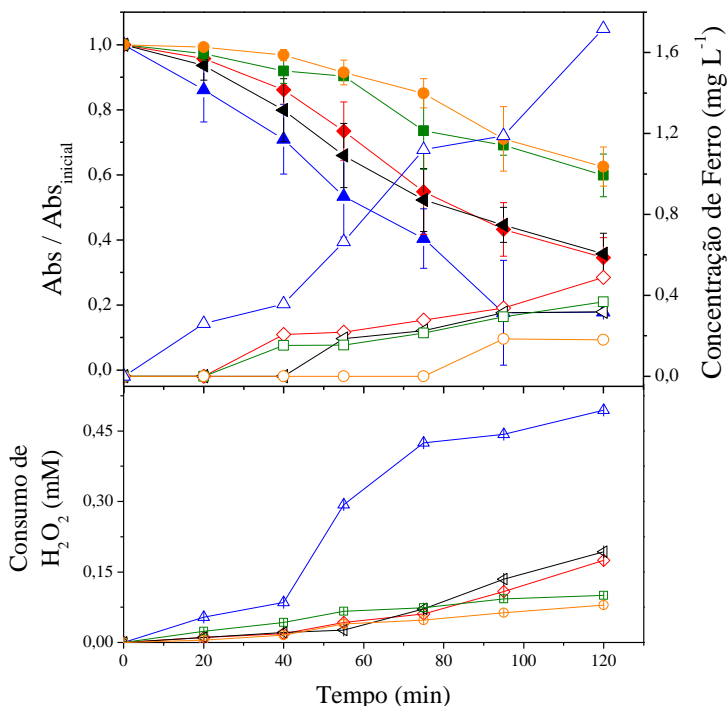
A eficiência na remoção da cor é reduzida quando a carepa é reutilizada, contudo, mesmo após 10 ciclos de tratamento observaram-se valores significativos na remoção de cor (38%). Essa redução da eficiência está associada a menor lixiviação do ferro para a solução após o primeiro ciclo de tratamento. Verifica-se que ao final do primeiro ciclo, cerca de  $1,7 \text{ mg L}^{-1}$  de ferro foi lixiviado para a solução e, ao longo das consecutivas repetições, essa concentração foi diminuindo até  $0,18 \text{ mg L}^{-1}$  no último ciclo.

Constata-se que o consumo de  $H_2O_2$  também foi menor com o passar dos ciclos, o que pode estar relacionado à diminuição do ferro em solução.

Estes resultados obtidos demonstram que o catalisador é estável quando aplicado por até 10 reações sucessivas, mas sua eficiência em cada reação é comprometida devido à lixiviação do ferro para a solução. No entanto, se aplicado em processos contínuos pode-se aprimorar a sua estabilidade. Sendo assim, o processo contínuo utilizando uma coluna de leito fixo foi avaliado nessa pesquisa para a remoção da cor de uma solução de corante RR 120 e de um efluente real.



Figura 24 – Estabilidade da carepa na degradação do corante RR 120. Condições operacionais: 15 g L<sup>-1</sup> de carepa, 0,5 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH 3, 25°C, 200 ± 2 rpm, 120 minutos. Símbolos sólidos – Abs/Abs<sub>inicial</sub>. Símbolos abertos – Ferro. Símbolos cruzados – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. ▲ ▲ ▲ – 1° ciclo; ◆ ◆ ◆ – 3° ciclo; ▼ ▼ ▼ – 5° ciclo; ■ ■ ■ – 8° ciclo; ○ ○ ○ – 10° ciclo



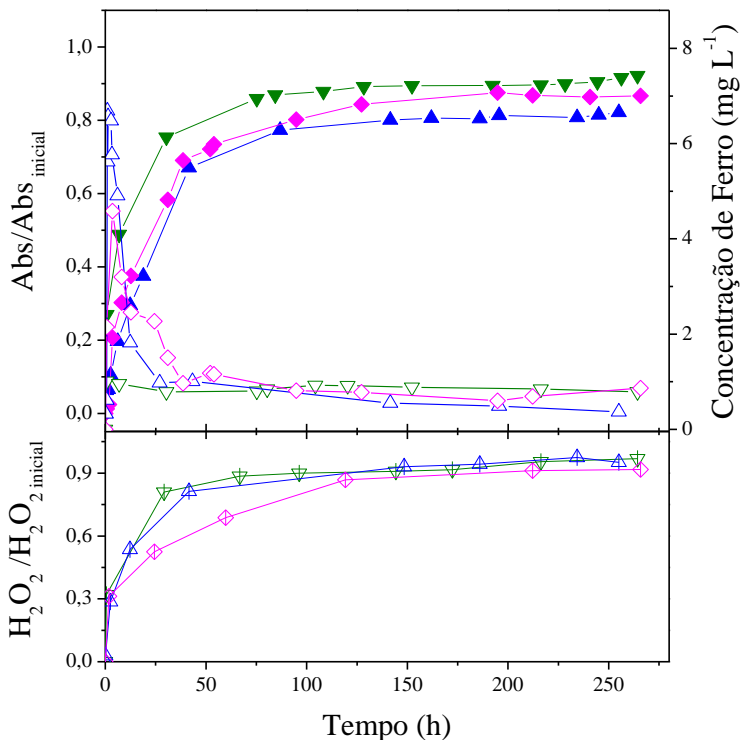
Fonte: Autora (2017).

### 5.2.2. Ensaios de oxidação do corante RR 120 em coluna de leito fixo

Após observar o desempenho do catalisador no processo heterogêneo utilizando reatores em batelada, avaliou-se também o seu uso em fluxo contínuo, em uma coluna de leito fixo. Verificou-se o comportamento da remoção da cor na solução de corante RR 120 (35 mg L<sup>-1</sup>) variando a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,2; 0,5 e 1,0 mM) com uma vazão de 1,0 mL min<sup>-1</sup> (t<sub>R</sub> = 10 min).

A Figura 25 reporta os resultados obtidos para a degradação da cor, o consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  durante as reações e a concentração de ferro lixiviada.

Figura 25 – Diferentes dosagens de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na degradação de corante em coluna de leito fixo. Condições experimentais: vazão de  $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ , solução de  $35 \text{ mg L}^{-1}$  de corante RR 120, pH 3, 265 horas. Símbolos sólidos –  $\text{Abs}/\text{Abs}_{\text{inicial}}$ . Símbolos abertos – Ferro. Símbolos cruzados –  $\text{H}_2\text{O}_2$ .  $\blacktriangledown$   $\triangledown$   $\nabla$  – 0,2 mM;  $\blacktriangle$   $\triangle$   $\triangleleft$  – 0,5 mM;  $\blacklozenge$   $\lozenge$   $\diamond$  – 1,0 mM



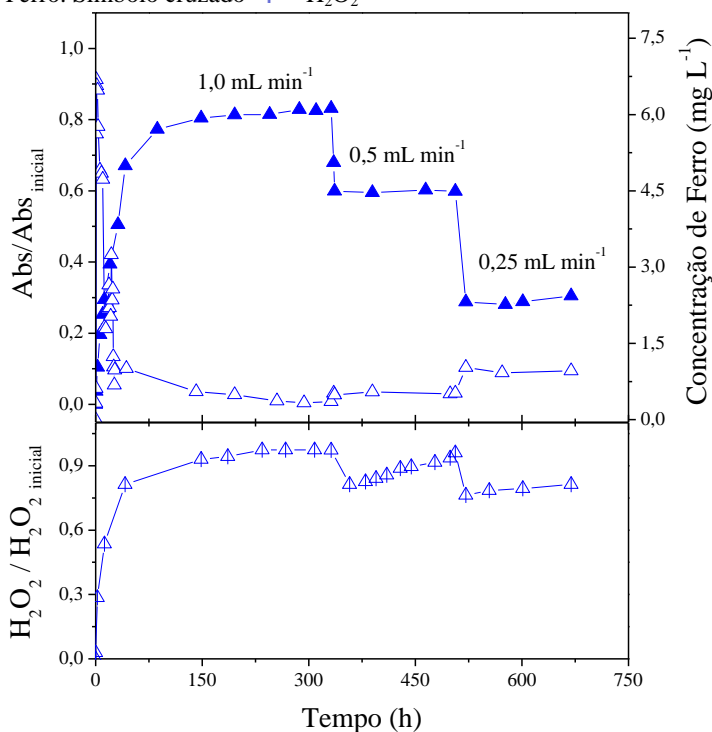
Fonte: Autora (2017).

O aumento da concentração de peróxido de hidrogênio de 0,2 mM para 0,5 mM resultou em um aumento da capacidade do sistema de reduzir a coloração da solução. Contudo, quando a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  aumentou para 1,0 mM, observou-se uma piora nas condições de descoloração. Como não houve alteração expressiva na lixiviação do ferro para as diferentes dosagens utilizadas, credita-se a baixa eficiência da reação ao excesso de peróxido de hidrogênio, favorecendo a reação

(R-6), formando os radicais hidroperoxilas ( $\text{HO}_2^\bullet$ ) (HE et al., 2015). Diante desses resultados, a melhor concentração inicial de peróxido de hidrogênio foi de 0,5 mM.

Na sequência, com a melhor concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  definida, um novo ensaio foi realizado para avaliar a influência da vazão na remoção da cor. Manteve-se a coluna de leito fixo operando com vazão de  $1,0 \text{ mL min}^{-1}$  por 335 horas. Após esse período, diminuiu-se a vazão pela metade ( $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ ) e manteve-se assim por 165 horas e, em seguida, diminuiu-se novamente a vazão ( $0,25 \text{ mL min}^{-1}$ ) por 165 horas. A Figura 26 apresenta os resultados para a remoção de cor, a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e a concentração de ferro lixiviado para a solução.

Figura 26 – Variação da vazão de alimentação na coluna de leito fixo. Condições operacionais: 0,5 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , solução de  $35 \text{ mg L}^{-1}$  de corante RR 120, pH 3,  $25^\circ\text{C}$ , 675 horas. Símbolo sólido  $\blacktriangle$  –  $\text{Abs}/\text{Abs}_{\text{inicial}}$ . Símbolo aberto  $\triangle$  – Ferro. Símbolo cruzado  $\triangle$  –  $\text{H}_2\text{O}_2$



Fonte: Autora (2017).

