



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

CARLOS EDUARDO PINHEIRO DA SILVA

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA GRANULOMETRIA DE UM RESÍDUO DA
SIDERURGIA NA GERAÇÃO DE RADICAIS VIA PROCESSO OXIDATIVO
AVANÇADO**

FORTALEZA

2023

CARLOS EDUARDO PINHEIRO DA SILVA

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA GRANULOMETRIA DE UM RESÍDUO DA
SIDERURGIA NA GERAÇÃO DE RADICAIS VIA PROCESSO OXIDATIVO
AVANÇADO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química.

Orientadora: Profa. Dra. Elisane Longhinotti
Coorientador: Profa. Dra. Helena Becker

FORTALEZA

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- S579a Silva, Carlos Eduardo Pinheiro da.
Avaliação da influência da granulometria de um resíduo da siderurgia na geração de radicais via processo oxidativo avançado / Carlos Eduardo Pinheiro da Silva. – 2023.
61 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2023.
Orientação: Profa. Dra. Elisane Longhinotti.
Coorientação: Profa. Dra. Helena Becker.
1. Contaminante orgânico. 2. Processos Oxidativos Avançados. 3. Carepa. I. Título.
- CDD 540
-

CARLOS EDUARDO PINHEIRO DA SILVA

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA GRANULOMETRIA DE UM RESÍDUO DA
SIDERURGIA NA GERAÇÃO DE RADICAIS VIA PROCESSO OXIDATIVO
AVANÇADO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química.

Aprovada em 02/06/2023.

BANCA EXAMINADORA

Profª. Dra. Elisane Longhinotti (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Antoninho Valentini
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. José Marcos Sasaki
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais, Liduina e Francisco.

Minha irmã Socorro e os meus irmãos.

Ao grupo do QG.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha irmã Maria do Socorro Pinheiro da Silva pelo apoio e incentivo para que eu fizesse o mestrado e me desenvolvesse academicamente.

A minha mãe Liduina e ao meu pai Francisco por terem proporcionado um ambiente social saudável no qual eu tivesse sempre o apoio e a compreensão.

Agradeço a minha namorada Bruna pelo apoio e a motivação para continuar o mestrado, pela paciência e compreensão nos momentos em que tive que priorizar a pesquisa.

A minha orientadora, Profa. Dra. Elisane Longhinotti, pela orientação e o profissionalismo, pelas observações e contribuições através da sua experiência, pela disponibilidade em me atender e, sobretudo, e pelo apoio e compreensão principalmente durante a pandemia.

Agradeço a Profa. Dra. Helena Becker, pela coorientação e pelo apoio ao trabalho através do laboratório LAQA.

A família LABMA, por me acolher e proporcionar momentos diversos de discussão quando reunida, pela ajuda em momentos pontuais a Juliana e a Jessica, em especial ao Pedro Gonçalves, pela enorme contribuição neste trabalho.

Aos professores participantes da banca examinadora Prof. Dr. Antoninho Valentini e Prof. Dr. José Marcos Sasaki pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões.

Aos técnicos de laboratórios do departamento de Analítica e Físico-química.

Agradeço aos meus amigos do grupo do QG pela amizade e companheirismo e pelo apoio, principalmente na pandemia, em especial ao Diego Lopes pelas conversas e os incentivos no decorrer do nosso mestrado na UFC.

Aos laboratórios que me deram suporte: LAQA, LAT, Central analítica e ao LRX (Departamento de Física/UFC).

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

A Universidade Federal do Ceará, pela oportunidade de realizar este trabalho.

“O corpo não suporta carregar o peso de um conhecimento morto que ele não consegue integrar com a vida.” (ALVES, 1994, p. 19).

RESUMO

A indústria siderúrgica é uma das mais importante no mundo moderno. No entanto, no processo de transformação do ferro em aço são gerados uma grande quantidade de resíduos/coprodutos. Dentre estes resíduos está a carepa, proveniente do lingotamento contínuo e da laminação, a qual é constituída de aproximadamente 70% de óxidos de ferro, sendo usualmente aplicada nos Processos Oxidativos Avançados (POAs), especialmente nas reações de Fenton ou Tipo-Fenton para degradação de compostos orgânicos potencialmente poluentes. Assim, o presente estudo propõe avaliar os diferentes tamanhos de partículas de carepa como ativador do peróxido de hidrogênio na formação de espécies reativas de oxigênio durante a decomposição de compostos orgânicos. Para isso, foi realizada uma separação granulométrica da carepa, obtendo-se quatro tamanhos diferentes de grãos: T1 (<0,25 mm), T2 (0,25 a 0,84 mm), T3 (0,84 a 2,00 mm) e T4 (>2,00 mm). Esses diferentes tamanhos de grão foram caracterizados usando raios-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) com EDX, infravermelho, Mössbauer e análise elementar. Através de análises de raios X e Mössbauer, foram identificadas três fases de óxidos de ferro, a wustita (FeO), hematita (Fe₂O₃) e magnetita (Fe₃O₄), para os tamanhos T1 e T2. Já para T3 e T4, foram observadas apenas wustita e magnetita. A análise de MEV mostrou partículas preferencialmente esféricas. Os resultados de EDX e infravermelho apontaram para a presença de CO₃²⁻ e SiO₂ na composição da carepa. O estudo uso das diferentes granulometrias obtidas na reação de Fenton em condição previamente otimizada, que promoveu a formação do radical hidroxila (•OH) que foi capaz de degradar o composto imidacloprido (IMD). Para a granulometria T1, observou-se a menor degradação do IMD (aproximadamente 18%). Porém, os demais tamanhos (T2 a T4) promoveram degradações na faixa de 62-83%. A lixiviação de ferro na solução se mostrou dependente do pH. Um maior consumo de H₂O₂ na reação foi relacionado a um aumento no teor de ferro lixiviado, o que conseqüentemente leva a uma maior degradação do IMD. O estudo observou boa estabilidade dos tamanhos dos resíduos quanto a lixiviação do ferro, em que o teor total de ferro lixiviado foi baixo, na faixa de 0,02-0,50% em relação à massa da amostra utilizada. No entanto, a granulometria T3 lixiviou uma concentração de 26,67±1,91 mg/L de ferro, superior à permitida pela Resolução CONAMA nº 430. Dentre os tamanhos estudados, o T2 mostrou-se o mais promissor para aplicações futuras na degradação de poluentes orgânicos, pois exigiu uma quantidade menor de H₂O₂, apresentou menor lixiviação de ferro, e é a granulometria majoritária na amostra de carepa.

Palavras-chave: contaminante orgânico; processos oxidativos avançados; carepa

ABSTRACT

The steel industry is one of the most important industries in the modern world. However, during the process of transforming iron into steel, a large amount of waste and by-products are generated. One of these residues is mill scale, which comes from continuous casting and rolling and consists of approximately 70% of iron oxides. This waste is typically used in Advanced Oxidative Processes (AOPs), particularly in Fenton or Fenton-Type reactions for degrading potentially polluting organic compounds. The present study proposes to evaluate the different sizes of mill scale particles as an activator of hydrogen peroxide in the formation of reactive oxygen species during the decomposition of organic compounds. To achieve this, a granulometric separation of the mill scale was performed, and four different grain sizes were obtained: T1 (<0.25 mm), T2 (0.25 to 0.84 mm), T3 (0.84 to 2.00 mm), and T4 (>2.00 mm). These different grain sizes were characterized using X-ray, scanning electron microscopy (SEM) with EDX, Infrared, Mössbauer, and elemental analysis. By conducting X-ray and Mössbauer analysis, three phases of iron oxides were identified, wustite (FeO), hematite (Fe₂O₃), and magnetite (Fe₃O₄), for sizes T1 and T2. As for T3 and T4, only wustite and magnetite were observed. The SEM analysis showed preferentially spherical particles. EDX and infrared results pointed to the presence of CO₃²⁻ and SiO₂ in the mill scale composition. The study uses the different granulometries obtained in the Fenton reaction in a previously optimized condition, which was observed to promote the formation of the hydroxyl radical (*OH) capable of degrading the imidacloprid compound (IMD). For the T1 granulometry, the study observed the lowest degradation of the IMD (approximately 18%). However, the other sizes (T2 to T4) promoted degradations in the range of 62-83%. The study found that the iron leaching into the solution was pH dependent. A higher consumption of H₂O₂ in the reaction was related to an increase in the content of leached iron, which consequently leads to a greater degradation of the IMD. The study observed good stability of the T1, T2, and T4 residue sizes in the iron leaching, where the total content of leached iron was low, in the range of 0.02-0.50% in relation to the mass of the sample used. However, the T3 granulometry leached a concentration of 26.67±1.91 mg/L of iron, higher than that allowed by CONAMA Resolution n° 430. Among the sizes of mill scale studied, T2 proved to be the most promising for future applications in the degradation of organic pollutants as it required a smaller amount of H₂O₂, showed less iron leaching, and is the major granulometry in the mill scale sample.

Keywords: organic contaminant; advanced oxidative processes; mill scale

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	– Etapas de produção do aço: a esquerda etapas da usina semi-integrais e a direita da usina integrais	16
Figura 2	– Geração de coprodutos/resíduos siderúrgicos por tipo (2020)	17
Figura 3	– Esquema de como funciona o lingotamento contínuo	19
Figura 4	– Distribuição dos óxidos de ferro na carepa	20
Figura 5	– Estrutura química do Imidacloprido	23
Figura 6	– Imagens da carepa nos tamanhos T1 (a), T2 (b), T3 (c) e T4 (d)	32
Figura 7	– Imagens obtida por MEV do tamanho T1 (a-d), gráfico de composição de elementos (e), mapas de distribuição de alguns desses elementos (f-j)	34
Figura 8	– Imagens obtida por MEV do tamanho T2 (a-d), gráfico de composição de elementos (e), mapas de distribuição de alguns desses elementos (f-j)	35
Figura 9	– Imagens obtida por MEV do tamanho T3 (a-d), gráfico de composição de elementos (e), mapas de distribuição de alguns desses elementos (f-k)	36
Figura 10	– Imagens obtida por MEV do tamanho T4 (a-d), gráfico de composição de elementos (e), mapas de distribuição de alguns desses elementos (f-j)	37
Figura 11	– Ilustração da utilização e atuação do pó fluxante	38
Figura 12	– Espectro de infravermelho para os diferentes tamanhos de carepa, obtidos em pastilha de KBr	39
Figura 13	– Difratoograma de raio-X para as diferentes granulometrias da carepa; a) T1, b) T2, c) T3 e d) T4	40
Figura 14	– Espectros Mössbauer à temperatura ambiente, para as diferentes granulometrias da carepa: a) T1, b) T2, c) T3 e d) T4	42
Figura 15	– Curva de calibração para o IMD em solução aquosa a 25 °C	44
Figura 16	– Espectros de absorção decaimento da concentração do IMD para os diferentes tamanhos de carepa. Condições iniciais: IMD 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$, 160 mg de carepa ($6,4 \text{ g L}^{-1}$), H_2O_2 5 mmol L^{-1} e pH $3,0 \pm 0,05$ a 25 ± 1 °C	45
Figura 17	– Decaimento da concentração do IMD durante a reação para cada granulometria de carepa utilizada na degradação do IMD. Condições iniciais: IMD 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$, 160 mg de carepa ($6,4 \text{ g L}^{-1}$), H_2O_2 5 mmol L^{-1} e pH $3,0 \pm 0,05$ a 25 ± 1 °C	46

Figura 18 – Decaimento da concentração do IMD para cada granulometria de carepa utilizada. Condições iniciais: IMD 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$, 160 mg de carepa (6,4 g L^{-1}) e pH 3,0 \pm 0,05 a 25 \pm 1 $^{\circ}\text{C}$	47
Figura 19 – Decaimento da concentração do IMD para cada granulometria de carepa utilizada na degradação do IMD. Condições iniciais: IMD 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$, 160 mg de carepa (6,4 g L^{-1}), H_2O_2 5 mmol L^{-1} , etanol 50 mmol L^{-1} e pH 3,0 \pm 0,05 a 25 \pm 1 $^{\circ}\text{C}$	48
Figura 20 – Acompanhamento do pH reacional para cada granulometria na degradação do IMD. Condições iniciais: IMD 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$, H_2O_2 5 mmol L^{-1} , 160 mg de carepa (6,4 g L^{-1}) e pH 3,0 \pm 0,05 a 25 \pm 1 $^{\circ}\text{C}$	49
Figura 21 – Curva de calibração de H_2O_2 em solução aquosa de molibdato 2,4 mmol L^{-1} + H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , a 25 $^{\circ}\text{C}$	50
Figura 22 – Consumo de H_2O_2 na reação de degradação do IMD para as diferentes granulometrias de carepa em função do tempo de reação. Condições iniciais: IMD 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$, 160 mg de carepa (6,4 g L^{-1}), H_2O_2 5 mmol L^{-1} e pH 3,0 \pm 0,05 a 25 \pm 1 $^{\circ}\text{C}$	51
Figura 23 – Curva de calibração do Fe para o método da <i>orto</i> -fenantrolina em solução aquosa a 25 $^{\circ}\text{C}$, utilizando espectroscopia de absorção na região do UV-Vis	52
Figura 24 – Lixiviação de ferro durante a reação para cada granulometria de carepa. Condições iniciais: IMD 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$, 160 mg de carepa (6,4 g L^{-1}), H_2O_2 5 mmol L^{-1} e pH 3,0 \pm 0,05 a 25 \pm 1 $^{\circ}\text{C}$	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Elementos analisados na absorção atômica	28
Tabela 2	– Porcentagem de massa obtida para cada tamanho	32
Tabela 3	– Parâmetros hiperfinos de Mössbauer obtidos a partir dos espectros da Figura 14, para a carepa nos diferentes tamanhos de partícula	43
Tabela 4	– Porcentagem de massa de Fe total, e μg de Pb, Cu, Cd e Cr por mg de amostra, via Absorção Atômica	44
Tabela 5	– Consumo de H_2O_2 para cada tamanho ao final da reação	51
Tabela 6	– Quantificação de íons ferro lixiviados ao final da reação de degradação do IMD	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BSSF	Do inglês <i>Baosteel Slag Short-Flow</i>
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DRX	Difração de raio-X
EDX	Espectroscopia de raio-X por energia dispersiva
IMD	Imidacloprido
ISCD	Do inglês <i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NBR	Normas Brasileiras
UV-vis	Ultravioleta-visível
PIB	Produto Interno Bruto
POAs	Processos Oxidativos Avançados