Com o aumento do tempo de residência, aumenta-se a remoção de cor da solução de corante. Quando a vazão foi igual a  $1,0 \text{ mL min}^{-1}$  ( $t_R=10 \text{ min}$ ) obteve-se 20% de redução da cor, com  $0,25 \text{ mL min}^{-1}$  ( $t_R=40 \text{ min}$ ) foi observado uma redução de 70% no fim de 650 horas de reação. É importante destacar que quando a vazão foi reduzida, o consumo de peróxido de hidrogênio também foi menor, em média 20%. Por outro lado, o ferro dissolvido em solução foi maior quando a vazão de alimentação foi menor, uma vez que houve maior tempo de contato da carepa com a solução, o que permitiu uma maior lixiviação.

### 5.2.3. Ensaios de oxidação do efluente real em coluna de leito fixo

O efluente têxtil real (ETR) utilizado neste trabalho é proveniente do tingimento de fibras sintéticas e de algodão e foi coletado após o tratamento biológico da estação de tratamento de águas residuárias de uma fábrica têxtil localizada no estado de Santa Catarina. A Tabela 15 apresenta a caracterização físico-química desse efluente.

Tabela 15 – Características físico-químicas do efluente têxtil real

Parâmetros	Unidade	Valores
pH	Sorënsen scale	7,7
Condutividade	$\text{mS cm}^{-1}$	2,1
Alcalinidade	$\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$	83,1
DQO	$\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$	91,3
DBO <sub>5</sub>	$\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$	17,5
Razão DBO <sub>5</sub> /DQO	-	0,2
COT	$\text{mg C L}^{-1}$	18,2
Cor (Escala Pt-Co)	$\text{mg Pt-Co L}^{-1}$	140
Cloreto	$\text{mg Cl}^- \text{ L}^{-1}$	593,3
Sulfato	$\text{mg SO}_4^{2-} \text{ L}^{-1}$	28,5
Nitrogênio dissolvido total	$\text{mg N L}^{-1}$	5,4
Nitrato	$\text{mg N-NO}_3^- \text{ L}^{-1}$	0,6
Nitrito	$\text{mg N-NO}_2^- \text{ L}^{-1}$	<0,02
Amônia	$\text{mg N-NH}_4^+$	<0,02
Fósforo dissolvido total	$\text{mg P L}^{-1}$	1,1
Fosfato	$\text{mg P-PO}_4^{3-}$	1,4
Sólidos suspensos totais	$\text{mg SST L}^{-1}$	0,03
Sólidos suspensos voláteis	$\text{mg SSV L}^{-1}$	0,02

Fonte: Autora (2017).

O efluente em estudo apresenta coloração amarronzada, equivalente a  $140 \text{ mg Pt-Co L}^{-1}$ , com pH próximo a neutralidade e valores de condutividade relativamente baixo. Indica também uma pequena fração de matéria orgânica biodegradável, observada pela razão  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$ , resultado do tratamento biológico que sofreu anteriormente.

A alta concentração dos íons, particularmente de cloretos, pode estar relacionada com as altas doses de cloreto de sódio, e outros reagentes químicos contendo cloro que são adicionadas durante o processo de tingimento têxtil (DEY e ISLAM, 2015).

Considerando a atual legislação, em nível estadual (Lei N° 14.675/2009) e em nível federal (Resolução CONAMA N° 430/2011) para lançamento em corpos de água, o efluente atende as exigências, com exceção da cor. Embora a legislação não estabeleça os valores limites de cor para o lançamento de efluentes, é determinado que os efluentes lançados no corpo receptor não podem modificar sua característica original. Considerando que nos casos dos corpos receptores de Classes 1, 2 e 3, tem-se estabelecido o valor limite máximo de  $75 \text{ mg Pt-Co L}^{-1}$ , tal condição foi utilizada como meta do tratamento aqui proposto.

#### 5.2.3.1. Oxidação de efluente têxtil real em coluna de leito fixo

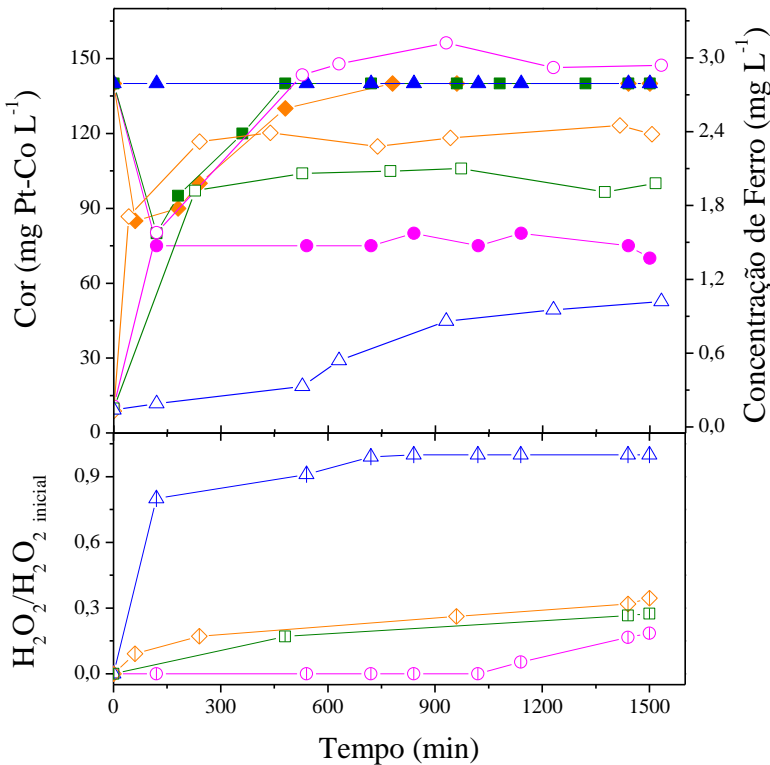
Os parâmetros otimizados na coluna de leito fixo para a remoção de cor da solução de corante RR 120 foram, inicialmente, utilizados na degradação do efluente têxtil real.

Como verificado nas análises anteriores, o peróxido de hidrogênio é um parâmetro fundamental para o desempenho da reação. Se estiver em excesso, prejudica a reação pela formação dos radicais hidroperoxilas, mas, por outro lado, a sua baixa concentração interfere diretamente na quantidade de ferro lixiviado, limitando-o. Portanto, uma condição ótima deve ser encontrada para promover a maior lixiviação de ferro possível, sem interferir negativamente na reação. Para isso, manteve-se a alimentação da coluna de leito fixo com a vazão de  $0,25 \text{ mL min}^{-1}$  e variou-se a concentração do  $\text{H}_2\text{O}_2$  para a descoloração do efluente real.

Foi observado em ensaios preliminares que após 1500 minutos, a reação de descoloração não apresentou alterações de eficiência, indicando que a reação permaneceu estável. Sendo assim, os ensaios subsequentes foram mantidos por tempo igual a 1500 minutos.

A variação na concentração do peróxido de hidrogênio ocorreu no intervalo de 0,5 a 3,0 mM para um efluente real com cor inicial de 140 mg Pt-Co L<sup>-1</sup>. A Figura 27 apresenta os resultados obtidos para a remoção da cor, o consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e a quantidade de ferro lixiviada em cada intervalo de tempo analisado durante a reação.

Figura 27 – Variação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para degradação da cor do ER. Condições operacionais: vazão de 0,25 mL min<sup>-1</sup>, pH 3, 25 °C, 1500 minutos. Símbolos sólidos – Cor. Símbolos abertos – Ferro. Símbolos cruzados – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. ▲ ▲ ▲ – 0,5 mM; ◆ ◆ ◆ – 0,7 mM; ◇ ◇ ◇ – 1,5 mM; ■ ■ ■ – 3,0 mM

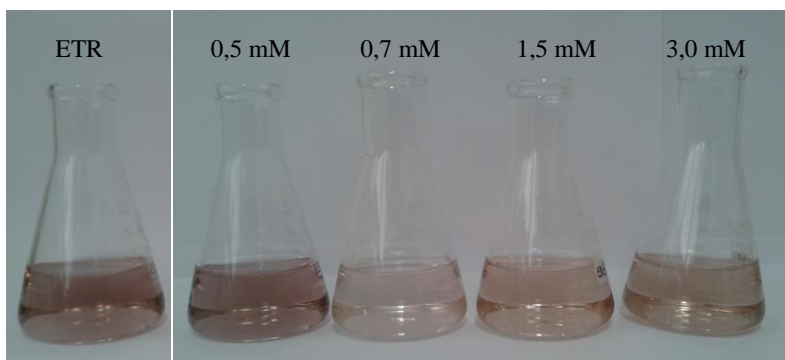


Fonte: Autora (2017).

Verifica-se o desempenho da reação em diferentes concentrações do oxidante. Para a concentração de 0,5 mM não houve redução da cor no intervalo analisado, provavelmente devido à baixa concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para promover a reação.

Alterando a concentração para 0,7 mM houve um aumento na remoção da cor, obtendo-se um efluente tratado com 70 mg Pt-Co L<sup>-1</sup> (50% de redução) que se enquadra na meta de tratamento estabelecida nessa pesquisa. Acima dessa concentração, nota-se que esse oxidante se apresenta em excesso e interfere negativamente no processo, diminuindo a remoção da cor. A Figura 28 apresenta o efluente real antes e depois dos tratamentos nas diferentes concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Figura 28 – Efluente têxtil real antes e depois da reação de Fenton heterogêneo em coluna de leito fixo (24 horas)



Fonte: Autora (2017).

Analisando a lixiviação do ferro para a solução, nota-se que quando o peróxido está escasso ou em excesso, a lixiviação do ferro é menor quando comparada à sua concentração ideal (0,7 mM). Verifica-se experimentalmente a interferência do oxidante na lixiviação do ferro, sendo negativa fora do seu ponto ótimo.

Outro parâmetro analisado foi o carbono orgânico total (COT). Inicialmente o efluente apresentava 18,23 mg COT L<sup>-1</sup>, após o tratamento com 0,7 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o carbono orgânico total presente no efluente foi reduzido para 5,64 mg COT L<sup>-1</sup>, representando 70% de mineralização, enquanto que para as outras concentrações a mineralização não ultrapassou 20%.

### 5.3. UTILIZAÇÃO DA CAREPA NA REDUÇÃO DO Cr (VI)

Dentre outras aplicações, o ferro pode ser utilizado para reduzir compostos transformando-os em espécies menos tóxicas e mais

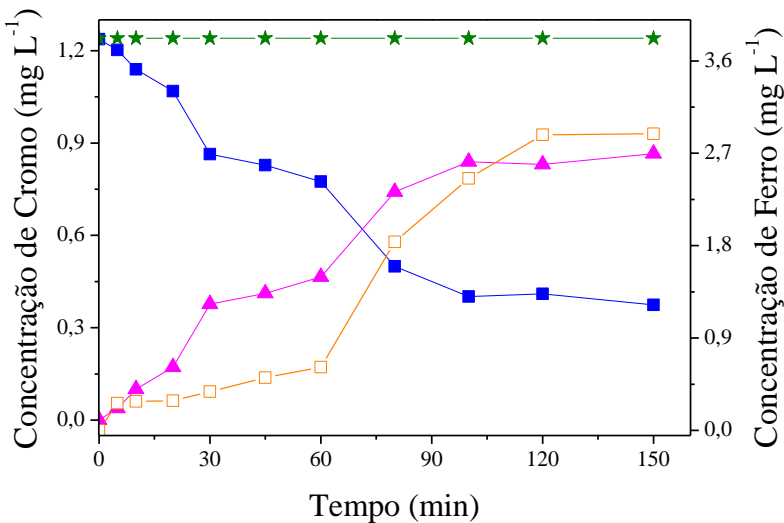
biodegradáveis. Para o caso particular da redução de cromo, nenhuma bibliografia foi encontrada utilizando a carepa como fonte de ferro para a reação de oxirredução.

### 5.3.1. Ensaios de oxirredução em batelada

O cromo é um contaminante em potencial para os solos e águas subterrâneas, sendo necessário removê-lo ou reduzi-lo. Diversos catalisadores a base de ferro têm sido estudados em reações de redução do Cr (VI), altamente tóxico, para Cr (III).

Visando avaliar a eficiência da carepa na redução desse composto, um ensaio em batelada foi realizado. Manteve-se uma concentração de  $20 \text{ g L}^{-1}$  de carepa em uma solução de  $1,2 \text{ mg L}^{-1}$  de cromo hexavalente à pH 3, durante 150 minutos. A Figura 29 apresenta os resultados obtidos para o cromo (total, III e VI) e a lixiviação do ferro na solução.

Figura 29 – Redução de Cr (VI) na presença de carepa. Condições operacionais:  $20 \text{ g L}^{-1}$  de carepa,  $1,2 \text{ mg L}^{-1}$  de Cr (VI), pH 3,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $200 \pm 2 \text{ rpm}$ , 150 minutos. Símbolos sólidos – Cromo. Símbolo aberto – Ferro. ■ - Cr (VI); ▲ - Cr (III); ★ - Cr<sub>Total</sub>; □ – Ferro lixiviado



Fonte: Autora (2017).

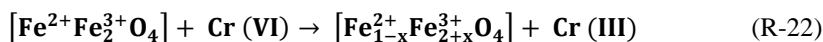
Em análise dos resultados obtidos, à medida que a concentração de Cr (VI) diminui (68% em 95 minutos de reação), a concentração de



Cr (III) aumenta, demonstrando que não há adsorção do metal na carepa. Portanto, de forma a otimizar a apresentação dos resultados, os demais gráficos a serem apresentados nessa pesquisa, representarão somente a concentração de Cr (VI) no decorrer da reação.

Observa-se também que a concentração de ferro em solução aumenta gradativamente com o passar da reação, indicando que a fase homogênea pode influenciar no processo.

Segundo Amorim e colaboradores (2012), a elevada capacidade de redução está certamente relacionada a redução do Cr (IV) pela presença de  $\text{Fe}^{2+}$ , segundo a reação (R-18), já apresentada, e a transferência de elétrons da estrutura do espinélio, segundo a reação (R-22).



Em 150 minutos de reação, 70% da concentração inicial de Cr (VI) foi reduzida à Cr (III). Segundo a literatura, para que essa redução seja completa e em menor tempo, pode-se empregar um ácido orgânico para promover a reação de redução do Cr (VI) na presença de  $\text{Fe}^{2+}$  (HORI; SHOZUGAWA; MATSUO, 2015; KANTAR; BULBUL, 2016; MARINHO et al., 2016), como sugerido na Figura 8.

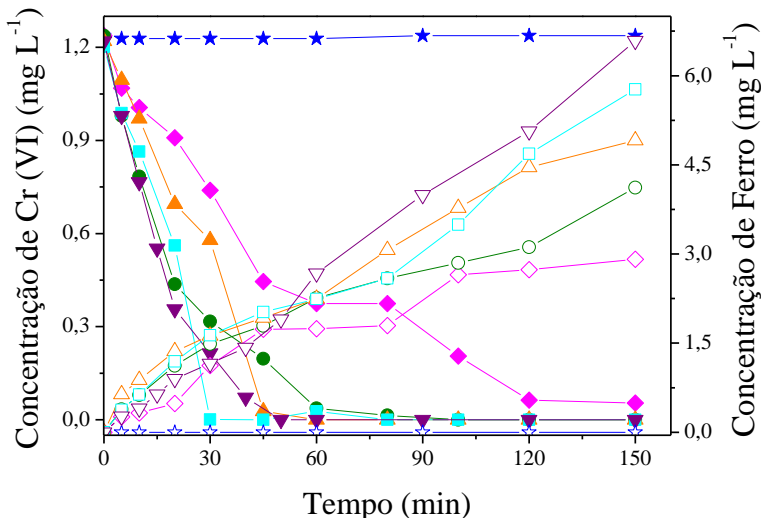
Nesta pesquisa, ensaios foram realizados empregando o ácido cítrico (AC) como um ligante orgânico férrico, na ausência de luz. Tal ácido possui três grupos carboxílicos e um grupo  $\alpha$ -hidroxila e é amplamente utilizado como um agente redutor e/ou sequestrante em reações (foto) catalíticas (SUN et al., 2009; CHEN et al., 2013; WEI et al., 2014; MARINHO et al., 2016).

#### 5.3.1.1. Efeito da concentração de ácido cítrico

A redução de Cr (VI) usando o processo de oxirredução em batelada na presença de ácido orgânico foi observada utilizando diferentes razões molares de cromo:ácido cítrico – (Cr:AC) – 1:1; 1:2; 1:3; 1:4 e 1:5. As condições de operação em todos os ensaios foram mantidas: solução de  $1,2 \text{ mg L}^{-1}$  de cromo, em pH 3 e  $25^\circ\text{C}$ , foi inserida em reatores descontínuos com  $20 \text{ g L}^{-1}$  de carepa, mantido sob agitação constante de  $200 \pm 2 \text{ rpm}$  durante 150 minutos.

A Figura 30 apresenta os perfis de redução da concentração de Cr (VI), bem como a concentração de ferro lixiviado a solução.

Figura 30 – Diferentes razões molares de Cromo:Ácido cítrico na redução de Cr (VI) a Cr (III). Condições operacionais: 20 g L<sup>-1</sup> de carepa, pH 3, 25 °C, 200 ± 2 rpm, 150 minutos. Símbolos sólidos – Cr (VI). Símbolos abertos – Ferro. ★★ – sem carepa (razão 1:4); ◆ – 1:1; ● – 1:2; ▲ – 1:3; □ – 1:4; ▼ – 1:5



Fonte: Autora (2017).

A redução do Cr (VI) foi favorecida com a presença de ácido cítrico na reação, assim como observado por Kantar e Bulbul (2016). Além disso, observou-se um aumento da eficiência da redução ao passo que a razão molar entre cromo e ácido cítrico aumentou. Para a razão de 1:1 houve redução de 90% do Cr (VI) após 120 minutos de reação enquanto que a razão molar de 1:4 reduziu-o totalmente em apenas 30 minutos de reação.

Adicionalmente, a reação também foi avaliada na ausência de carepa com a razão de 1:4 de Cr:AC, em que não foi observada nenhuma redução de Cr (VI), evidenciando que o ferro é essencial para a eficácia do processo. Resultado esse que corrobora com a pesquisa de Li e colaboradores (2007) em que a redução do Cr (VI) só foi observada na presença do metal de transição.

Como analisado via XPS, a superfície da carepa apresenta uma grande quantidade de íons de Fe<sup>2+</sup>. Quando em contato com a solução de Cr (VI), esses íons são oxidados a Fe<sup>3+</sup> (KANTAR et al., 2015) e, também lixiviados para a solução. Como o AC é um complexante férrico, quando entra em contato com a superfície oxidada da carepa ou

com os íons  $\text{Fe}^{3+}$  lixiviados para a solução, forma um complexo que aumenta o ciclo redox do ferro, ajudando a acelerar a taxa da reação de redução do cromo pela capacidade de reduzir novamente Cr (VI) a Cr (III) (KANTAR; ARI; KESKIN, 2015). Tal fenômeno foi observado em todos os experimentos realizados onde, além da melhora na eficiência da reação, com o incremento da razão de AC houve maior concentração de ferro lixiviado na solução.

Apesar de não existirem estudos na literatura que utilizem a carepa como catalisador para a redução de Cr (IV), existe estudos que relatam o uso de materiais de natureza similar juntamente com os ácidos orgânicos para o processo de oxirredução, como o de Kantar, Ari e Keskin (2015) que estudaram a redução do Cr (VI) através da pirita, com vários agentes quelantes, obtendo 100% de remoção nas reações com ácido cítrico em 180 minutos.