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	Resíduo siderúrgico	16
2.2.1	<i>Carepa</i>	18
2.2	Uso de Resíduos da Siderurgia nos Processos Oxidativos Avançados (POAs)	20
2.3	Composto orgânico escolhido para sonda	22
3	OBJETIVOS	25
3.1	Objetivo Geral	25
3.2	Objetivos Específicos	25
4	METODOLOGIA	26
4.1	Soluções e reagentes	26
4.2	Granulometria da Carepa	26
4.3	Instrumentação	27
4.4	Caracterização da carepa	28
4.5	Ensaio de degradação do IMD	28
4.5.1	<i>Teste de adsorção do IMD</i>	29
4.5.2	<i>Estudos da atuação de $\cdot\text{OH}$ na reação</i>	29
4.5.3	<i>Acompanhamento do pH durante a reação</i>	30
4.6	Avaliação do consumo de H_2O_2 durante a reação	30
4.7	Avaliação de ferro dissolvido em solução durante a degradação do IMD	31
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
5.1	Separação e distribuição granulométrica da Carepa	32
5.2	Caracterização da carepa nos diferentes tamanhos obtidos	33
5.2.1	<i>Microscopia eletrônica de varredura e EDX</i>	33
5.2.2	<i>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho</i>	38
5.2.3	<i>Análises de Difração de raio-X</i>	39
5.2.4	<i>Espectroscopia Mössbauer</i>	41
5.2.5	<i>Análise elementar por espectroscopia de absorção atômica</i>	43
5.3	Avaliação da capacidade de degradação do imidacloprido pela carepa nas diferentes granulometrias	44

5.3.1	<i>Avaliação da adsorção, espécie reativa de oxigênio e pH na reação</i>	47
5.3.1.1	<i>Avaliação da adsorção do IMD na carepa</i>	47
5.3.1.2	<i>Determinação da espécie reativa de oxigênio formada</i>	48
5.3.1.3	<i>Avaliação da variação do pH durante a reação</i>	48
5.4	Consumo de H₂O₂ para as diferentes granulometrias da carepa	49
5.5	Avaliação da quantidade de íons de ferro dissolvidos durante a reação	52
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	55
	REFERÊNCIAS	56

1 INTRODUÇÃO

O processo industrial utiliza-se de uma quantidade de recursos naturais consideráveis e cada vez mais se torna indispensável para o ser humano. No entanto, há uma geração de diversos resíduos, que podem apresentar uma preocupação sobre os seus impactos negativos no meio ambiente devido ao seu descarte incorreto. Apesar disso, estes resíduos podem ter outras utilidades ou serem reutilizados, como é o caso dos resíduos da indústria siderúrgica (MORESCO, 2019).

A indústria siderúrgica é importante tanto por conta da produção do aço a partir de um dos elementos mais abundantes do mundo que é o ferro e também pela sua geração de resíduos/coprodutos no processo (COSTA, 2017; AMORIM, 2010). Estes resíduos possuem um valor agregado, pois são reaproveitados em diversas áreas como da construção civil e engenharia (BRASIL, 2021).

Estes resíduos apresentam diversas características físicas e químicas e com isso se tornaram um atrativo pra ser aplicadas em outras áreas, visando ser uma alternativa de baixo custo e para minimizar e ajudar nas questões ambientais (MARTINS, 2006). Há alguns trabalhos reportados na literatura que fazem estudos de aplicação na área da construção civil, como matéria prima, usado em processos de adsorção e na catálise de Processos Oxidativos Avançados (POAs) para promover a degradação de compostos orgânicos (BENITTEZ *et al.*, 2022; CHEN *et al.*, 2017; COSTA, 2017).

Dentre estes resíduos têm-se a carepa que é gerada no processo de lingotamento e laminação do aço bruto e corresponde a 2% do total de resíduos gerados na produção do aço, sendo entorno de 13 Kg de carepa gerada por cada tonelada de aço que é produzido (BRASIL, 2021). A carepa é um resíduo que se apresenta em diferentes tamanhos e tem como principais componentes químicos os óxidos de ferro: wustita (FeO), hematita (Fe₂O₃) e magnetita (Fe₃O₄), que garante uma composição superior de 70% de ferro, tornando a carepa um atrativo para aplicação em POAs, através das reações de Fenton (COSTA, 2017; MORESCO, 2019).

Os POAs são técnicas usadas para promover a formação de agentes oxidantes fortes, capazes de promover a degradação de compostos orgânicos, sendo o mais comum o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) que possui um potencial redox de 2,80 V. A reação mais utilizada para a formação deste radical é a de Fenton, que consiste na utilização de íons Fe²⁺ e peróxido de hidrogênio (H₂O₂), sendo um processo homogêneo (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; GU *et al.*, 2013; NASCIMENTO *et al.*, 2017).

No entanto, a utilização dos resíduos nos POAs, principalmente da carepa, se dá

pela presença de ferro na sua composição, atuando como catalisador para promover a geração do radical em meio heterogêneo e por lixiviação de íons ferro no meio, por um processo homogêneo (COSTA, 2017).

Desta forma, a carepa se torna um atrativo na viabilidade de contornar problemas ambientais relacionados a compostos orgânicos potencialmente tóxicos. Estes compostos causam preocupação quanto aos impactos ambientais da matéria orgânica gerada e que, por vezes, nem sempre possuem um tratamento adequados (STARLING; AMORIM; LEÃO, 2019). Devido a isto, faz-se necessário estudos para aplicação de técnicas mais eficientes para remediação destes compostos orgânicos.

Dentre as indústrias que sintetizam compostos orgânicos potencialmente tóxicos, têm-se a agroquímica, que teve um crescimento recorde relacionado à liberação de agrotóxicos comercializados no Brasil, o que causa uma preocupação sobre o impacto ambiental que poderá causar (G1, 2021; SOBRINHO, 2019). Dentre estes agrotóxicos, está o imidacloprido (IMD), pertencente ao grupo dos Neonicotinóides que tem um grande destaque por seu crescimento de consumo no mercado agrícola. O IMD afeta principalmente insetos, através do sistema nervoso e possui uma expressiva solubilidade em água de $0,58 \text{ g L}^{-1}$ (Cui *et al.*, 2020; HAYAT *et al.*, 2020; PATIL *et al.*, 2014). É relatado a contaminação de organismo não-alvos pela IMD, principalmente abelhas e a presença do mesmo em águas superficiais, tornando-o uma problemática ambiental (Cui *et al.*, 2020; OTESBELGUE; SANTOS; BLOCHTEIN, 2018).

Desta forma, o presente trabalho propôs avaliar diferentes tamanhos de partículas da carepa e sua habilidade como catalisador na geração de radical hidroxila para a decomposição do imidacloprido em sistema heterogêneo e ou homogêneo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

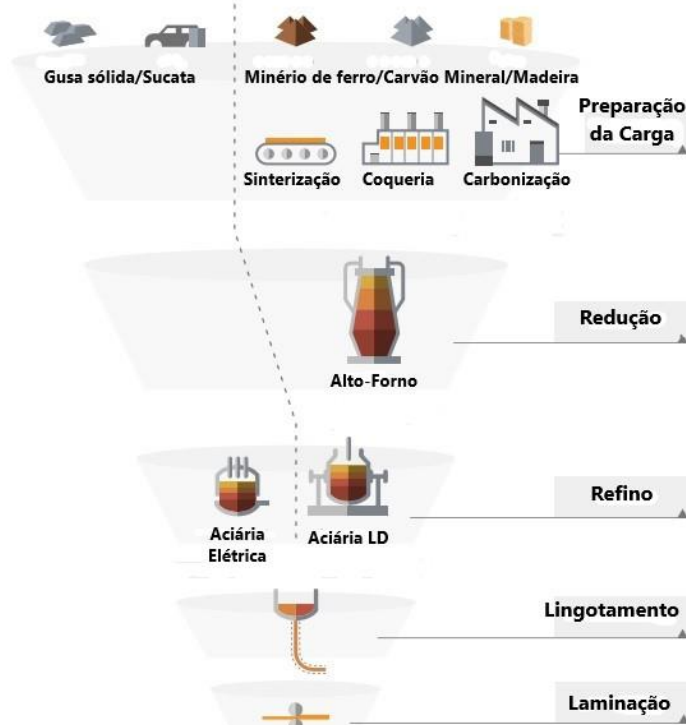
2.1 Resíduo siderúrgico

A indústria siderúrgica, tem uma grande importância econômica e social pois envolve a geração de milhares de empregos, tendo uma participação no Produto Interno Bruto (PIB) com aproximadamente 1,9% no ano de 2020 segundo Santos (2021), além de ser provedora de insumos para diversos outros setores da indústria de transformação.

O ferro, elemento central para a indústria siderúrgica, é abundante e pode se encontrar na forma de minerais associados a oxigênio ou sílica, e combinado com o carbono, forma-se uma liga metálica que é o aço (COSTA, 2017; AMORIM, 2010).

A forma de produção do aço pode ocorrer de maneira mais comum através de dois tipos de usinas produtivas: as integrais e semi-integrais. Nas semi-integrais a produção é a partir de materiais de ferro já processados, como o ferro gusa e materiais de sucata. Assim, elas apresentam duas etapas que são o refino e a laminação. Já as integrais apresentam todas as etapas de produção do aço, como a preparação de carga, redução, refino e a laminação. A Figura 1 ilustra as etapas de produção do aço (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2023).

Figura 1 – Etapas de produção do aço: a esquerda etapas da usina semi-integrais e a direita da usina integrais.

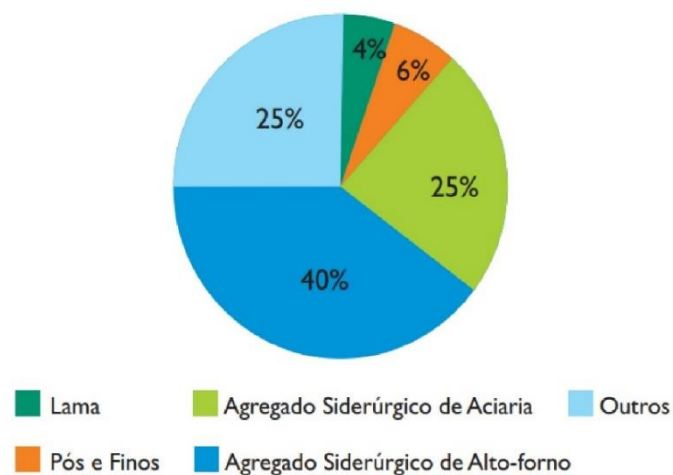


Fonte: Adaptado do Aço Brasil, relatório de sustentabilidade (2021).

Os dados de produção de aço na indústria siderúrgica no Brasil, indicam que foram produzidos cerca de 31,4 milhões de toneladas de aço bruto em 2020, segundo o Instituto Aço Brasil, e o Ceará teve uma participação de 9,1% desta produção. O Instituto traz dados referentes as empresas associadas a ele, na qual representam 86% da produção total do Brasil, ou seja, 27 milhões de toneladas de aço bruto, sendo que são gerados entorno de 629 kg de resíduos para cada tonelada de aço produzida (BRASIL, 2021).

Estes resíduos podem ser subdivididos em uma diversidade de subtipos, dependendo do tipo de resíduo gerado nas várias etapas da produção do aço, redução, refino, lingotamento e laminação, como mostrado na Figura 2.

Figura 2 – Geração de coprodutos/resíduos siderúrgicos por tipo (2020).



Fonte: Instituto Aço Brasil (2021).

E por serem obtidos em diferentes processos, estes resíduos apresentam características morfológicas e composição química diferentes, o que os torna atrativos para uma série de aplicações como na indústria de cimenteira, na infraestrutura de construção de estradas e ruas, bem como na fabricação de telhas, tijolos e materiais de cerâmica e também na agronomia. Desta forma estes resíduos tem um reaproveitamento considerável, sendo de 93% no ano de 2020 (BRASIL, 2021).

Martins (2006) sugere que os resíduos siderúrgicos possam ser aplicados na remediação de impactos ambientais. Assim, trabalhos visam aproveitar as características químicas destes materiais e propor uma nova aplicação para os mesmos, como é o caso do uso alternativo da escória de aciaria *Baosteel Slag Short-Flow (BSSF)* para substituir agregados naturais já usados

na fabricação de concreto, por possuir CaO, SiO₂, ferritas, silicatos e óxidos de ferro (BENITTEZ *et al.*, 2022; CHEN *et al.*, 2017).

Observa-se ainda o uso destes resíduos como adsorvente pela presença de SiO₂, C, Fe₂O₃ que podem favorecer este processo para determinados tipos de elementos. Neste sentido, o trabalho publicado por Ahmaruzzaman (2011) faz uma comparação de trabalhos que usam diferentes resíduos na remoção de metais pesados em águas residuais, demonstrando a sua viabilidade e aplicação de baixo custo. Santos (2013), realizou um trabalho de adsorção usando resíduos do alto-forno e aciarias para remoção de emulsões oleosas, matéria orgânica de efluentes.

Assim, o uso destes resíduos visando aplicações alternativas de baixo o custo, que tenham um impacto ambiental positivo torna-se bastante interessante. Este fato motivou a estudar a carepa para aplicação em processos oxidativos avançados, visando a degradação de contaminantes orgânicos em águas.

2.1.1 Carepa

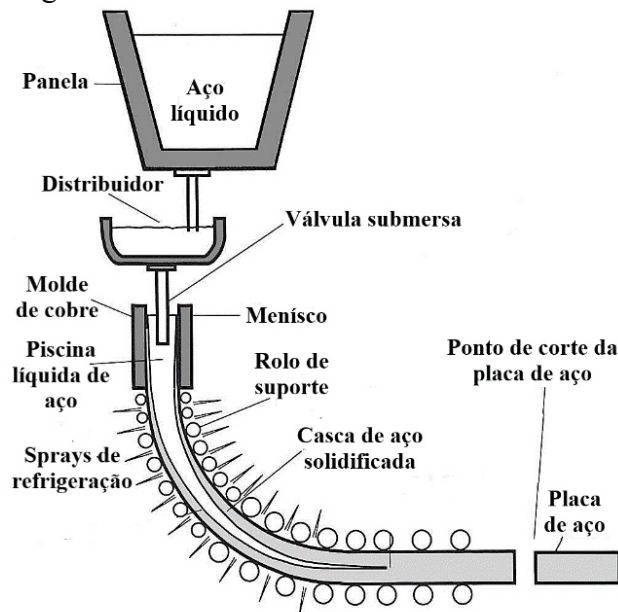
A carepa é um resíduo da indústria siderúrgica gerado na parte de lingotamento, laminação e no acabamento do aço. Cerca de mais de 95% da indústria moderna da siderúrgica, utiliza-se do lingotamento contínuo para a produção do aço bruto (WANG; CAI; ZHANG, 2018).