#### 5.3.1.2. Influência da concentração da carepa

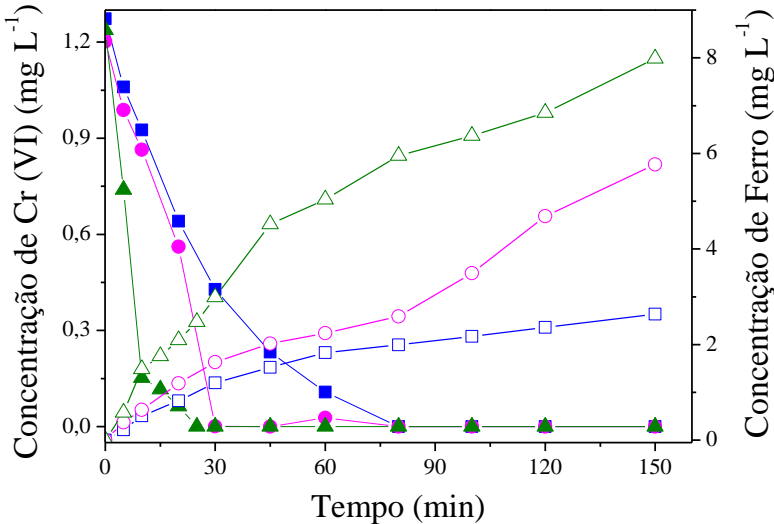
Como relatado na literatura (SUN et al., 2009; ALI; MIRZA; BHATTI, 2015; MARINHO et al., 2016) e observado nas reações de oxidação, a concentração de ferro apresenta efeitos significativos nas reações em estudo. Para validar tal afirmação nas reações de oxirredução, avaliou-se a influência que a dosagem de carepa exerce na redução do Cr (VI).

A Figura 31 reporta os resultados obtidos para a variação da concentração de carepa entre  $10 \text{ g L}^{-1}$  e  $40 \text{ g L}^{-1}$ , com a razão molar de Cr:AC de 1:4, além da respectiva lixiviação do ferro para a solução.

Com a concentração de  $10 \text{ g L}^{-1}$  a redução total ocorreu em 80 minutos de reação enquanto que, com a dosagem de  $40 \text{ g L}^{-1}$ , esse tempo diminui cerca de cinco vezes.

Dessa forma, conforme previsto, a concentração da carepa interfere positivamente na redução do Cr (VI). Quanto maior for a dosagem empregada, maior será a concentração de ferro lixiviado para a solução e, por consequência, melhor o desempenho da reação.

Figura 31 – Variação da concentração de carepa na redução de Cr (VI). Condições operacionais: razão 1:4 de Cr:AC, pH 3, 25 °C, 200 ± 2 rpm, 150 minutos. Símbolos sólidos – Cr (VI). Símbolos abertos – Ferro. ■ □ – 10 g L<sup>-1</sup>; ● ○ – 20 g L<sup>-1</sup>; ▲ △ – 40 g L<sup>-1</sup>



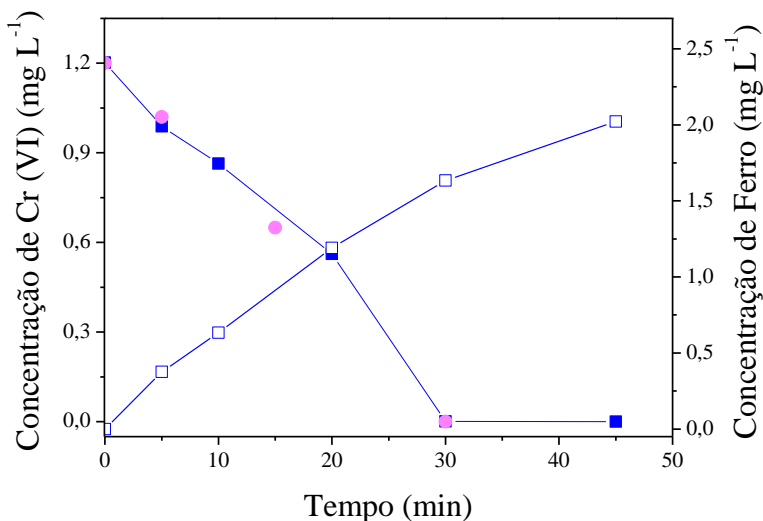
Fonte: Autora (2017).

### 5.3.1.3. Influência do processo homogêneo

Com o intuito de identificar a contribuição do processo homogêneo na reação de oxirredução do Cr (VI) na presença de carepa, foi realizado um ensaio adicionando FeSO<sub>4</sub> de acordo com a quantidade de Fe<sup>2+</sup> lixiviado durante a reação com o catalisador, em intervalos de tempo especificados.

Paralelamente, um ensaio de oxirredução com o catalisador foi realizado, nas mesmas condições anteriores (20 g L<sup>-1</sup> de carepa, razão molar Cr:AC de 1:4, pH 3, 25 °C e 200 ± 2 rpm, durante 150 minutos). A Figura 32 ilustra o resultado da redução obtido para as duas condições analisadas e a concentração de ferro lixiviado.

Figura 32 – Contribuição do processo homogêneo na redução do Cr (VI). Símbolos sólidos – Cr (VI). Símbolo aberto – Ferro. ■ – reação com a carepa; ● – reação com  $\text{FeSO}_4$



Fonte: Autora (2017).

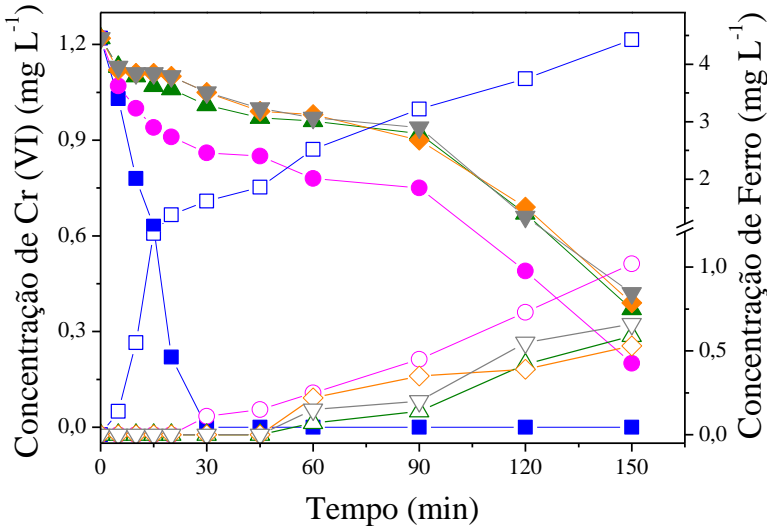
Percebe-se que a reação em fase heterogênea ocorre nos primeiros minutos de reação, porém em baixíssima velocidade, e que, devido a gradual lixiviação do ferro, as reações em fase homogênea são favorecidas, ocorrendo rapidamente e sendo grandes contribuidoras para a alta atividade do resíduo.

Assim, é possível afirmar que a carepa atua na reação de redução do Cr (VI), sobretudo, como fonte de ferro para o sistema, pois de acordo com a Figura 32, as reações homogêneas são majoritárias.

#### 5.3.1.4. Estabilidade da carepa na reação de redução do Cr (VI)

Para aplicação real do processo, a estabilidade do catalisador é uma questão importante a ser considerada. Dessa forma, a carepa foi submetida a consecutivas reações utilizando a mesma dosagem e razão molar de Cr:AC para observar a redução do cromo hexavalente. A Figura 33 apresenta os resultados para cada ciclo e a concentração de ferro lixiviada em cada situação.

Figura 33 – Estabilidade carepa para sucessivas reações de oxirredução. Condições operacionais: 20 g L<sup>-1</sup> de carepa, razão ácido cítrico 1:4, pH 3, 25°C e 200 ± 2 rpm. Símbolos sólidos – Cr (VI). Símbolos abertos – Ferro. ■□ - 1° ciclo; ●○ - 2° ciclo; ▲△ - 3° ciclo; ◆◇ - 4° ciclo; ▼▽ - 5° ciclo



Fonte: Autora (2017).

De acordo com esses resultados, a capacidade de redução do Cr (VI) está diretamente associada à capacidade da carepa em lixiviar ferro para a solução, o que diminui a cada reação. Nota-se que a partir da terceira reação, o material passou a reduzir cerca de 15% do cromo em 30 minutos, enquanto que na primeira reação essa redução era completa.

A concentração de ferro na fase líquida após 150 minutos de reação variou ao longo das reações. No primeiro ciclo obteve-se 4,4 mg L<sup>-1</sup>, já no segundo ciclo esta concentração caiu para 1,0 mg L<sup>-1</sup> e nos demais foi menor que 0,6 mg L<sup>-1</sup>. Dessa forma, comprova-se que a carepa possui baixa estabilidade no processo de redução do Cr (VI), pois ocorre grande perda de ferro durante as reações, o que constitui uma inconveniência para o sistema e necessita ser eliminada para que possa ser aplicada em maior escala.

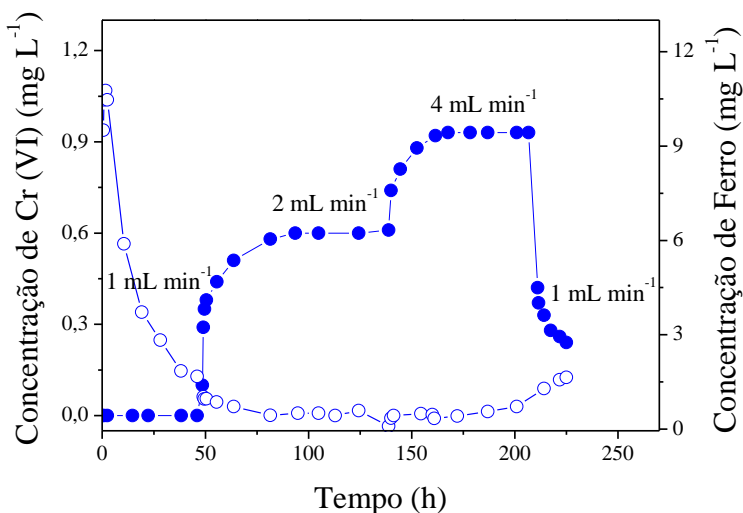
Uma forma de contornar essa instabilidade pode ser empregando o material em processos contínuos. Neles tornam-se possível aumentar a remoção do metal e o tempo de reação. Por isso, o processo contínuo utilizando uma coluna de leito fixo foi avaliado nessa pesquisa.

### 5.3.2. Ensaios de oxirredução em reator de leito fixo

Confirmado a aplicabilidade e eficiência da carepa para a redução de Cr (VI) na presença de ácido cítrico, um ensaio em fluxo contínuo, em uma coluna de leito fixo, foi realizado para avaliar a estabilidade da reação em um longo período de reação.

O comportamento da redução foi verificado variando a vazão de alimentação entre 1,0 e 4,0 mL min<sup>-1</sup>. Antes de finalizar o ensaio, a vazão foi alterada para a condição inicial para avaliar o comportamento do catalisador após longo período de reação. A Figura 34 apresenta os resultados obtidos para a remoção do Cr (VI), de acordo com a variação da vazão, e para a concentração de ferro lixiviado durante a reação em coluna de leito fixo.

Figura 34 – Redução de Cr (VI) por oxirredução em coluna de leito fixo. Condições de operação: 1,0 mg L<sup>-1</sup> de Cr (VI), razão de 1:4 de Cr (VI):AC, pH 3, 225 horas, vazão de 1,0 a 4,0 mL min<sup>-1</sup>. ● – Cr (VI); ○ – Ferro lixiviado



Fonte: Autora (2017).

No início do ensaio a vazão foi mantida em 1,0 mL min<sup>-1</sup> ( $t_R = 10$  min) durante 50 horas e, nesse período, verificou-se a redução total do Cr (VI). Em seguida, com o aumento da vazão para 2,0 mL min<sup>-1</sup> ( $t_R = 5$  min) analisou-se a reação de redução até a sua estabilidade, reduzindo 40% do Cr (VI) em 150 horas. Novamente, a vazão foi aumentada (4,0

mL min<sup>-1</sup>;  $t_R = 3$  min) e observou-se uma remoção de 7% em 200 horas de ensaio. Com o aumento da vazão, o tempo de residência da solução na coluna diminui, restringindo o contato entre o catalisador e a solução de Cr (VI) e, por consequência, a eficiência da oxirredução.

Antes de finalizar o ensaio, a vazão foi alterada para a condição inicial (1,0 mL min<sup>-1</sup>) a fim de verificar o comportamento da reação por mais 25 horas. A redução da vazão resultou em uma melhoria de dez vezes, ou seja, 80% de redução do Cr (VI) e um aumento na concentração de ferro lixiviado. Esse fato é referente ao maior tempo de contato entre a matriz e a carepa, permitindo que as reações de oxirredução ocorram moderadamente.

Dessa forma, comprova-se que a reação de redução do Cr (VI) utilizando a carepa e o AC em uma coluna de leito fixo é eficiente por 225 horas e, além disso, a ineficiência do material, observada no processo descontínuo, é parcialmente contornada.



## 6. CONCLUSÃO

Os resultados deste trabalho mostraram que o resíduo testado, a carepa, foi eficiente para as aplicações propostas, tanto em batelada quanto em coluna de leito fixo.

As análises de caracterização indicaram que este resíduo é composto basicamente por óxidos de ferro, majoritariamente de wustita, e que seu ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) é próximo à neutralidade. Além disso, a curva de magnetização mostrou que esse material possui propriedades ferromagnéticas, que facilitam a sua separação.

Os ensaios sobre a adsorção do corante RR 120 na superfície do resíduo mostrou-se desprezível mesmo para altas dosagens do material, em meio ácido e básico, o que era esperado visto que o resíduo indicou baixa área superficial BET ( $3,24 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), com predominância de mesoporos. Dessa forma, assumiu-se que não há contribuição do processo adsorptivo durante as reações heterogêneas.

As reações de Fenton heterogêneo utilizando o resíduo como catalisador apresentaram melhores resultados em pH ácido (pH 3). Devido à crescente e contínua lixiviação do ferro para a solução, a maior parte da remoção da cor ocorreu através do mecanismo de Fenton homogêneo, e as reações heterogêneas demonstraram-se predominantes no início das cinéticas de descoloração. Por isso, pode-se dizer que a peroxidação heterogênea empregando a carepa como catalisador segue o primeiro mecanismo proposto por Tyre et al. (1991) onde há contribuições do sistema homogêneo induzido pelo ferro lixiviado da superfície do material.

Além disso, foi comprovado que o pH da solução, a concentração do resíduo e de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e a temperatura, interferem diretamente na peroxidação do corante e do efluente real, sendo necessário manter um equilíbrio entre esses parâmetros. O  $\text{H}_2\text{O}_2$ , particularmente, é um parâmetro extremamente importante na reação. Além de ser o oxidante da reação é também um limitante para a concentração de ferro; portanto, uma condição ótima desse composto é necessária para promover a maior lixiviação de ferro possível, sem interferir negativamente na reação. Dessa forma, os melhores resultados observados para esses parâmetros ocorreram com a dosagem de  $15 \text{ g L}^{-1}$  de carepa,  $0,5 \text{ mM}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e pH 3 a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Avaliando a estabilidade do catalisador para sucessivas reações, foi observado que a reutilização da carepa pode ser realizada por até 10 ciclos de reação Fenton; no entanto sua eficiência na reação vai

diminuindo progressivamente, uma vez que a cada ciclo ocorre menor lixiviação de ferro para a solução.

Nos ensaios realizados em coluna de leito fixo, a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e a vazão ótima foram obtidas. Tanto para a descoloração do corante RR 120, quanto para um efluente têxtil real, foi observado que o aumento no tempo de residência da matriz na coluna melhora a eficiência da reação.

Foi observada uma redução de cor de 70% para a solução de corante RR 120 nas seguintes condições operacionais: pH 3,  $Q = 0,25 \text{ mL min}^{-1}$  e 0,5 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . No entanto, o efluente têxtil real apresentou necessidade superior de peróxido de hidrogênio ( $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,7 \text{ mM}$ ) para atingir a redução máxima de 50% de cor e 70% de carga orgânica (pH 3,  $Q = 0,25 \text{ mL min}^{-1}$ ). É importante ressaltar que, nestas condições, as matrizes atingem os limites de descarga permitidos pelas legislações consultadas.

Após comprovada a eficiência da carepa no processo de Fenton heterogêneo, esse resíduo foi avaliado para reduzir Cr (VI) a Cr (III) visando minimizar os impactos desse metal no meio ambiente.

Os resultados obtidos foram promissores e indicaram que a carepa reduziu 68% do Cr (VI) em 95 minutos de reação. Contudo, a eficiência da reação de redução foi aumentada na presença de ácido cítrico, onde foi observada a redução completa com apenas 30 minutos de reação. Otimizando os parâmetros, obteve-se as melhores condições de oxirredução com  $20 \text{ g L}^{-1}$  de carepa,  $1,2 \text{ mg L}^{-1}$  de Cr (VI), pH 3, razão Cr:AC de 1:4.

Os testes também indicaram que o ácido cítrico auxilia na lixiviação do ferro para a solução, aumentando-a gradativamente através da formação de complexos solúveis de Fe-Cr. Devido à essa lixiviação, a carepa perde sua estabilidade.

Além dos ensaios em batelada, a oxirredução foi avaliada em coluna de leito fixo durante 225 horas. A vazão de alimentação foi variada durante esse período e obteve-se 100% de redução para a menor vazão ( $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ ) por 50 horas, mas aumentando a vazão essa eficiência diminuiu, reduzindo apenas 7% na maior vazão ( $4,0 \text{ mL min}^{-1}$ ) após 200 horas de ensaio. No entanto, após reduzir a vazão para a condição inicial novamente ( $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ ), foi observada uma melhora na redução, atingindo 80%.

Pode-se concluir que a carepa apresenta alto potencial para aplicações ambientais, especialmente nas reações de Fenton heterogêneo e na redução do Cr (VI). Ainda é possível afirmar que a sua utilização

nesses processos é como fonte de ferro para promoção das reações, visto que há lixiviação significativa do ferro para as soluções.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Realizar tratamentos na superfície do resíduo para modular a lixiviação do ferro para a solução;
- ✓ Estudar a cinética dos diferentes tipos de óxidos de ferro presentes na carepa, separadamente, para avaliar a influência de cada um no processo;
- ✓ Avaliar a superfície da carepa posteriormente a sua utilização via DRX e/ou XPS para compreender sobre a lixiviação do ferro;
- ✓ Avaliar os custos do processo no tratamento destes tipos de efluentes, levando em consideração os custos de implantação, operação, reagentes, descarte do catalisador e depreciação de equipamentos em comparação aos processos biológicos convencionais;
- ✓ Avaliar o processo de oxirredução para altas concentrações de Cr (VI);
- ✓ Avaliar a variação da temperatura para a redução do Cr (VI) em batelada e em uma coluna de leito fixo encamisada;
- ✓ Avaliar outros ácidos para promoverem a redução do Cr (VI) quando aplicados juntamente ao  $\text{Fe}^{2+}$ , como por exemplo, ácidos húmicos;
- ✓ Avaliar a aplicabilidade do resíduo no tratamento de outros substratos orgânicos através da peroxidação catalítica, como por exemplo, a remoção de emulsões oleosas, surfactantes, entre outros.



## REFERÊNCIAS

ABIT. **Dados gerais do setor têxtil**. Disponível em: <<http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em: 20 fev. 2017.

ABNT. **NBR 10004: Resíduos sólidos - Classificação**, 2004a. .

ABNT. **NBR 10005: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos**, 2004b. .

ABREU, M. A. **Reciclagem do resíduo de cromo da indústria do curtume como pigmentos**. 2006. 2006.

AHMAD, M.; ASGHAR, A.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. M. A. W. Enhancement of Treatment Efficiency of Recalcitrant Wastewater Containing Textile Dyes Using a Newly Developed Iron Zeolite Socony Mobil-5 Heterogeneous Catalyst. **PLoS ONE**, v. 10, n. 10, p. 1–23, 2015.

AHMED, Y. M. Z.; HESSIEN, M. M.; RASHAD, M. M.; IBRAHIM, I. A. Nano-crystalline copper ferrites from secondary iron oxide (mill scale). **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, n. 3, p. 181–187, 2009.

ALI, S. W.; MIRZA, M. L.; BHATTI, T. M. Removal of Cr (VI) using iron nanoparticles supported on porous cation-exchange resin. **Hydrometallurgy**, v. 157, p. 82–89, 2015.

AMARAL, E. D. **Ganhos ambientais e econômicos na redução de consumo de aço em uma indústria de autopeças pela aplicação da filosofia kaizen**. 2013. Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

AMORIM, B. F. **Síntese e caracterizações estrutural e magnética das ferritas de cobalto - manganês**. 2015. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2015.