O funcionamento do lingotamento contínuo ocorre após o aço passar pelas aciarias no processo de refinamento. O aço líquido é despejado em distribuidor que permite seu escoamento, evitando-se o contato com o ar para não haver alteração química. O aço líquido é despejado em um molde de cobre e refrigerados com água em altas pressões. A fim de evitar atritos entre o aço solidificado e o molde, é realizado um movimento oscilatório e com auxílio de um pó fluxante composto de diversos óxidos e CaF₂, que entram em contato com aço líquido e, em altas temperaturas, se torna um material viscoso que fica entre o aço solidificado e o molde de cobre, para não haver o “*breakout*”, ou seja, um rompimento de veio quando a casca de aço solidificada apresentar falhas. Após a formação do lingote semi-solidificado ainda com uma coloração rubra é realizada a retirada do lingote através de rolos que possuem spray d'águas que vão resfriando ao decorrer do processo (BORBA, 2011; THOMAS, 2001). A Figura 3 ilustra o funcionamento do lingotamento contínuo.

Quando o lingote entra em contato com o oxigênio presente no ar atmosférico, começa a se formar uma crosta quebradiça na superfície devido ao gradiente de temperatura,

que posteriormente será retirada, a fim de evitar perda de qualidade do aço. Esse material retirado é denominado Carepa, a sua retirada pode ser feita através de dois processos: mecânico e/ou químico (LEITE, 2008; LOBATO, 2014).

Figura 3 – Esquema de como funciona o lingotamento contínuo.



Fonte: Adaptado de Thomas (2001).

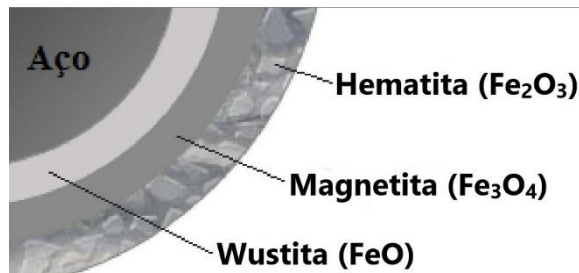
O processo mecânico ocorre através da laminação a quente onde o lingote é reaquecido, formando uma carepa quebradiça e passa por cilindros giratórios que tem o intuito de modelar o lingote de aço, então a força mecânica dos cilindros do laminador quebram a carepa formada no lingotamento contínuo e nesse processo de reaquecimento, usam-se jatos de água e escovas para ajudar na remoção, boa parte da carepa é retirada neste processo. Após este processo a carepa restante é retirada através de outro processo denominado como decapagem química, que consiste no uso uma solução ácida de HCl diluída a uma temperatura entre 80 e 90 °C (COSTA, 2017; LEITE, 2008; LOBATO, 2014).

Segundo o Instituto Aço Brasil, no ano 2020 a geração de carepa correspondeu a 2% dos resíduos totais, ou seja, aproximadamente 13 kg de carepa são gerados a cada tonelada de aço produzido (BRASIL, 2021). Ela é considerada por alguns trabalhos um resíduo sólido perigoso de acordo com norma da ABNT NBR 10004, por conta dos ácidos usados na decapagem e também por ter a presença de metais pesados mesmo em menor quantidades, podendo então prejudicar o meio ambiente ou a saúde pública (COSTA, 2017; CUNHA *et al.*,

2006; LOBATO, 2014).

A carepa é um material que pode apresentar tamanhos menores que 5 mm e pode chegar a ser maior que 0,1 mm e a sua composição química apresenta uma maior quantidade de ferro, chegando a ser superior a 70%. Pode apresentar também um pouco de óleo (~1%) e outros elementos em menor quantidade como Al, Mn, Si e O (CUNHA *et al.*, 2006; BAGATINI *et al.*, 2011; MARTÍN; LÓPEZ; TORRALBA, 2012; UMADEVI *et al.*, 2012). Esta grande quantidade de ferro é devido aos óxidos de ferro presentes na carepa como: wustita (FeO), hematita (Fe₂O₃) e magnetita (Fe₃O₄), sendo wustita o majoritário entre os óxidos, sendo que uma pequena quantidade de ferro metálico também pode ser encontrada (COSTA, 2017; CUNHA *et al.*, 2006; BAGATINI *et al.*, 2011). A disposição dos óxidos de ferro na carepa se dá em camadas, à medida que esta vai ficando mais externa em relação ao aço, aumenta-se a presença de oxigênio, como pode ser observado na Figura 4 (COSTA, 2017; LEITE, 2008; LOBATO, 2014).

Figura 4 – Distribuição dos óxidos de ferro na carepa.



Fonte: Adaptado de Costa (2017).

A carepa por ter uma quantidade de ferro expressiva, e possuir uma baixa quantidade de impurezas, mantendo características físico-químicas constantes, se torna um atrativo para ser utilizada em diversos processos. Nos processos oxidativos avançados pode servir como fonte de íons ferro (Fe²⁺) ou catalisador, através das reações de Fenton ou tipo Fenton na degradação de compostos orgânicos (COSTA, 2017; MORESCO, 2019; SILVA, 2013).

2.2 Uso de Resíduos da Siderurgia nos Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os POAs são processos físico-químicos que apresentam a capacidade de degradar compostos orgânicos, devido a formação de oxidantes fortes, sendo o mais usual o radical hidroxila ([•]OH), que pelo seu potencial redox de 2,80 V, pode reagir com os compostos

orgânicos, decompondo-os ou até convertendo-os em CO₂ e H₂O, cujo o processo é denominado de mineralização. Apesar do $\cdot\text{OH}$ ser descrito como um radical não-seletivo, sua interação com moléculas orgânicas pode ocorrer através de 3 formas: remoção de hidrogênio (Equação 1), transferência de elétrons (Equação 2) e/ou adição do radical a uma ligação saturada (Equação 3) (AMORIM; LEÃO; MOREIRA, 2009; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; GU *et al.*, 2013; NASCIMENTO *et al.*, 2017).



Os POAs são bem versáteis por apresentarem uma diversidade de técnicas para a geração do radical hidroxila, como a eletroquímica, fotocatalise, cavitação, sonólise, dentre outros (AMORIM, 2010; COSTA, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2017). Dentre estas técnicas tem-se a reação de Fenton, conhecida a mais de 100 anos e bastante aplicada nos POAs para formação do radical hidroxila, por sua alta performance e simplicidade, e natureza não-toxica (AMORIM, 2010; NASCIMENTO *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2019). Essa reação é dependente do pH, tendo uma faixa ideal entre 2 a 4 e pode se processar como reações catalíticas homogênea e heterogênea (AMORIM, 2010; NASCIMENTO *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2014).

No processo de Fenton homogêneo, a catálise ocorre na mesma fase, ou seja, líquida, e são utilizados os íons de Fe²⁺ e H₂O₂ no qual possui um potencial redox de 1,77 V para gerar o radical hidroxila (Equação 4). Já o processo heterogêneo, a catálise ocorre na superfície do catalisador (Equação 5), e apresenta duas vantagens: os óxidos de Fe no catalisador sólido, de forma que evita a formação de lodo de hidróxido de ferro em grandes quantidades, além da possibilidade de reuso, pela fácil recuperação do catalisador (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; COSTA *et al.*, 2019; HE *et al.*, 2016; LIN; GUROL, 1998; NASCIMENTO *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2014; ZHU *et al.*, 2019).



Além das reações de Fenton típicas, existem as reações do tipo-Fenton que usam outros reagentes para promover a geração de radicais, como é o caso do persulfato (S₂O₈²⁻) e peroximonossulfato (HSO₅⁻), que possuem um potencial redox de 2,01 V e 1,82 V

respectivamente. Esses reagentes são utilizados para gerar o radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$ que tem um potencial redox de 2,5 – 3,1 V. Nas reações do tipo-Fenton também são utilizados outros metais além de Fe como o Cu, Mn e Co para promover a geração dos radicais (Equações 6 e 7) (LIN *et al.*, 2019; RODRÍGUEZ *et al.*, 2020; WANG; WANG, 2018).



Desta forma, os resíduos oriundos da siderurgia se tornam um atrativo pra sua aplicação nos POAs nas remediações de compostos orgânicos poluentes, pois os impactos de outras indústrias como a agroquímica, química, cosméticos e farmacêuticos aumentam a produção de matéria orgânica e materiais sintéticos que são consumidos e também descartados, os quais podem ser facilmente identificados e quantificados em matrizes aquáticas (STARLING; AMORIM; LEÃO, 2019). Então colocar estes resíduos/coprodutos de baixo custo para promover a decomposição de compostos orgânicos que são gerados e descartados, é interessante justamente pelo fato de se ter um resíduo sendo tratado por outro resíduo (COSTA *et al.*, 2019; MORESCO, 2019; URMI; KURNY; GULSHAN, 2015).

No entanto é importante observar a quantidade de ferro dissolvido na reação, o que pode tornar o seu uso inviável, pelo impacto que pode causar no meio ambiente. Por exemplo o CONAMA de nº 430, estabelece uma quantidade de ferro dissolvido em 15 mg L⁻¹ para o descarte em corpos hídricos e há alguns resíduos que apresentam uma quantidade muito grande de ferro, como é o caso da carepa (BRASIL, 2011).

2.3 Composto orgânico escolhido para sonda

Dentre as indústrias de matéria orgânica e materiais sintéticos destaca-se a indústria agroquímica onde há os agrotóxicos ou defensivos agrícolas (DEVI *et al.*, 2019; NASCIMENTO *et al.*, 2017). No entanto, o uso destes compostos causa grande preocupação, principalmente por que nos últimos anos o Brasil teve um aumento bastante significativo da liberação destes produtos para uso agrícola, batendo recordes todos os anos desde 2016 (G1, 2021; SOBRINHO, 2019). Além disso, o Brasil está entre os 4 maiores consumidores destes produtos no mundo (PAUMGARTTEN, 2020).

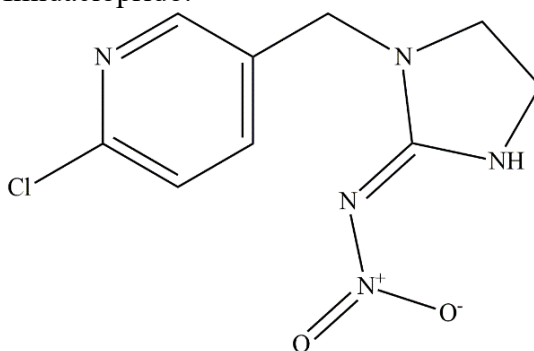
O uso dos agrotóxicos tem uma importância quando se pensa na demanda alimentar, para uma população crescente, visando garantir a segurança alimentar (OLIVEIRA, 2017).

Nessa perspectiva, os agrotóxicos têm sido usados na agricultura devido ao aumento da produção agrícola com o intuito de eliminar ou repelir pragas que estejam afetando uma determinada plantação, evitando assim perdas e melhorando o rendimento (NASCIMENTO *et al.*, 2017; ZIKANKUBA *et al.*, 2019).

No entanto, é importante ressaltar que o uso destes produtos pode gerar impactos ao meio ambiente, pois em geral eles não atingem somente o alvo, mas podem atingir outros organismos, já que podem ser considerados como contaminantes difuso ou não pontuais. Através de escoamentos, ventos, erosão e lixiviação, podem também atingir localidades fora do seu ambiente de origem de aplicação (SEVERO *et al.*, 2020; ZIKANKUBA *et al.*, 2019).

Dentre estes agrotóxicos está o grupo dos Neonicotinoides, compostos derivados da nicotina, que estão no mercado agrícola global desde a década de 90, e que tiveram um grande crescimento comercial pela sua eficiência no controle de insetos (QUEIROZ; SILVA; PAIVA, 2021; RÓZSA *et al.*, 2019). Neste grupo de compostos está o Imidacloprido (IMD) (1-(6-chloro-3-pyridylmethyl)-N-nitro-imidazolidin-2-ylideneamine), que atua como neurotóxico, especialmente para insetos, desta forma atingem o sistema nervoso central, podendo causar desorientação ou levá-los à morte. A Figura 5 representa a estrutura química do IMD.

Figura 5 – Estrutura química do Imidacloprido.



Fonte: Autor (2023).

No Brasil, aproximadamente 40 culturas fazem uso deste composto, o qual está entre os 10 produtos mais comercializados no país. O IMD possui uma alta estabilidade em solo, em torno de 100 – 1230 dias. Tem uma solubilidade em água de 0,58 – 0,61 g L⁻¹ é bastante estável, não sofrendo hidrólise por mais de 30 dias, mas, sofre fotólise. Sua aplicação não ocorre diretamente em água, mas é usado em pulverização, imersão de mudas, gotejamento, a depender da cultura e também pode ser usado como revestimento em algumas sementes (BRASIL, 2019;

HAYAT *et al.*, 2020; PATIL *et al.*, 2014; THUNNISSEN *et al.*, 2020).

O IMD causa uma preocupação ambiental, pois após aplicação ou pulverização pode ocorrer contaminação por escoamento aos corpos hídricos. Devido sua estabilidade em água, o IMD tem bioacumulação e uma baixa biodegradabilidade, sendo então um composto orgânico persistente (Cui *et al.*, 2020; HAYAT *et al.*, 2020; THUNNISSEN *et al.*, 2020). Segundo Cui *et al.* (2020), foi detectado a presença de IMD em águas superficiais, gerando grande preocupação pois o mesmo afeta diretamente os organismos aquáticos (Cui *et al.*, 2020; HAYAT *et al.*, 2020; PATIL *et al.*, 2014). O IMD afeta também organismos não-alvo, como é caso das abelhas, peixes e outros insetos e até mesmo aves (BRASIL, 2019).