AMORIM, C. C. **Avaliação do uso de resíduo da indústria siderúrgica na descolorização de efluentes têxteis através de processos oxidativos avançados**. 2007. Universidade Federal de Minas Gerais, 2007.

AMORIM, C. C. **Utilização de resíduo do desempoeiramento do alto forno para tratamento de efluentes**. 2010. Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.

AMORIM, C. C.; DUTRA, P. R.; LEÃO, M. M. D.; PEREIRA, M. C.;

HENRIQUES, A. B.; FABRIS, J. D.; LAGO, R. M. Controlled reduction of steel waste to produce active iron phases for environmental applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 209, p. 645–651, 2012.

APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. **Standard Methods**, p. 541, 2012.

ARAÚJO, F. V. da F. Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo. 2008.

ARAÚJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C.; CAMPOS, J. C. Heterogeneous Fenton process using the mineral hematite for the discolouration of a reactive dye solution. v. 28, n. 4, p. 605–616, 2011.

ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente e Agua**, v. 9, n. 3, p. 445–458, 2016.

ARAÚJO, L. A. de. **Manual de siderurgia – transformação**. Vol. 2 ed. São Paulo: Editora Arte & Cultura, 2009.

ARNT, A. B. .; ROCHA, M. R.; MELLER, J. G. Influência na aplicação de diferentes granulometrias de carepa (resíduo) de laminação em massa cerâmica vermelha. p. 854–863, 2012.

BABIĆ, B. M.; MILONJIĆ, S. K.; POLOVINA, M. J.; KALUDIEROVIĆ, B. V. Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. **Carbon**, v. 37, n. 3, p. 477–481, 1999.

BAGATINI, M. C. **Estudo da reciclagem da carepa através de briquetes autorredutores para uso em forno elétrico a arco**. 2011. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

BAUTISTA, P.; MOHEDANO, A. F.; CASAS, J. A.; ZAZO, J. A.; RODRIGUEZ, J. J. Review - An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 82, n. May, p. 1115–1121, 2008.

BELTRAME, L. T. C. **Sistemas microemulsionados aplicados à remoção da cor de efluentes têxteis**. 2006. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2006.

- BENHAMMOU, A.; YAACOUBI, A.; NIBOU, L.; TANOUTI, B. Chromium(VI) adsorption from aqueous solution onto Moroccan Al-pillared and cationic surfactant stevensite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, n. 1–2, p. 104–109, 2007.
- BLANCO, M.; MARTINEZ, A.; MARCAIDE, A.; ARANZABE, E.; ARANZABE, A. Heterogeneous Fenton Catalyst for the Efficient Removal of Azo Dyes in Water. n. June, p. 490–499, 2014.
- BRASIL. Ministério da Saúde - Portaria N° 2.914. p. 10, 2011a.
- BRASIL, E. de S. C. Resolução CONAMA 430/2011. **Ministério do Meio Ambiente**, p. 8, 2011b.
- BRITTO, J. M.; RANGEL, M. do C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. v. 31, n. 1, p. 114–122, 2008.
- BROSEGHINI, F. C.; GRILLO, F. F.; OLIVEIRA, J. R. Utilização de briquetes de resíduos siderúrgicos na fabricação de ferro-gusa. **Jornada de Iniciação Científica e III Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação**, n. May, 2010.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 1, p. 309–319, 1938.
- CAMBIELLA, Á.; BENITO, J. M.; PAZOS, C.; COCA, J. Interfacial properties of oil-in-water emulsions designed to be used as metalworking fluids. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 305, n. 1–3, p. 112–119, 2007.
- CARDOSO, N. F. Adsorção de corantes têxteis utilizando biossorventes alternativos. **Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, 2012.
- CAVACO, S. A.; FERNANDES, S.; QUINA, M. M.; FERREIRA, L. M. Removal of chromium from electroplating industry effluents by ion exchange resins. **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, n. 3, p. 634–638, 2007.
- CHEN, N.; LAN, Y.; WANG, B.; MAO, J. Reduction of Cr (VI) by organic acids in the presence of Al (III). **Journal of Hazardous Materials**, v. 260, p. 150–156, 2013.
- CHOWDHURY, S.; BALASUBRAMANIAN, R. Graphene/semiconductor nanocomposites (GSNs) for heterogeneous

photocatalytic decolorization of wastewaters contaminated with synthetic dyes: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 160–161, n. 1, p. 307–324, 2014.

CONAMA. Resolução n 357, 18 de março de 2005. **Diário Oficial**, n. 53, p. 58–63, 2005.

COSTA, T. C. **Estimativa de parâmetros cinéticos e tratamento de dados da expansibilidade da escória de aciaria**. Coronel Fabriciano, MG, 2014. .

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

DALCIN, M. G. **Redução de cromo hexavalente em filtro biológico de fluxo contínuo**. 2009. Universidade Federal de Uberlândia, 2009.

DANTAS, T. L. P. Decomposição de peróxido de hidrogênio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de efluente têxtil por reagente fenton modificado. 2005.

DE PAULA, L. N.; DOS REIS GIUSTO, L. A.; FILHO, R. C. R.; CASTILHO, L. R.; MAGALHÃES, F.; ROSMANINHO, M. G.; LIMA, D. Q. Modificação e caracterização do resíduo pó de aciaria elétrica (PAE) para aplicação em reações de redução de cromo (VI). **Química Nova**, v. 36, n. 9, p. 1332–1337, 2013.

DEGHANI, M. H.; SANAEI, D.; ALI, I.; BHATNAGAR, A. Removal of chromium(VI) from aqueous solution using treated waste newspaper as a low-cost adsorbent: Kinetic modeling and isotherm studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 215, p. 671–679, 2016.

DELLA, V. P. **Síntese e caracterização do pigmento cerâmico de hematite, obtida a partir de carepa de aço, encapsulada em sílica amorfa obtida a partir de casca de arroz**. 2005. Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.

DEY, S.; ISLAM, A. A review on textile wastewater characterization in Bangladesh. **Resources and Environment**, v. 5, n. 1, p. 15–44, 2015.

DITTERT, I. M. **Remoção de espécies de cromo em águas contaminadas utilizando alga marinha como adsorvente**. 2011. Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.

DUARTE, F.; PINA, D. S. Tratamento de águas contaminadas com



crômio ( VI ) por biossorção em algas marinhas. **Dissertação de mestrado**, n. Vi, 2011.

ESTADO DE SANTA CATARINA, B. Lei Estadual N° 14.675/2009. p. 64, 2009.

FELTRE, R. Química: Físico-química. v. Volume 2, p. 432, 2004.

FIRAK, D. S. **Avaliação dos mecanismos das reações de fenton/foto-fenton em sistemas homogêneos e heterogêneos**. 2015. Universidade Federal do Paraná, 2015.

FLORES, R. G. Aplicação de processos oxidativos avançados homogêneos e heterogêneos na degradação de efluentes de curtume. **Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, UFSM**, p. 76, 2008.

FRAGA, A. D. O.; MARTINS, T. de S.; BIASI, C. R.; DICK, L. F. P. Caracterização e processamento de carepas de decapagem mecânica de aços carbono para aproveitamento como pigmentos em tintas. p. 210–215, 2014.

FRAGA, I. M. **Aproveitamento de carepa e e-cat no desenvolvimento de compósitos de polietileno reciclado e modificado com agentes oxidantes**. 2010. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2010.

FU, R.; ZHANG, X.; XU, Z.; GUO, X.; BI, D.; ZHANG, W. Fast and highly efficient removal of chromium (VI) using humus-supported nanoscale zero-valent iron: Influencing factors, kinetics and mechanism. **Separation and Purification Technology**, v. 174, p. 362–371, 2016.

FURMANSKI, L. M. **Estudo da utilização de carepa de laminação de aço em processo de obtenção de sulfato ferroso**. 2016. Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, 2016.

FURMANSKI, L. M.; NONI JR, A.; PETERSON, M. Análise térmica do sulfato ferroso obtido a partir de carepa. **55° Congresso Brasileiro de Química**, p. 4, 2015.

GILI, I. **Tratamento de efluentes por eletrólise: estudo de caso para efluentes têxteis**. 2015. 2015.

GOGOI, A.; NAVGIRE, M.; SARMA, K. C.; GOGOI, P. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> metal oxide nanocomposite as a Fenton-like heterogeneous catalyst for degradation of catechol. **Chemical Engineering Journal**, v. 311, p. 153–162, 2017.

GONÇALVES, C. S. **Propriedades físicas do monocrystal fe/mgo(100) e estudo da expansão térmica da superfície da ag(100)**. 2010. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010.

GRAHAM, A. M.; BOUWER, E. J. Oxidative dissolution of pyrite surfaces by hexavalent chromium: Surface site saturation and surface renewal. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 83, p. 379–396, 2012.

GU, Y.-L.; YIN, M.-X.; ZHANG, H.-M.; WANG, Y.-Q.; SHI, J.-H. Study on the binding interaction of chromium(VI) with humic acid using UV-vis, fluorescence spectroscopy and molecular modeling. **Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy**, v. 136PC, n. Vi, p. 1702–1709, 2014.

GUIMARÃES, I. do R. **Utilização de óxidos de ferro naturais e sintéticos para a oxidação de compostos orgânicos**. 2007. Universidade Federal de Lavras, 2007.

GUO, S.; YUAN, N.; ZHANG, G.; YU, J. C. Graphene modified iron sludge derived from homogeneous Fenton process as an efficient heterogeneous Fenton catalyst for degradation of organic pollutants. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 238, p. 62–68, 2016.

GUROL, M. D.; LIN, S.-S. Continuous catalytic oxidation process. v. 432, n. 1993, p. 1–4, 1998.

HAN, C.; JIAO, Y.; WU, Q.; YANG, W.; YANG, H.; XUE, X. Kinetics and mechanism of hexavalent chromium removal by basic oxygen furnace slag. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 6, n. Vi, p. 0–8, 2015.

HAYNES, W. M.; LIDE, D. R.; BRUNO, T. J. **Crc handbook of chemistry and physics**. 97th. ed. New York: CRC Press, 2016.

HE, J.; YANG, X.; MEN, B.; WANG, D. Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 39, p. 97–109, 2015.

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

HORI, M.; SHOZUGAWA, K.; MATSUO, M. Reduction process of Cr(VI) by Fe(II) and humic acid analyzed using high time resolution

XAFS analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 285, p. 140–147, 2015.

IAB, I. de A. B. Relatório de Sustentabilidade - Instituto Aço Brasil. p. 49, 2014.

IAB, I. de A. B. **Processo siderúrgico**. Disponível em: <<http://www.acobrasil.org.br/>>. Acesso em: 20 jan. 2017.

IBS. **Siderurgia - Reciclagem do aço**. Disponível em: <<http://www.acobrasil.org.br/site2015/reciclagem.asp>>. Acesso em: 15 fev. 2017.

IEMI. Relatório Setorial da Indústria Têxtil e Confecção. **Instituto de Estudos e Marketing Industrial**, 2014.

KANTAR, C.; ARI, C.; KESKIN, S. Comparison of different chelating agents to enhance reductive Cr(VI) removal by pyrite treatment procedure. **Water Research**, v. 76, p. 66–75, 2015.

KANTAR, C.; ARI, C.; KESKIN, S.; DOGAROGLU, Z. G.; KARADENIZ, A.; ALTEN, A. Cr(VI) removal from aqueous systems using pyrite as the reducing agent: Batch, spectroscopic and column experiments. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 174, p. 28–38, 2015.

KANTAR, C.; BULBUL, M. S. Effect of pH-buffering on Cr(VI) reduction with pyrite in the presence of various organic acids: Continuous-flow experiments. **Chemical Engineering Journal**, v. 287, p. 173–180, 2016.

KLEIN, C. **Manual of mineral science**. 22nd. ed. New York: John Wiley & Sons, INC., 2002.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; DE MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78–82, 2002.

KURIAN, M.; NAIR, D. S. Heterogeneous Fenton behavior of nano nickel zinc ferrite catalysts in the degradation of 4-chlorophenol from water under neutral conditions. **Journal of Water Process Engineering**, v. 8, p. e37–e49, 2015.

KWAN, W. P.; VOELKER, B. M. Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in Mineral-Catalyzed Fenton-like Systems. **Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 6, p.

1150–1158, 2003.

LAN, Y.; LI, C.; MAO, J.; SUN, J. Influence of clay minerals on the reduction of Cr<sup>6+</sup> by citric acid. **Chemosphere**, v. 71, n. 4, p. 781–787, 2008.

LANGE, L. C.; ALVES, J. F.; AMARAL, M. C. S.; MELO JÚNIOR, W. R. De. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente de Fenton. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 11, n. 2, p. 175–183, 2006.

LEGODI, M. A.; DE WAAL, D. The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste. **Dyes and Pigments**, v. 74, n. 1, p. 161–168, 2006.

LEITE, W. F. . **Dissolução de óxidos formados a altas temperaturas nos aços elétricos variando-se a temperatura e concentração da solução ácida na decapagem**. 2008. Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.

LI, C.; LAN, Y.-Q.; DENG, B.-L. Catalysis of manganese(II) on chromium(VI) reduction by citrate. **Pedosphere**, v. 17, n. 3, p. 318–323, 2007.

LI, Y.; CHEN, C.; ZHANG, J.; LAN, Y. Catalytic role of Cu(II) in the reduction of Cr(VI) by citric acid under an irradiation of simulated solar light. **Chemosphere**, v. 127, p. 87–92, 2015.

LIMA, M. J.; SILVA, C. G.; SILVA, A. M. T.; LOPES, J. C. B.; DIAS, M. M.; FARIA, J. L. Homogeneous and heterogeneous photo-Fenton degradation of antibiotics using an innovative static mixer photoreactor. **Chemical Engineering Journal**, 2016.

LIN, S.; GUROL, M. Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide on Iron Oxide: Kinetics , Mechanism , and Implications. **Environmental Science Technology**, n. 32, p. 1417–1423, 1998.

LIN, Y. T.; HUANG, C. P. Reduction of chromium(VI) by pyrite in dilute aqueous solutions. **Separation and Purification Technology**, v. 63, n. 1, p. 191–199, 2008.

LOBATO, N. C. C. Gerenciamento De Resíduos Sólidos Da Indústria Siderúrgica. **PhD Proposal**, v. 1, 2015.

LV, H.; ZHAO, H.; CAO, T.; QIAN, L.; WANG, Y.; ZHAO, G. Efficient degradation of high concentration azo-dye wastewater by

heterogeneous Fenton process with iron-based metal-organic framework. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 400, p. 81–89, 2015.

M.S., J.; NAYAK, V.; PADAKI, M.; BALAKRISHNA, R. G. Sunlight Active PSf/TiO<sub>2</sub> Hybrid Membrane for Elimination of Chromium. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 2017.

MACHADO, L. L. **Utilização de compósito carvão/fe<sub>2</sub>o<sub>3</sub> e pirita como catalisadores da pexoxidação de efluentes têxteis**. 2007. Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

MAMAI, D.; NOUTSOPOULOS, C.; KAVALLARI, I.; NYKTARI, E.; KALDIS, A.; PANOUSI, E.; NIKITPOULOS, G.; ANTONIOU, K.; NASIOKA, M. Biological groundwater treatment for chromium removal at low hexavalent chromium concentrations. **Chemosphere**, v. 152, p. 238–244, 2016.

MARCELINO, R. B. P.; FRADE, P. R.; DE AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. Tendências E Desafios Efluentes Industriais Não Biodegradáveis : **Revista UFMG**, p. 358–383, 2013.

MARINHO, B. A.; CRISTÓVÃO, R. O.; LOUREIRO, J. M.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. 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.

MARTINS, F. M. **Caracterização química e mineralógica de resíduos sólidos industriais minerais do estado do paraná**. 2006. Universidade Federal do Paraná, 2006.

MARTINS, L. M. Estudo da aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes têxteis visando o seu reúso. **Universidade Federal do Piauí**, p. 1–109, 2011.

MCBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1994.

MECOZZI, R.; PALMA, L. Di; PILONE, D.; CERBONI, L. Use of EAF dust as heterogeneous catalyst in Fenton oxidation of PCP contaminated wastewaters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, p. 886–892, 2006.

MEDEIROS, A. S.; JUNIOR, L. F. I.; ARNT, A. B. C. Avaliação da adição de carepa de aço na cinética de hidratação da argamassa de

cimento Portland. **XXII Salão Iniciação Científica**, n. 27, p. 2004, 2006.

MELO, M. O. B. C.; CAVALCANTI, G. A.; GONÇALVES, H. S.; DUARTE, S. T. V. G. Inovações Tecnológicas Na Cadeia Produtiva Têxtil: Análise E Estudo De Caso Em Indústria No Nordeste Do Brasil. **Revista Produção - On Line**, v. 7, n. 2, p. 99–117, 2007.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 2, p. 762–811, 2006.

MONTEAGUDO, J. M.; DURÁN, A.; CORRAL, J. M.; CARNICER, A.; FRADES, J. M.; ALONSO, M. A. Ferrioxalate-induced solar photo-Fenton system for the treatment of winery wastewaters. **Chemical Engineering Journal**, v. 181–182, p. 281–288, 2012.

MOSSANEK, R. J. O. **Estrutura eletrônica e transições de fase metal-isolante em óxidos de vanádio**. 2010. Universidade Federal do Paraná, 2010.

MOURÃO, M. B. Fundamentos da Siderurgia. **Cursos ABM - EAD**, 2013.

MUNOZ, M.; DE PEDRO, Z. M.; CASAS, J. A.; RODRIGUEZ, J. J. Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation - A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176–177, p. 249–265, 2015.

NASCIMENTO, R. F. do; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. [s.l.] Imprensa Universitária, 2014.

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.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, n. 1–3, p. 33–50, 2003.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, n. 1, p. 86–91, 2005.

NOVACK, A. M. **Avaliação da descoloração e da biodegradabilidade de efluentes têxteis pelo processo uvc/h<sub>2</sub>o<sub>2</sub> como etapa de polimento ao tratamento biológico.** 2016. Universidade Federal de Santa Catarina, 2016.

NRIAGU, J. O. A silent epidemic of environmental metal poisoning? **Environmental Pollution**, v. 50, n. 1–2, p. 139–161, 1988.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A.: . Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review. **Science of the Total Environment**, v. 409, n. 20, p. 4141–4166, 2011.

OWALUDE, S. O.; TELLA, A. C. Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by adsorption on modified groundnut hull. **Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 5, n. 4, p. 377–388, 2016.

PANNONI, F. D. Princípios da proteção de estruturas metálicas em situação de corrosão e incêndio. **Perfis Gerdau Açominas**, p. 100, 2015.

PAULA, L. N. de. **Transformação do pó de aciaria elétrica em materiais com aplicações para remediação ambiental.** 2013. Universidade Federal de Alfenas, 2013.

PERALTA, M. M. C. **Uso de um lodo de cromo proveniente da indústria de curtume na fabricação de vidros sodo-cálcicos.** 2014. 2014.

PEREIRA, A. C. C.; SOBRINHO, N. M. B. do A.; SAMPAIO JUNIOR, J.; OLIVEIRA, J. A.; SANTOS, F. S.; MAZUR, N. Comportamento da Cordia africana Lam. cultivada em solo contaminado por metais pesados e tratado com materiais amenizantes. **Ciência Florestal**, p. 329–336, 2013.

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

PERMINOVA, I. V.; HATFIELD, K.; HERTKORN, N. **Use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice.** [s.l.] Springer Heidelberg Dordrecht London New York, 2005. v. 52

PORTUGAL, D. da R. Decreto-Lei 236/98. **Ministério do Meio**

**Ambiente: Diário da República**, v. 176, p. 3676–3722, 1998.

POURAN, S. R.; AZIZ, A.; RAMAN, A.; MOHD, W.; WAN, A. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. **Journal of Cleaner Production**, v. 64, p. 24–35, 2014.

QUEIRÓS, S. A. dos S. **Tratamento de um efluente corado por oxidação tipo fenton heterogêneo em reator contínuo perfeitamente agitado**. 2014. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2014.

QUEIRÓS, S.; MORAIS, V.; RODRIGUES, C. S. D.; MALDONADO-HÓDAR, F. J.; MADEIRA, L. M. Heterogeneous Fenton's oxidation using Fe/ZSM-5 as catalyst in a continuous stirred tank reactor. **Separation and Purification Technology**, v. 141, p. 235–245, 2014.