Thunnissen e colaboradores (2020), relataram que é possível associar a diminuição de insetos na região de quantificação à presença de IMD, causando um desequilíbrio ambiental (BRASIL, 2019; DELKASH-ROUDSARI *et al.*, 2020; MARTÍNEZ *et al.*, 2019; OTESBELGUE; SANTOS; BLOCHTEIN, 2018). E a questão das abelhas se torna uma preocupação ambiental relevante, devido ao fato delas serem um dos principais polinizadores do mundo. No Brasil boa parte das culturas que fazem uso do IMD, também necessitam de polinizadores para garantir uma qualidade ao produto (BRASIL, 2019; OTESBELGUE; SANTOS; BLOCHTEIN, 2018). A Europa tem uma restrição muito grande quanto a utilização do IMD, sendo o seu uso proibido em culturas que façam uso de polinizadores (BRASIL, 2019).

Tendo em vista que os tratamentos de esgotos não têm a capacidade de remover esse tipo de composto químico (STARLING; AMORIM; LEÃO, 2019), estudos vêm sendo conduzidos no intuito de promover a degradação de IMD utilizando os POAs (FERNANDES *et al.*, 2021; HAYAT *et al.*, 2020; PATIL *et al.*, 2014).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Separar e avaliar o efeito de diferentes tamanhos de partículas da carepa, um resíduo oriundo da indústria siderúrgica, como catalisador na geração de radical $\cdot\text{OH}$, utilizando a reação de decomposição do imidacloprido como sonda.

3.2 Objetivos Específicos

- Separar a carepa, em diferentes tamanhos de partículas;
- Caracterizar o resíduo quanto a morfologia e composição química;
- Determinar o ferro contido no resíduo, realizando abertura das amostras;
- Avaliar a geração de radicais $\cdot\text{OH}$ por meio de POA com H_2O_2 frente a degradação do IMD em amostra sintética, utilizando a carepa nos diferentes tamanhos de partículas como catalisador;
- Avaliar a cinética de consumo de peróxido de hidrogênio durante a reação;
- Avaliar a cinética de lixiviação de ferro durante a reação.

4 METODOLOGIA

4.1 Soluções e reagentes

O resíduo selecionado para este trabalho foi a carepa de placa, oriunda do processo de lingotamento contínuo, sem nenhum tipo de pré-tratamento. O resíduo obtido através de uma siderurgia do estado do Ceará foi armazenado a seco.

O reagente IMD padrão analítico (99,9%, Sigma Aldrich), solução padrão de peróxido de hidrogênio (Vetec 35%), ácido clorídrico (36,5-38%, Synth), hidróxido de sódio micropérola (98%, Synth), orto-fenantrolina monohidratada (99,5%, Vetec), cloridrato de hidroxilamina (99%, Vetec), molibdato de amônio tetra hidratado (99%, Vetec), álcool etílico (95%, Synth), ácido sulfúrico (95-98%, Synth), acetato de sódio tri hidratado (99%, Vetec), sulfato ferroso heptahidratado (99%, Dinâmica) e ácido nítrico (65%, Synth), foram usados como recebidos.

Cristais de IMD utilizados para o preparo da solução para degradação foram obtidos a partir do produto comercial CIGARAL[®] (70% m/m), por extração líquido-líquido, usando acetato de etila (99,5%, Synth) como solvente extrator. Foi preparada uma solução estoque de 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de IMD a partir dos cristais obtidos na extração.

Preparou-se as seguintes soluções: solução de acetato de sódio 2 mol L^{-1} , solução de hidroxilamina 5% (m V^{-1}), solução de orto-fenantrolina 0,1% (m V^{-1}), solução de molibdato 2,4 mmol L^{-1} em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , solução de HNO_3 1 mol L^{-1} , solução de HCl 0,1 mol L^{-1} , solução de NaOH 0,1 mol L^{-1} e solução de Fe^{2+} 101,2 ppm.

Todas as soluções foram preparadas em água purificada pelo sistema Mili-Q (Milipore).

4.2 Granulometria da carepa

Como a carepa se mostrou um resíduo heterogêneo em tamanho, realizou-se a separação de suas partículas por granulometria, utilizando 3 peneiras de diferentes diâmetros: 0,25; 0,84 e 2,00 mm (Granutest), sendo possível obter 4 diferentes tamanhos de partículas. O processo de separação foi realizado com o auxílio de um vibrador para peneiras (Produtest) por 15 minutos, com o reostato na intensidade 1. Os diferentes tamanhos de partículas obtidos, menor que 0,25, entre 0,25 e 0,84, entre 0,84 e 2,00 e maior que 2,0 mm de diâmetro foram denominadas T1, T2, T3 e T4, respectivamente.

4.3 Instrumentação

As medidas de absorção eletrônica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) foram feitas utilizando um espectrofotômetro Cary 60 (Agilent Technologies).

Os experimentos de degradação foram conduzidos em um banho agitador Dubnoff com temperatura controlada (Nova Ética).

As pesagens de massa foram realizadas em uma balança analítica modelo ATX224 (Shimadzu) e para as medidas de pH utilizou-se um pHmetro modelo FiveEasy F20 (Mettler Toledo), com eletrodo de vidro combinado (sensor LE).

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura Quanta 450 FEG-FEI com o EDX, localizado na Central Analítica da Universidade Federal do Ceará (UFC).

As análises de infravermelho (IV) foram realizadas em pastilha de KBr, utilizando o espectrofotômetro modelo IRTracer-100 (Shimadzu) na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} .

Para as análises de difração de raios-X utilizou-se um difratômetro para amostras policristalinas, modelo DMAXB – Rigaku gerador de raios-X de 2kW, usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) e o tubo operado a 40 kV a 25 mA com ângulo de 2θ na faixa de 20 a 80° e taxa de varredura de 0,5 $^\circ \text{ min}^{-1}$, localizado no Laboratório de Raios-X do Departamento de Física da UFC.

Os espectros de Mössbauer foram registrados à temperatura ambiente com um espectrômetro SEE Co modelo W302 usando geometria de transmissão. Foi utilizada uma fonte radioativa $\text{Rh}(^{57}\text{Co})$. Os parâmetros de Mössbauer foram obtidos ajustando os dados experimentais com o pacote de software NORMOS. Todos os espectros foram calibrados em relação aos deslocamentos de isômeros (δ) relativos a $\alpha\text{-Fe}$.

As análises elementares foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica em chama SpectrAA 220FS (Varian), localizado no Laboratório de Análises de Traços (LAT) do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da UFC. Os elementos analisados e seus respectivos comprimento de onda e a faixa de quantificação, estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Elementos analisados na absorção atômica

Elementos Analisados	Comprimento de onda (nm)	Faixa de quantificação (mg L⁻¹)
<i>Cu</i>	324,7	0,03 – 10,0
<i>Cd</i>	228,8	0,02 – 3,0
<i>Cr</i>	357,9	0,06 – 15,0
<i>Fe</i>	248,3	0,1 – 15,0
<i>Pb</i>	217,0	0,1 – 30,0

Fonte: Autor (2023).

4.4 Caracterização da carepa

A caracterização da carepa foi realizada para todos os tamanhos de partícula obtidos, utilizando-se as seguintes técnicas: Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDX), Difração de raio-X (DRX) e análise elementar dos elementos da tabela 1 por espectroscopia de absorção atômica em chama.

Para a análise elementar dos metais, 40 mg do resíduo de maior tamanho obtido no item 3.1 e 20 mg dos demais tamanhos foram dissolvidos, separadamente, em solução de água régia (HCl + HNO₃ 3:1 v/v). Logo após, as misturas foram evaporadas quase à secura, utilizando uma chapa aquecedora, e o volume restante foi diluído em água ultrapura para 25 mL em balão volumétrico. Para análise de Fe foi realizada uma segunda diluição utilizando 100 µL da solução recém preparada, já filtradas por um filtro PTFE de 0,22 µm e transferido para um tubo Falcon e aferido para 15 mL para o maior tamanho e 10 mL para os demais tamanhos e o pH ajustado entre 2 e 3, com HNO₃ 1 mol L⁻¹. Para as análises dos demais elementos Cu, Pb, Cr e Cd não foi preciso realizar uma segunda diluição. Todos estes experimentos foram feitos em triplicata. As amostras então foram levadas para a análise de espectroscopia de absorção atômica em chama.

Para as análises de infravermelho, raio-X e Mössbauer, os dois maiores tamanhos obtidos (T3 e T4) foram macerados manualmente.

4.5 Ensaios de degradação do IMD

Para avaliar a efetividade da carepa em produzir radicais hidroxila a partir do peróxido de hidrogênio, ensaios catalíticos foram seguidos pela degradação do imidacloprido. Para isso, os ensaios catalíticos foram realizados utilizando-se 25 mL de solução de IMD 50 µmol L⁻¹, adicionados a erlenmeyers de 125 mL contendo 160 mg (6,4 g L⁻¹) do resíduo para

cada tamanho. Em seguida, o pH inicial dos sistemas foi ajustado para 3 com as soluções de HCl e NaOH 0,1 mol L⁻¹ e foi adicionado um volume de 22 μL da solução padrão de H₂O₂ de modo a obter uma concentração de peróxido de 5 mmol L⁻¹. Os sistemas foram mantidos sob agitação a 130 rpm por duas horas no banho *Dubnoff*, sendo esse procedimento realizado em triplicata para todos os tamanhos nesta condição previamente otimizada. Nos determinados períodos de 10, 30, 60, 90, e 120 minutos, as soluções foram analisadas por UV-Vis, para a quantificação do IMD a 270 nm, utilizando uma curva de calibração construída a partir de soluções de IMD de padrão analítico na faixa de 1,96 a 97,80 μmol L⁻¹. Por meio das equações 8 e 9, foi possível determinar índices de remoção do IMD:

$$C_t = \frac{(Abs + 0,0253)}{0,0223} \quad (8)$$

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\% \quad (9)$$

em que C₀ é a concentração inicial do IMD e C_t é a concentração de IMD obtida pela curva analítica em determinado tempo de reação.

4.5.1 Teste de adsorção do IMD

Foram realizados ensaios de adsorção utilizando as mesmas condições do item 4.5 sem a utilização de H₂O₂, com o intuito de verificar se há participação da adsorção no decaimento da concentração do IMD. Utilizando a curva de calibração construída na faixa de 1,96 a 97,80 μmol L⁻¹ a partir de soluções de IMD de padrão analítico no UV-Vis no comprimento de onda de 270 nm e as equações 8 e 9, foi possível determinar a remoção do IMD no mesmo período de tempo determinado na Seção 4.5, este processo foi realizado em triplicata para todos os tamanhos.

4.5.2 Estudos da atuação de [•]OH na reação

Os testes foram realizados para verificar se o radical [•]OH gerado no meio era responsável pela degradação, decaindo a concentração do IMD. Para isto utilizou-se as mesmas condições do item 4.5 e como sequestrante do [•]OH, usou-se o Etanol com uma concentração de 10 vezes a do H₂O₂, ou seja, 50 mmol L⁻¹, para isso era adicionado um volume de 70 μL da

solução padrão de Etanol, e quantificou-se a concentração do IMD usando a curva de calibração construída na faixa de 1,96 a 97,80 $\mu\text{mol L}^{-1}$ a partir de soluções de IMD de padrão analítico no UV-Vis no comprimento de onda de 270 nm e as equações 8 e 9, no mesmo período de tempo da Seção 4.5, para verificar se houve decaimento da concentração do IMD, este experimento foi realizado em triplicata para todos os tamanhos.

4.5.3 Acompanhamento do pH durante a reação

O acompanhamento foi realizado a fim de verificar se o pH do meio ao iniciar a reação variava de maneira significativa no decorrer do experimento. Para o acompanhamento foi utilizado as mesmas condições da Seção 4.5, através do pHmetro verificou-se o pH do meio antes do ajuste para 3, em seguida deu início a reação e no mesmo período da Seção 4.5 foram realizadas as leituras do pH no meio. Este experimento foi realizado em duplicata para todos os tamanhos.

4.6 Avaliação do consumo de H_2O_2 durante a reação

Para avaliar o consumo de H_2O_2 durante a reação foi utilizado o método adotado por Chai *et al.* (2004) usando molibdato. Desta forma, nos tempos de 0, 10, 30, 60, 90 e 120 minutos pipetou-se uma alíquota do sistema reacional e transferiu-se para um eppendorf contendo 1 mL da solução de molibdato 2,4 mmol L^{-1} em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . As amostras foram analisadas por UV-vis no comprimento de onda de 350 nm, e por meio de uma curva de calibração na faixa de 0,35 a 3,5 mmol L^{-1} de H_2O_2 , foi efetuada a determinação do H_2O_2 consumido usando as equações de 10 a 12.

$$\text{H}_2\text{O}_2_t = \frac{(\text{Abs} - 0,0284)}{0,3751} \quad (10)$$

$$\text{H}_2\text{O}_2_r = \frac{(\text{H}_2\text{O}_2_t \times V_{\text{análise}})}{V_{\text{amostra}}} \quad (11)$$

$$\text{H}_2\text{O}_2_{\text{con}} = \text{H}_2\text{O}_2_{\text{ini}} - \text{H}_2\text{O}_2_r \quad (12)$$

O H_2O_2_t é a concentração de peróxido obtido pela curva, H_2O_2_r é concentração do peróxido restante no sistema, V_{amostra} é o volume de amostra utilizado e $V_{\text{análise}}$ é a soma do V_{amostra} mais o 1 mL da solução de molibdato. Já $\text{H}_2\text{O}_2_{\text{con}}$ é concentração de peróxido consumida

e H_2O_2 $_{ini}$ é concentração inicial no processo de degradação. Este experimento foi realizado em triplicata para todos os tamanhos.

4.7 Avaliação de ferro dissolvido em solução durante a degradação do IMD

Para a avaliação do teor de ferro dissolvido da carepa durante a reação de degradação do IMD, foi utilizado o método da *orto*-fenantrolina tendo como referência o que é descrito no *Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA 1998).

Coletou-se determinado volume de amostra, que foi transferido a um eppendorf de 2 mL, adicionado 0,05 mL da solução de hidroxilamina 5%, agitando manualmente. Em seguida, adicionou-se 0,04 mL da solução de *orto*-fenantrolina 0,1%, após a agitação, adicionou-se 0,02 mL da solução de acetato 2 mol L⁻¹, aferindo o volume para 1 mL. Usando uma curva de calibração de Fe²⁺ na faixa de 0,1 a 3 mg L⁻¹, por espectrofotometria UV-vis foi determinada a quantidade de ferro dissolvido em solução, no comprimento de onda de 510 nm, nos tempos determinados da Seção 4.5 usando as equações 13 e 14.

$$Fe_t = \frac{(Abs - 0,004)}{0,2003} \quad (13)$$

$$Fe_r = \frac{(Fe_t \times 1 \text{ mL})}{V_{amostra}} \quad (14)$$

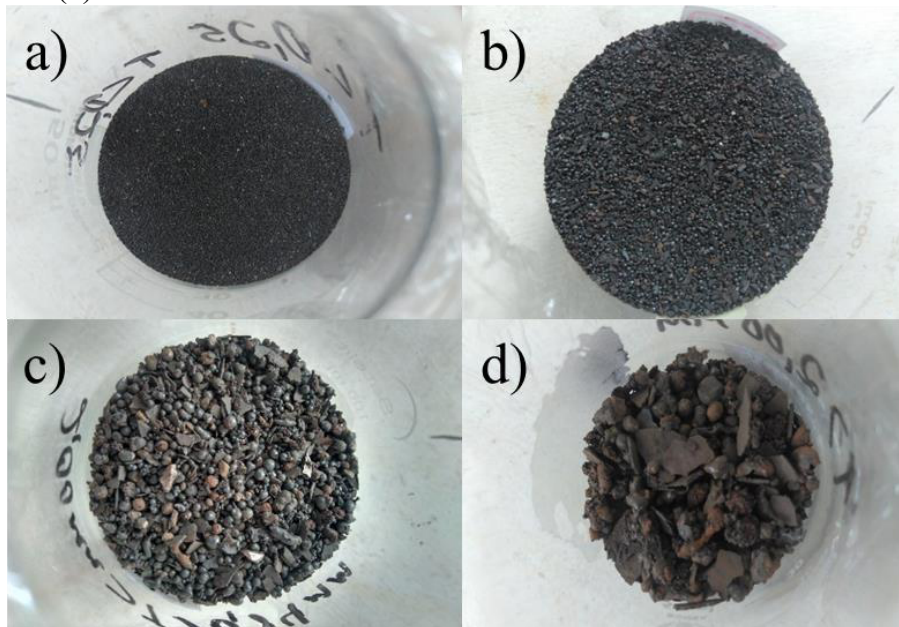
Onde Fe_t é a concentração de ferro obtida pela curva analítica, Fe_r é concentração de ferro após a degradação do IMD e $V_{amostra}$ é o volume de amostra utilizado. Este experimento foi realizado em triplicata para todos os tamanhos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Separação e distribuição granulométrica da carepa

A Figura 6, mostra as imagens dos diferentes tamanhos de partículas da carepa obtidos no processo de separação em peneira granulométrica, em que foram obtidas partículas de tamanho inferior a 0,25 mm de diâmetro (T1), entre 0,25 e 0,84 mm (T2), entre 0,84 e 2,00 mm (T3), e com diâmetro maior que 2,00 mm (T4).

Figura 6 – Imagens da carepa nos tamanhos T1 (a), T2 (b), T3 (c) e T4 (d).



Fonte: Autor (2023).

A Tabela 2 apresenta as quantidades de massa em % obtidas de cada faixa de tamanho de partícula, pelo peneiramento de 604 gramas da carepa.

Tabela 2 – Porcentagem de massa obtida para cada tamanho.

Amostras	Granulometria mm	% de massa
T1	<0,25	12,33
T2	0,25 a 0,84	48,51
T3	0,84 a 2,00	24,14
T4	>2,00	15,02

Fonte: Autor (2023).

Observa-se que mais da metade da carepa tem um diâmetro menor que 1 mm, e

para o T4 ainda houve uma separação por catação, por existirem tamanhos muito grandes para as análises de caracterização e para os procedimentos de degradação. Desta forma, o T4 é composto por 5,04% que foram separados por catação e os demais 9,98% obtidos também do peneiramento, como observado na Figura 6d.

5.2 Caracterização da carepa nos diferentes tamanhos obtidos

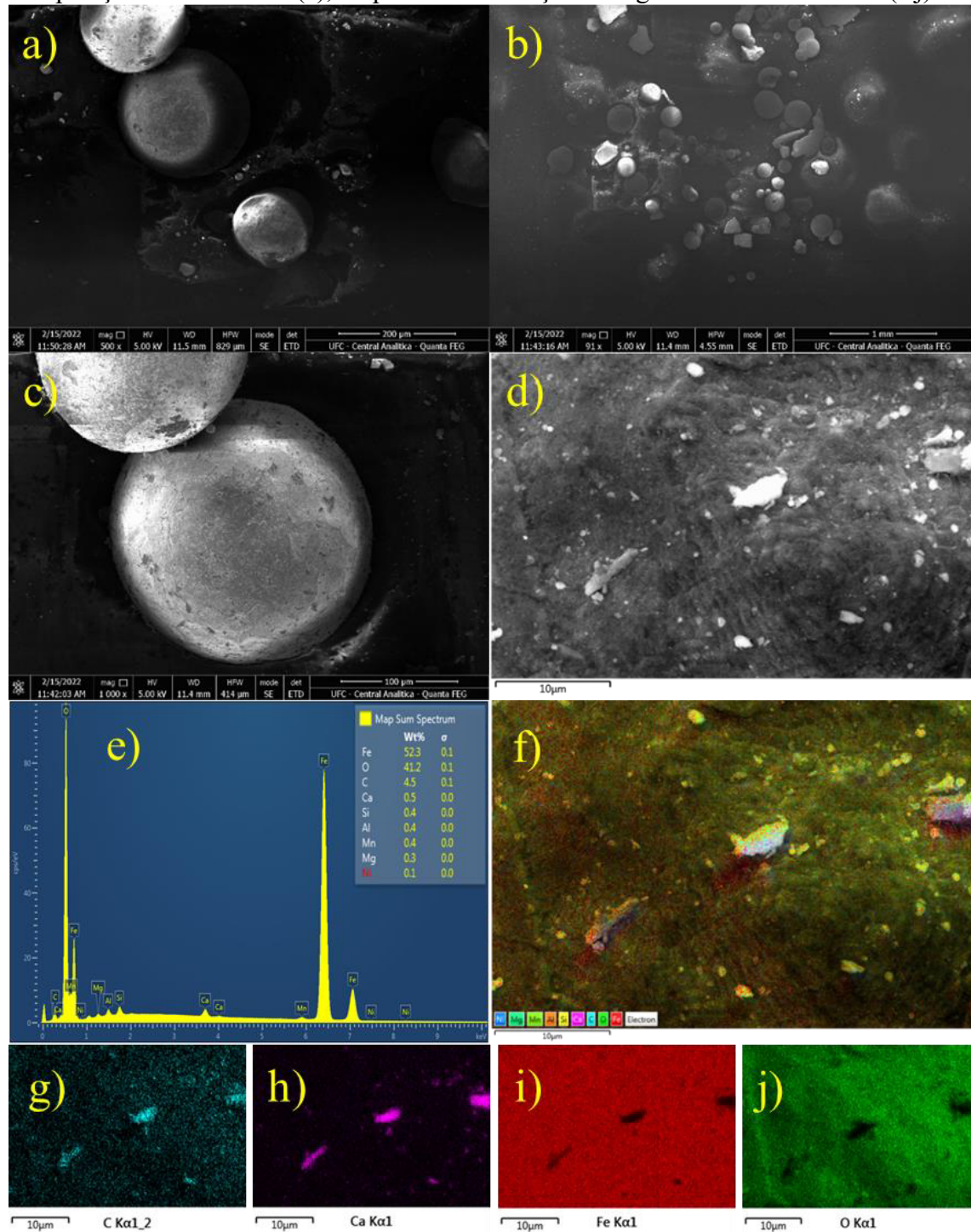
5.2.1 Microscopia eletrônica de varredura e EDX

As imagens de MEV para a carepa de menor tamanho T1 são mostradas nas Figuras 7a a 7d). As imagens de MEV (Figura 7b) mostram que o T1 é formado por partículas na sua maioria esféricas e algumas em forma de placas. Na superfície dessas esferas observa-se algumas partículas em branco (Figura 7d). Pelo resultado de EDX, ferro e oxigênio são os elementos majoritários (Figura 7e), os quais encontram-se bem distribuídos pela superfície do material. No local que se encontram as partículas é notada uma maior presença de carbono e cálcio, sugerindo a presença de carbonato de cálcio ou de óxidos de cálcio. Como pode ser observado pelas imagens de MEV e pelo espectro de EDX da carepa no tamanho T2 (Figura 8a-e), esta amostra tem a mesma forma e composição daquela da carepa no tamanho T1.

Para o tamanho T3 (Figura 9a-d) é possível observar uma diferença na superfície, pois se apresentam de uma forma mais lisa e outra em escamas. Na imagem ampliada (Figura 9d), além das partículas em branco é possível observar uma parte com aglomerados. No EDX também é observado que os elementos majoritários são ferro e oxigênio, no entanto, tem-se a presença de silício (Figura 9e), sugerindo (na dos aglomerados) a presença de silicato e de carbono e cálcio (parte das partículas).

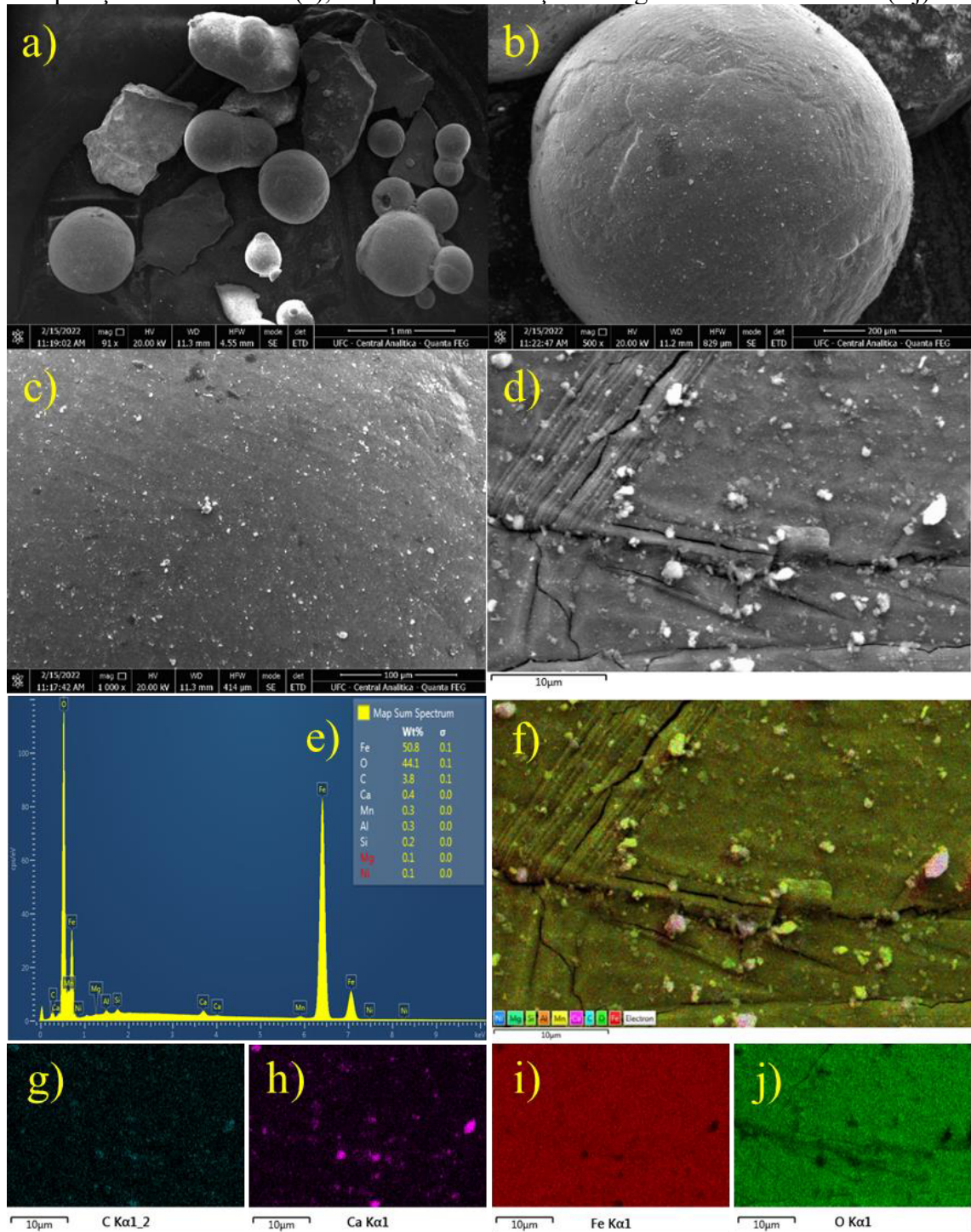
Para T4 (Figura 10a-d) é possível observar um material mais rugoso. Na imagem mais próxima da superfície (Figura 10d), nota-se, assim como nos demais tamanhos, a presença das partículas em branco. No EDX também é observado que os elementos majoritários são ferro e oxigênio (Figura 10e), e, na parte em que há as partículas, de carbono e cálcio.

Figura 7 – Imagens obtida por MEV da carepa no tamanho T1 (a-d), gráfico de composição de elementos (e), mapas de distribuição de alguns desses elementos (f-j).