RAMIREZ, J. H.; COSTA, C. A.; MADEIRA, L. M.; MATA, G.; VICENTE, M. A.; ROJAS-CERVANTES, M. L.; LÓPEZ-PEINADO, A. J.; MARTÍN-ARANDA, R. M. Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 71, n. 1–2, p. 44–56, 2007a.

RAMIREZ, J. H.; MALDONADO-HÓDAR, F. J.; PÉREZ-CADENAS, A. F.; MORENO-CASTILLA, C.; COSTA, C. A.; MADEIRA, L. M. Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 75, n. 3–4, p. 312–323, 2007b.

REIS, W. L. da C. **Otimização da reciclagem de resíduos siderúrgicos por redução carbotérmica**. 2008. Universidade Federal de São Carlos, 2008.

RIAZ, T.; AHMAD, A.; SALEEMI, S.; ADREES, M.; JAMSHED, F.; HAI, A. M.; JAMIL, T. Synthesis and characterization of polyurethane-cellulose acetate blend membrane for chromium (VI) removal. **Carbohydrate Polymers**, v. 153, p. 582–591, 2016.

RIBEIRO, L. C. **Estudo de equações diferenciais estocásticas para determinação de concentração ótima de peróxido de hidrogênio no processo de degradação por poa**. 2014. Escola de Engenharia de Lorena, 2014.

SAHINKAYA, E.; ALTUN, M.; BEKTAS, S.; KOMNITSAS, K. Bioreduction of Cr(VI) from acidic wastewaters in a sulfidogenic ABR.



**Minerals Engineering**, v. 32, p. 38–44, 2012.

SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M. C.; PAIVA, P. R. P. Capítulo 18 - Cromita. In: **Rochas e Minerais Industriais**. [s.l: s.n.]p. 403–425.

SANTOS, S. V. **Utilização de resíduos siderúrgicos como adsorventes de baixo custo no tratamento de efluentes contendo emulsões oleosas**. 2013. Universidade Federal de Minas Gerais, 2013.

SARI, R.; SOTILES, A. R.; LOSS, E. M. S.; VARELA, E. R.; ROCHA, R. D. C. Tratamento de resíduos de cromo (VI) gerados no laboratório de química. **Synergismus scyentifica**, n. Vi, p. 99–107, 2015.

SCAGLIA, B.; TAMBONE, F.; ADANI, F. Cr(VI) reduction capability of humic acid extracted from the organic component of municipal solid waste. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 25, n. 3, p. 487–494, 2013.

SCHLLEMER, M. A. **Precipitação química e encapsulamento no tratamento e destinação de resíduos líquidos contendo cromo**. 2011. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2011.

SHI, M.; LI, Z.; YUAN, Y.; YUE, T.; WANG, J.; LI, R.; CHEN, J. In situ oxidized magnetite membranes from 316L porous stainless steel via a two-stage sintering process for hexavalent chromium [Cr(VI)] removal from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 265, p. 84–92, 2015.

SILVA, A.; BELLIDO, J.; MALONCY, M.; BATISTA, M. Avaliação do uso de resíduos siderúrgicos para descoloração de efluentes de indústrias têxteis. **e-xacta**, p. 131–137, 2014.

SILVA, Á. C. F. **Redução do cromo hexavalente pelo processo fotofenton**. 2011. Universidade Federal de Itajubá, 2011.

SILVA, R. G. Produção Do Coagulante Cloreto Férrico a Partir De Carepa Da Indústria Siderúrgica. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 53, n. 9, p. 1689–1699, 2013.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **International Union of Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.

SOARES, P. A.; SILVA, T. F. C. V; MANENTI, D. R.; SOUZA, S. M.

A. G. U.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Insights into real cotton-textile dyeing wastewater treatment using solar advanced oxidation processes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 2, p. 932–945, 2013.

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

SOUZA, C. R. L. **Degradação de corantes reativos e remediação de efluentes têxteis por processos avançados envolvendo ferro metálico**. 2006. Universidade Federal do Paraná, 2006.

SOUZA, F. B. de; BRANDÃO, H. de L.; HACKBARTH, F. V.; DE SOUZA, A. A. U.; BOAVENTURA, R. A. R.; DE SOUZA, S. M. A. G. U.; VILAR, V. J. P. Marine macro-alga *Sargassum cymosum* as electron donor for hexavalent chromium reduction to trivalent state in aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 903–910, 2016.

STASINAKIS, S. Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment--A mini review. **Global Nest Journal**, v. 10, n. 3, p. 376–385, 2008.

SUN, J.; MAO, J. D.; GONG, H.; LAN, Y. Fe(III) photocatalytic reduction of Cr(VI) by low-molecular-weight organic acids with  $\cdot$ -OH. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 2–3, p. 1569–1574, 2009.

SUN, S. P.; LEMLEY, A. T. P-Nitrophenol degradation by a heterogeneous Fenton-like reaction on nano-magnetite: Process optimization, kinetics, and degradation pathways. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 349, n. 1–2, p. 71–79, 2011.

SUNDARAM, S.; RAGHAVAN, P. S. **Chromium-vi reagents: synthetic applications**. [s.l.] Springer Heidelberg Dordrecht London New York, 2011.

TARR, M. a. **Chemical degradation methods for wastes and pollutants**. New Orleans: Marcel Dekker, 2003.

TEIXEIRA, C. P. D. A. B.; JARDIM, W. D. F. Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos. Campinas, SP: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2004, v. 3, 83 p. **Caderno Temático**, v. 3, p. 83, 2004.

THERON, M. M.; LUES, J. J. R. **Organic acids and food preservation**. 1 ed ed. [s.l.] CRC Press, 2011.

- TOMASZEWSKI, E. J.; LEE, S.; RUDOLPH, J.; XU, H.; GINDER-VOGEL, M. The reactivity of Fe(II) associated with goethite formed during short redox cycles toward Cr(VI) reduction under oxic conditions. **Chemical Geology**, p. 1–9, 2017.
- TYRE, B. W.; WATTS, R. J.; MILLER, G. C. Treatment of 4 biorefractory contaminants in soils using catalyzed hydrogen-peroxide. **Journal of Environmental Quality**, v. 20, n. 4, p. 832–838, 1991.
- URMI, S. A.; KURNY, A. S. W.; GULSHAN, F. Decolorization of Methyl Orange using mill scale by photo-fenton reaction. **Procedia Engineering**, v. 105, n. 1, p. 844–851, 2015.
- VILAR, V. **Remoção de iões metálicos em solução aquosa por resíduos da indústria de extracção de agar**. 2006. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2006.
- WALLING, C. Fenton's reagent revisited. **Account of Chemical Research**, v. 8, p. 125–131, 1975.
- WANG, D.; HE, S.; SHAN, C.; YE, Y.; MA, H.; ZHANG, X.; ZHANG, W.; PAN, B. Chromium speciation in tannery effluent after alkaline precipitation: Isolation and characterization. **Journal of Hazardous Materials**, v. 316, p. 169–177, 2016.
- WANG, J.; BAI, Z. Fe-based catalysts for heterogeneous catalytic ozonation of emerging contaminants in water and wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 312, p. 79–98, 2017.
- WEI, S.; LI, J.; LIU, L.; SHI, J.; SHAO, Z. Photocatalytic effect of iron corrosion products on reduction of hexavalent chromium by organic acids. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 5, p. 2659–2663, 2014.
- WHO. Guidelines for Drinking-water Quality. **World Health Organization**, v. 1, p. 564, 2004.
- XIAO, K.; XU, F.; JIANG, L.; DAN, Z.; DUAN, N. The oxidative degradation of polystyrene resins on the removal of Cr(VI) from wastewater by anion exchange. **Chemosphere**, v. 156, p. 326–333, 2016.
- XU, L.; WANG, J. Fenton-like degradation of 2,4-dichlorophenol using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 4, p. 7350–7355, 2012.

XU, Z.; BAI, S.; LIANG, J.; ZHOU, L.; LAN, Y. Photocatalytic reduction of Cr(VI) by citric and oxalic acids over biogenetic jarosite. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, n. 4, p. 2192–2196, 2013.

YILMAZ, S. O.; TEKER, T. Experimental research on mechanism and process of direct iron making reduction of mechanically milling scale with coal. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 650, p. 741–747, 2015.

ZHANG, J.; ZHANG, C.; WEI, G.; LI, Y.; LIANG, X.; CHU, W.; HE, H.; HUANG, D.; ZHU, J.; ZHU, R. Reduction removal of hexavalent chromium by zinc-substituted magnetite coupled with aqueous Fe(II) at neutral pH value. **Journal of Colloid and Interface Science**, n. li, 2017.

ZHOU, H.; HE, Y.; LAN, Y.; MAO, J.; CHEN, S. Influence of complex reagents on removal of chromium(VI) by zero-valent iron. **Chemosphere**, v. 72, n. 6, p. 870–874, 2008.

**ANEXO A – CLASSIFICAÇÃO DAS ÁGUAS  
(RESOLUÇÃO CONAMA N° 357/2005)**

<b>Classificação das águas</b>	
Águas doces	Salinidade igual ou inferior a 0,50%
Águas salinas	Salinidade superior a 30%
Águas salobras	Salinidade superior a 0,5% e inferior a 30%

Fonte: Resolução CONAMA 357/2005.

<b>Classe Especial</b>	<b>Classe 1</b>	<b>Classe 2</b>	<b>Classe 3</b>	<b>Classe 4</b>
Consumo humano, com desinfecção;	Consumo humano, após tratamento simplificado;	Consumo humano, após tratamento convencional;	Consumo humano após tratamento convencional ou avançado;	À navegação
À preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas;	À proteção das comunidades aquáticas;	À proteção das comunidades aquáticas;	À irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras;	À harmonia paisagística.
À preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral.	À recreação de contato primário;	À recreação de contato primário;	À pesca amadora;	
	À irrigação de hortaliças e de frutas que são consumidas cruas;	À irrigação de hortaliças, plantas frutíferas, parques, jardins e outros os quais o público possa vir a ter contato direto;	À recreação de contato secundário;	
	À proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas.	À aquicultura e à atividade de pesca.	À dessedentação de animais	