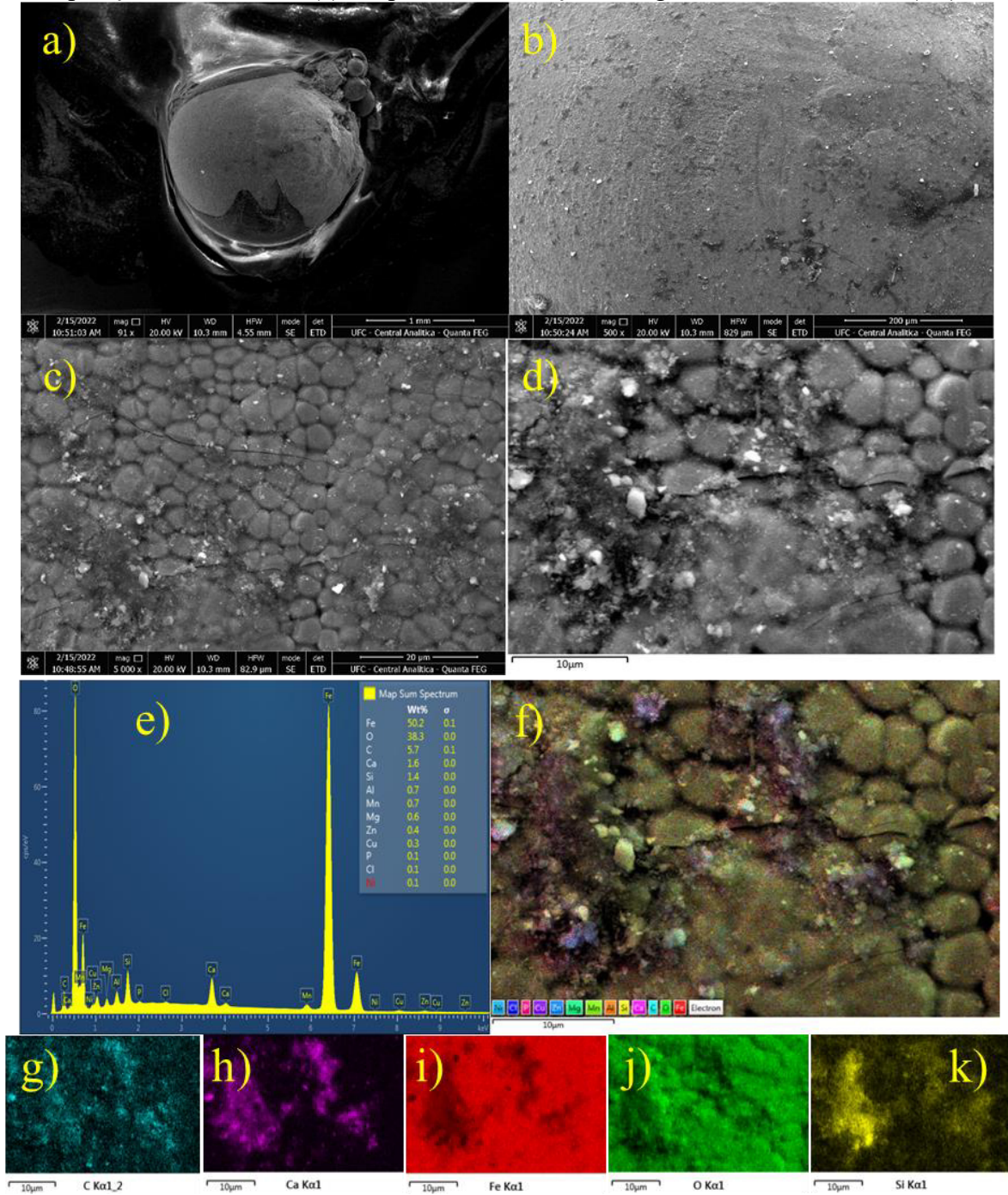
Fonte: Autor (2023).

Figura 8 – Imagens obtida por MEV da carepa no tamanho T2 (a-d), gráfico de composição de elementos (e), mapas de distribuição de alguns desses elementos (f-j).



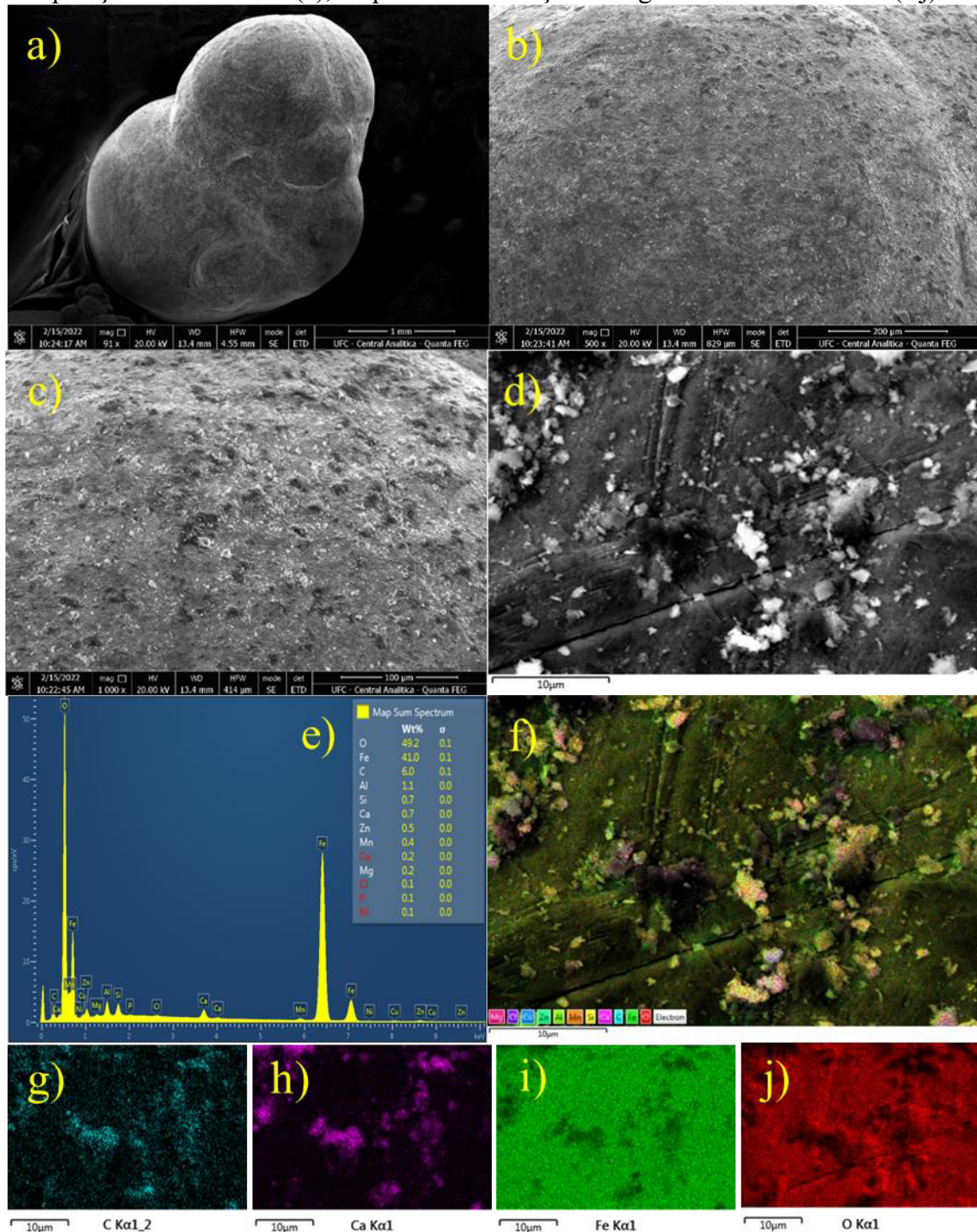
Fonte: Autor (2023).

Figura 9 – Imagens obtida por MEV da carepa no tamanho T3 (a-d), gráfico de composição de elementos (e), mapas de distribuição de alguns desses elementos (f-k).



Fonte: Autor (2023).

Figura 10 – Imagens obtida por MEV da carepa no tamanho T4 (a-d), gráfico de composição de elementos (e), mapas de distribuição de alguns desses elementos (f-j).

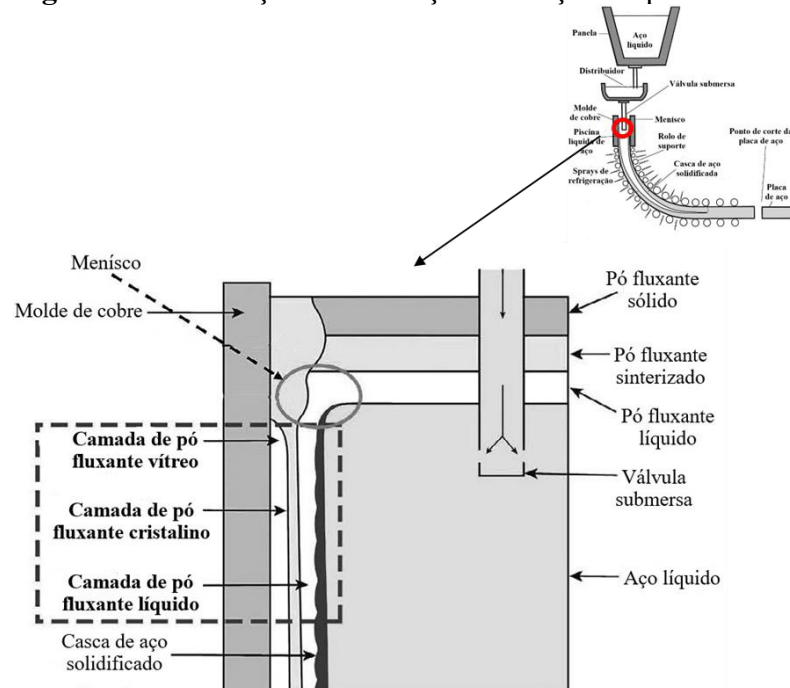


Fonte: Autor (2023).

Todos os 4 tamanhos da carepa apresentaram ferro e oxigênio na superfície em proporções semelhantes. Para além disso, eles também apresentaram compostos que podem ser encontrados nos pós fluxantes que são escória sintética, que é utilizada no lingotamento contínuo como pode ser observada na Figura 11, tem como componentes principais CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , MgO , MnO , LiO_2 , CaF_2 e além de um pouco de C (MEDEIROS, 2019; WANG;

CAI; ZHANG, 2018). E como a carepa se forma principalmente na superfície dos lingotes de aço, pode haver resquícios do pó fluxante, explicando a presença de Si, Ca e o indicativo de CO_3^{2-} .

Figura 11 – Ilustração da utilização e atuação do pó fluxante.



Fonte: Adaptado de Wang, Cai e Zang (2018).

5.2.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

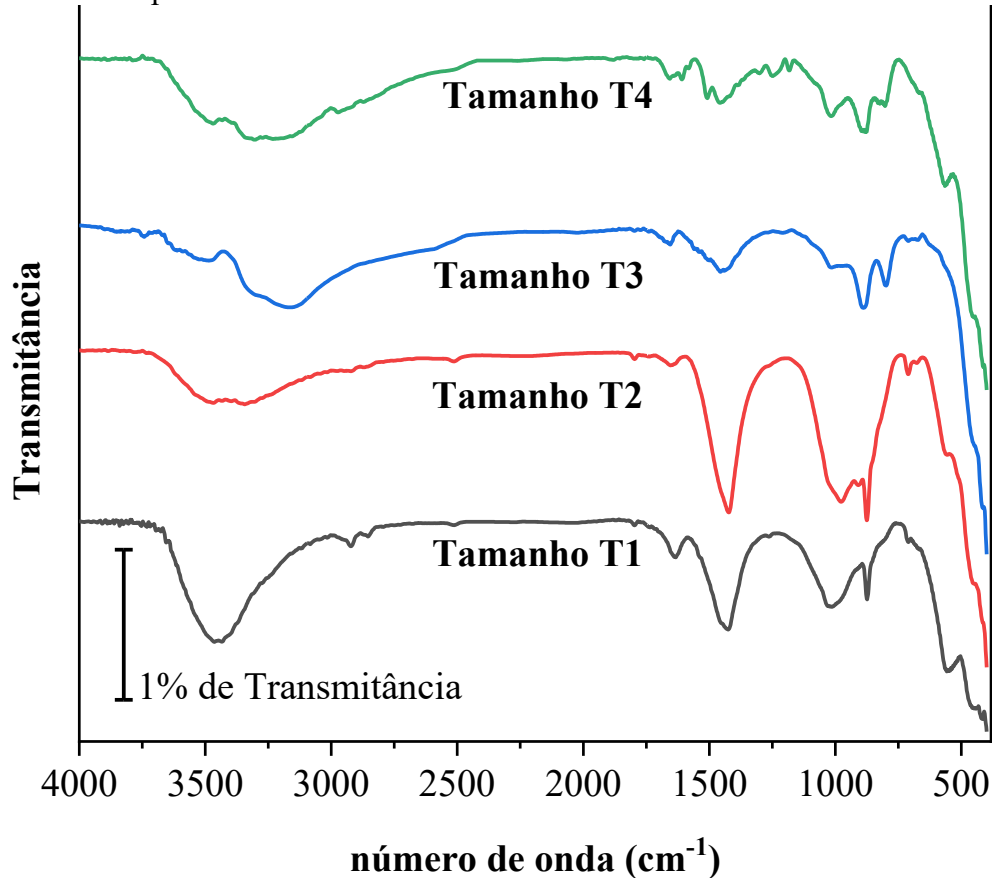
Os espectros de infravermelho para a carepa nos 4 tamanhos da granulometria são mostrados na Figura 12. Todos os espectros apresentaram perfis semelhantes como as bandas em torno de $3400 - 3150 \text{ cm}^{-1}$ e 1600 cm^{-1} que são referentes à vibração de O-H. Há também bandas perto de 1400 cm^{-1} e 870 cm^{-1} referentes a C-O e a banda em torno de 1000 cm^{-1} é referente a ligação Si-O, apesar de que para T3 esta banda não ficar tão evidente (AL-KHAFAJI; WEN, 2019; MARTINS, 2006; SHAHID; CHOI, 2020).

Além disso, todos os tamanhos apresentam bandas nas faixas de 700 a 400 cm^{-1} atribuídas à ligação Fe-O (MARTINS, 2006; NAMDURI; NASRAZADANI, 2008; SHAHID; CHOI, 2020).

Espectros de infravermelho para resíduos de carepas, proveniente do lingotamento contínuo, obtidos por Martins (2006) mostra semelhança como os resultados obtidos no presente trabalho, principalmente com os da granulometria T1. Este fato é interessante e mostra que, mesmo em regiões diferentes do país o resíduo apresenta similaridade na sua composição,

o que pode garantir uma aplicação mais reprodutível para o resíduo.

Figura 12 – Espectro de infravermelho para os diferentes tamanhos de carepa, obtidos em pastilha de KBr.



Fonte: Autor (2023).

5.2.3 Análises de difração de raio-X

Para o tratamento dos dados obtidos na difração de raio-X, utilizou-se os bancos de dados da *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) para identificadas as fases presentes nas amostras.

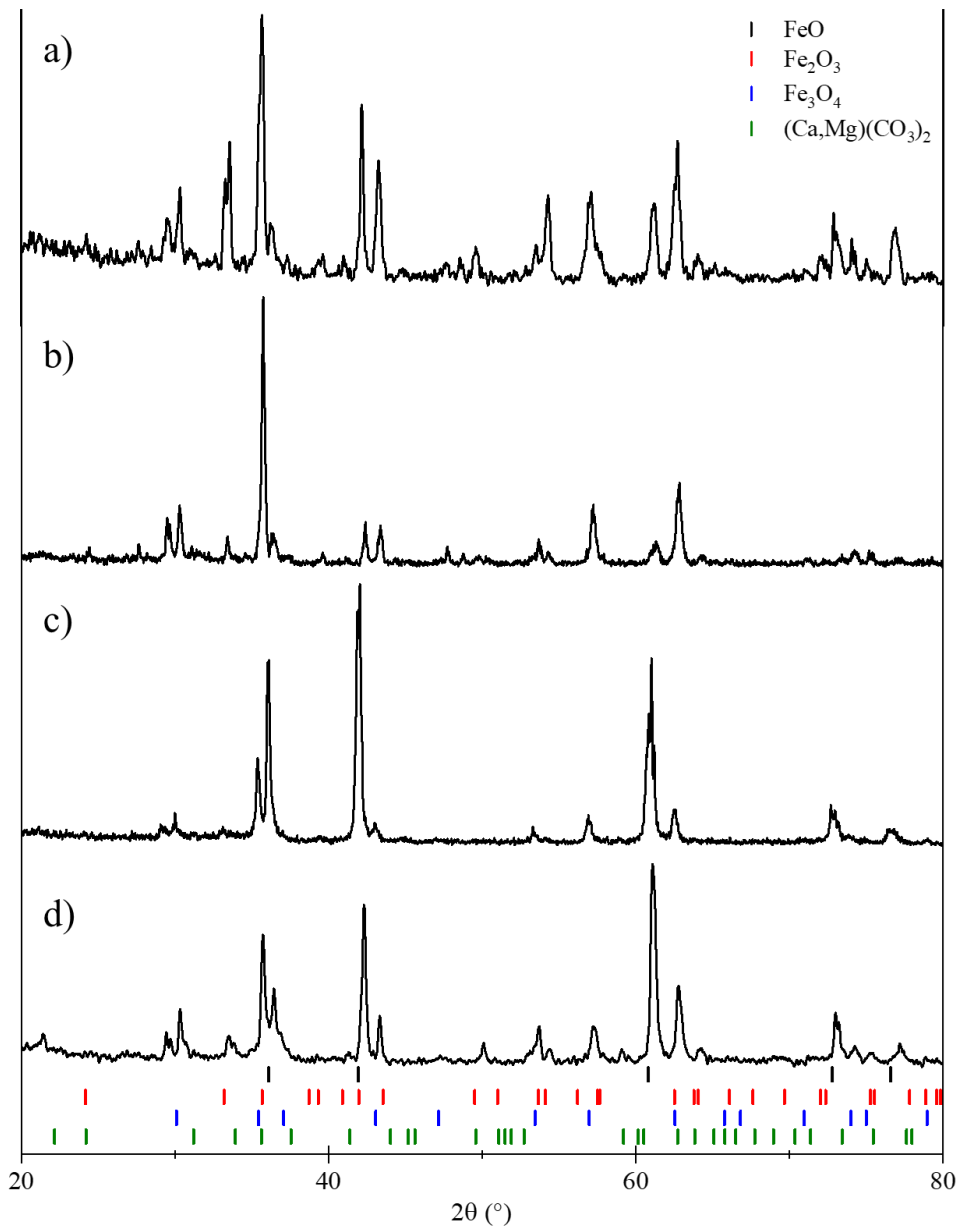
A Figura 13 apresenta os resultados das análises de difração de raio-X, para as diferentes granulometrias da amostra de carepa, todos os tamanhos sugerem a presença de óxidos de ferro, como a wustita (FeO), magnetita (Fe_3O_4) e hematita (Fe_2O_3). As barras coloridas correspondem aos padrões encontrados no banco de dados do ICSD.

Os padrões de difração de raio-X observados nas amostras revelam características de estrutura cristalina cúbica atribuída a fase FeO , grupo espacial Fm-3m, correspondente com a ficha catalográfica do ICSD de número 60683. Há picos de difração que podem ser atribuídos à estrutura cristalina cúbica do tipo espinélio, a qual corresponde à magnetita, Fe_3O_4 , grupo

especial Fd-3m, como confirmado com a ficha de número 36314 do ICSD. Observa-se também padrões correspondentes aos quais possam ser atribuídos a fase Fe_2O_3 , grupo espacial R-3c, conforme a ficha de número 22505 do ICSD.

Além dessas fases cristalinas, foi possível observar nos padrões correspondentes a estrutura cristalina hexagonal da dolomita $(\text{CaMg})(\text{CO}_3)_2$, grupo espacial R-3, de número 66334 no ICSD.

Figura 13 – Difratoograma de raio-X para as diferentes granulometrias da carepa; a) T1, b) T2, c) T3 e d) T4.



Fonte: Autor (2023).

No entanto, devido ao alto número de sobreposições de picos de difração para fases distintas, não é possível distinguir perfeitamente quais fases cristalinas estão presentes, assim

consequentemente fazer o refino das amostras.

Os resultados obtidos neste trabalho corroboram com o que já foi reportado na literatura para amostra de carepa (COSTA *et al.*, 2019; CUNHA *et al.*, 2006; MORESCO, 2019).

5.2.4 Espectroscopia Mössbauer

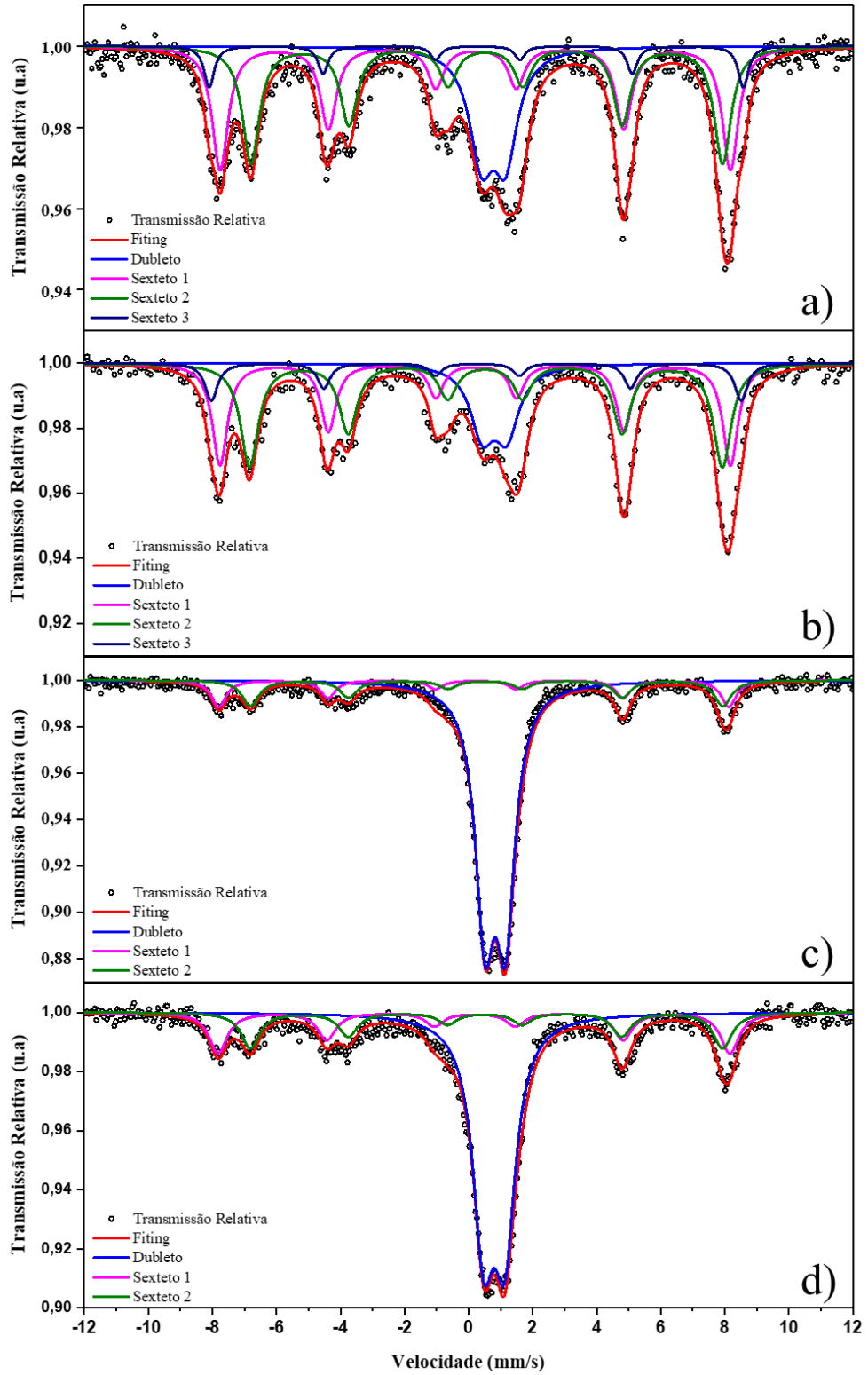
Como as análises de DRX apontaram a presença de diferentes fases cristalinas, mas que não foi possível distingui-las, análises por espectroscopia Mössbauer foi realizada para investigar essa composição. A Figura 14 apresenta os resultados das análises de Mössbauer, para as diferentes granulometrias da amostra de carepa e os parâmetros hiperfinos de interação: deslocamento (δ), desdobramento quadrupolar (Δ), campo magnético hiperfino (B_{HT}) e área (%), estão apresentados na Tabela 3.

Os espectros de Mössbauer de T1 e T2 (Figuras 14a e 14b) reforçam a presença das três fases de ferro já mencionadas. Eles apresentam um dubleto (linha azul), que com os valores dos parâmetros hiperfinos (Tabela 3) confirma-se a presença da fase FeO (DYAR *et al.*, 2006). Adicionalmente, é observado dois ferromagnéticos: sextetos 1 e 2 (linhas magenta e verde, respectivamente), nos quais possuem valores de campos magnéticos (Tabela 3) correspondentes aos sítios de Fe²⁺ octaédricos e Fe³⁺ tetraédricos, cujo comportamento é característico da fase Fe₃O₄ (DYAR *et al.*, 2006). Já o pequeno sexteto 3 (linha azul marinho) observado apresenta valores de campos magnéticos (Tabela 3) característico de Fe₂O₃ (DYAR *et al.*, 2006).

Já as amostras T3 e T4 (Figuras 14c e 14d) evidenciam um dubleto intenso (linha azul) e dois pequenos sextetos 1 e 2 (linhas magenta e verde, respectivamente), os valores de campos magnéticos observados (Tabela 3) para esses subspectros são semelhantes as amostras anteriores, assim é possível inferir que estes materiais possuem as fases cristalinas FeO e Fe₃O₄ (DYAR *et al.*, 2006).

Pela % de área (Tabela 3) observada, a fase Fe₃O₄ é majoritária em T1 e T2, seguida por FeO e Fe₂O₃, enquanto que para as amostras T3 e T4 a fase FeO é majoritária. Desta forma, em T1 e T2 confirmou-se 3 fases de óxidos de ferro, enquanto que em T3 e T4 foram confirmadas 2 fases.

Figura 14 – Espectros Mössbauer à temperatura ambiente, para as diferentes granulometrias da carepa: a) T1, b) T2, c) T3 e d) T4.



Fonte: Autor (2023).

Tabela 3 - Parâmetros hiperfinos de Mössbauer obtidos a partir dos espectros da Figura 14, para a carepa nos diferentes tamanhos de partículas.

Amostra T1					
	Ajustes	B_{Hf} (T)	δ (mm s⁻¹)	Δ (mm s⁻¹)	Área (%)
FeO	Dubleto (azul)	–	0.906	0.744	22.222
Fe₃O₄	Sexteto (magenta)	49.396	0.330	–0.026	35.135
	Sexteto (verde)	45.673	0.656	0.039	35.213
Fe₂O₃	Sexteto (azul marinho)	51.713	0.370	0.045	7.429
Amostra T2					
FeO	Dubleto (azul)	–	0.921	0.764	17.088
Fe₃O₄	Sexteto (magenta)	49.423	0.331	–0.033	33.229
	Sexteto (verde)	45.785	0.637	0.024	39.567
Fe₂O₃	Sexteto (azul marinho)	51.302	0.362	–0.030	10.116
Amostra T3					
FeO	Dubleto (azul)	–	0.939	0.641	72.331
Fe₃O₄	Sexteto (magenta)	49.358	0.299	–0.058	13.150
	Sexteto (verde)	45.742	0.651	0.042	14.519
Amostra T4					
FeO	Dubleto (azul)	–	0.901	0.660	61.796
Fe₃O₄	Sexteto (magenta)	49.554	0.291	–0.028	20.127
	Sexteto (verde)	45.728	0.643	0.054	18.078

Fonte: Autor (2023).

5.2.5 Análise elementar por espectroscopia de absorção atômica

O processo de abertura de amostra, com água régia, mostrou ser mais difícil para os menores tamanhos T1 e T2. Essas dificuldades na abertura das amostras de menores granulometrias podem ser por conta da presença de silicato, conforme indicado pelas análises de infravermelho.

As análises de quantificação dos elementos Fe, Pb, Cu, Cd e Cr foram realizadas por espectroscopia de absorção atômica. No entanto, apenas Fe, Pb e Cu foram encontrados nas amostras, e estão apresentados em porcentagem de massa total, Tabela 4.

As quantidades de ferro observadas para as amostras de carepa deste trabalho, são semelhantes a alguns estudos encontrados na literatura. Análises desse elemento (ferro), por

fluorescência de raio-X, mostraram um teor de 68,2% (MARTÍN; LÓPEZ; TORRALBA, 2012), e em outros trabalhos que realizaram a digestão da amostra, quantificando por emissão por plasma indutivamente acoplado (ICP), os autores observaram 69,0% de ferro (BAGATINI *et al.*, 2011), já por espectroscopia de absorção atômica um teor de ferro de 99,8% foi observado por Costa (2017).

Tabela 4 – Porcentagem de massa de Fe total, e μg de Pb, Cu, Cd e Cr por mg de amostra, via Absorção Atômica.

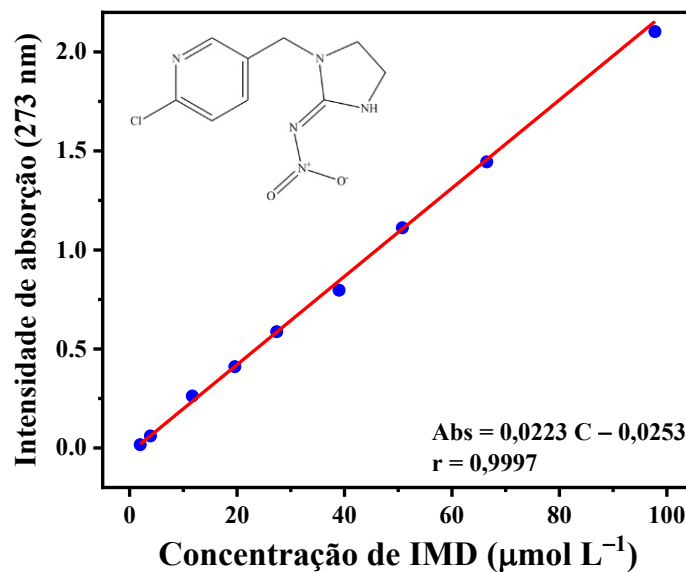
Amostras	% Fe	μg de Pb/mg de amostra	μg de Cu/mg de amostra	μg de Cd/mg de amostra	μg de Cr/mg de amostra
T1	69,7 \pm 1,7%	0,30 \pm 0,02	0,27 \pm 0,002	< LQ	< LQ
T2	74,9 \pm 1,1%	0,32 \pm 0,02	0,04 \pm 0,003	< LQ	< LQ
T3	83,1 \pm 0,1%	0,30 \pm 0,01	0,06 \pm 0,003	< LQ	< LQ
T4	92,0 \pm 1,7%	0,23 \pm 0,02	0,31 \pm 0,037	< LQ	< LQ

Fonte: Autor (2023).

5.3 Avaliação da capacidade de degradação do imidacloprido pela carepa nas diferentes granulometrias

A curva de calibração (Figura 15) para o imidacloprido (IMD) em solução aquosa foi construída para viabilizar a quantificação do composto nos ensaios de gradação.

Figura 15 – Curva de calibração para o IMD em solução aquosa a 25 °C.



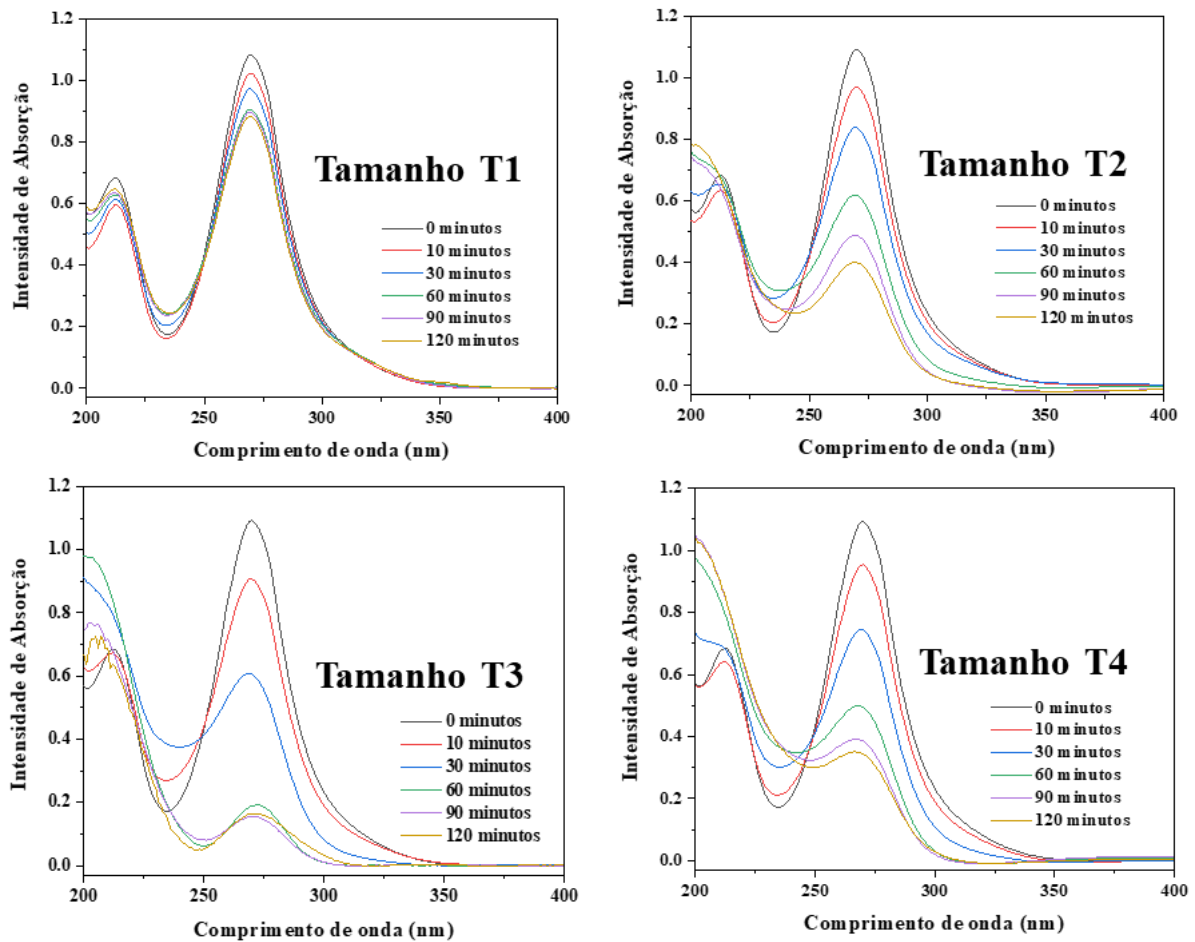
Fonte: Autor (2023).

Os ensaios de degradação do IMD usando a carepa foram realizados nas condições

previamente otimizada referente às concentrações de IMD e H_2O_2 , massa de carepa e pH inicial. A Figura 16 apresenta os espectros de absorção na região do UV-Vis obtidos durante a reação de degradação do IMD, utilizando as 4 diferentes granulometrias da carepa.

Observa-se o decaimento na banda de máxima absorção em 270 nm do IMD, o que ocorre de maneira mais significativa com uma hora de reação para todos os tamanhos de carepa estudados, sendo mais expressivo nos tamanhos T2, T3 e T4. Essa observação é interpretada quimicamente sendo atribuída à ação de espécies reativas de oxigênio à molécula de imidacloprido, levando à sua degradação. Além disso, nos espectros UV-Vis do IMD, observa-se um aumento na absorbância em regiões de maior energia próximo a 220 nm, o que pode indicar a formação de subprodutos da degradação.

Figura 16 – Espectros de absorção decaimento da concentração do IMD para os diferentes tamanhos de carepa. Condições iniciais: IMD $50 \mu\text{mol L}^{-1}$, 160 mg de carepa ($6,4 \text{ g L}^{-1}$), H_2O_2 5 mmol L^{-1} e $\text{pH } 3,00 \pm 0,05$ a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

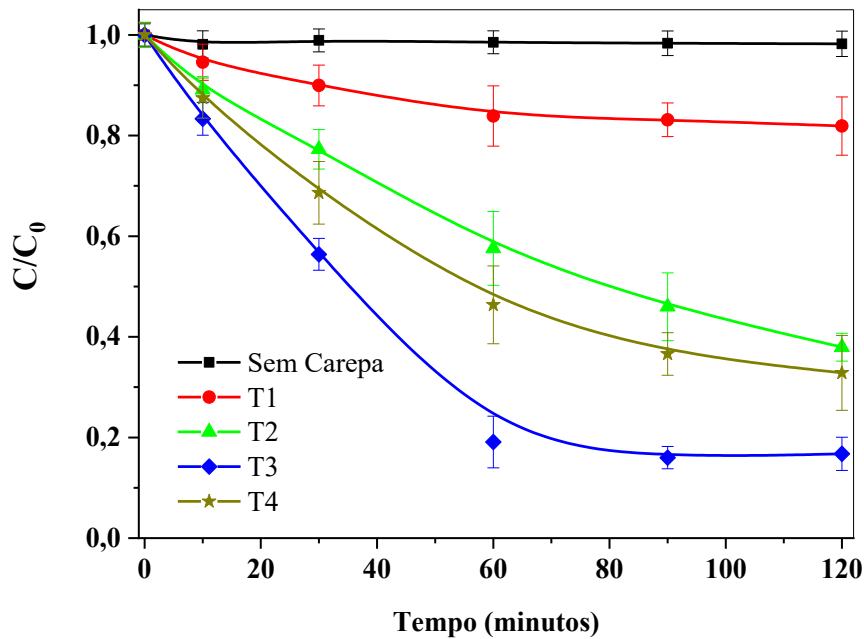


Fonte: Autor (2023).

A Figura 17 mostra o decaimento da concentração do IMD para cada granulometria em função do tempo de reação. É possível observar que na ausência da carepa não há um

decaimento da concentração do IMD, no entanto um decaimento significativo é observado, sendo aproximadamente para T1 de 18%, T2 foi de 62%, T3 foi de 83% e para o T4 de 67%. Esse decaimento da concentração do IMD pode ser atribuído à formação de espécies reativas a partir da decomposição do H_2O_2 .

Figura 17 – Decaimento da concentração do IMD durante a reação para cada granulometria de carepa utilizada na degradação do IMD. Condições iniciais: IMD $50 \mu\text{mol L}^{-1}$, 160 mg de carepa ($6,4 \text{ g L}^{-1}$), H_2O_2 5 mmol L^{-1} e $\text{pH } 3,00 \pm 0,05$ a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Autor (2023).

A ativação do H_2O_2 pode ocorrer através da reação com os íons ferro liberado pelo material no meio reacional, (Equações 15 e 16), sendo um processo homogêneo (COSTA *et al.*, 2019; HE *et al.*, 2016). Outra possibilidade é a ativação do H_2O_2 na superfície do material, formando também espécies reativas de oxigênio, sendo então um processo heterogêneo (Equações 17 e 18) (HE *et al.*, 2016; LIN; GUROL, 1998; WANG *et al.*, 2014).



Como observado pelas Equações 15-18, que os radicais hidroxila e hidroperoxil ($\text{HO}_2\cdot$) podem contribuir para degradação do IMD. Apesar de haver a possibilidade da formação

do radical hidropéroxil, o seu potencial redox de 1,50 V é menor que o potencial redox do H₂O₂ (1,77 V), sugerindo pouca contribuição do hidropéroxil na degradação, fato que ainda é acentuado comparando ao alto potencial redox do radical hidroxila que é de 2,80 V (He *et al*, 2016; Zhu *et al*, 2019).

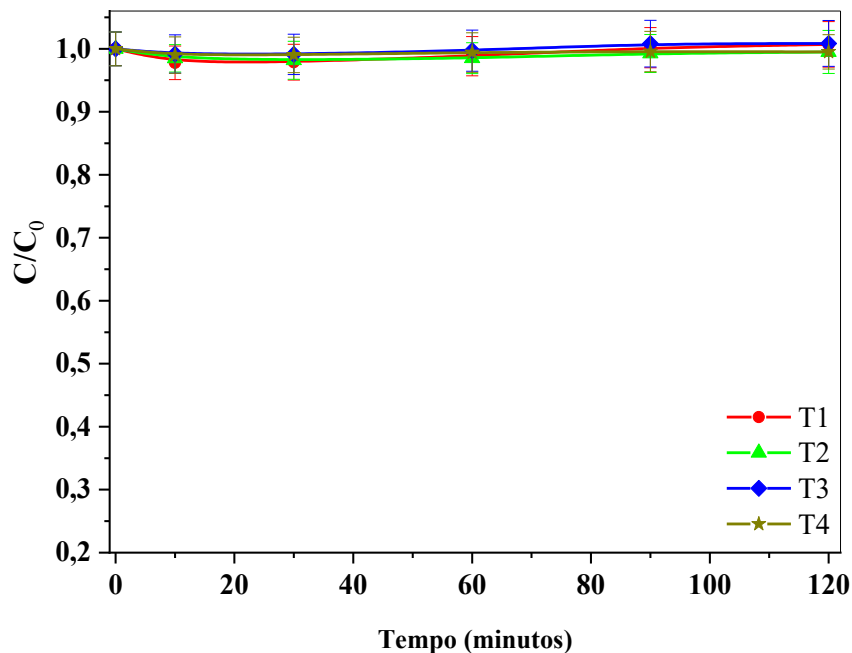
5.3.1 Avaliação da adsorção, espécie reativa de oxigênio e pH na reação

5.3.1.1 Avaliação da adsorção do IMD na carepa

É importante observar os fatores que contribuem para o decaimento da concentração do IMD no meio reacional. Assim, foram realizados experimentos, na condição previamente otimizada, sem a presença do H₂O₂, ou seja, somente o sistema IMD/carepa.

Pela Figura 18 pode ser observado que não houve uma alteração na concentração do IMD, na solução, durante o tempo de reação estudado. Esse resultado evidencia que não ocorre adsorção do IMD na carepa, indicando que qualquer diminuição na concentração de IMD observada no tempo da reação na Figura 17 se deve exclusivamente ao processo de degradação das moléculas do composto.

Figura 18 – Decaimento da concentração do IMD para cada granulometria de carepa utilizada. Condições iniciais: IMD 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$, 160 mg de carepa ($6,4 \text{ g L}^{-1}$) e pH $3,0 \pm 0,05$ a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.



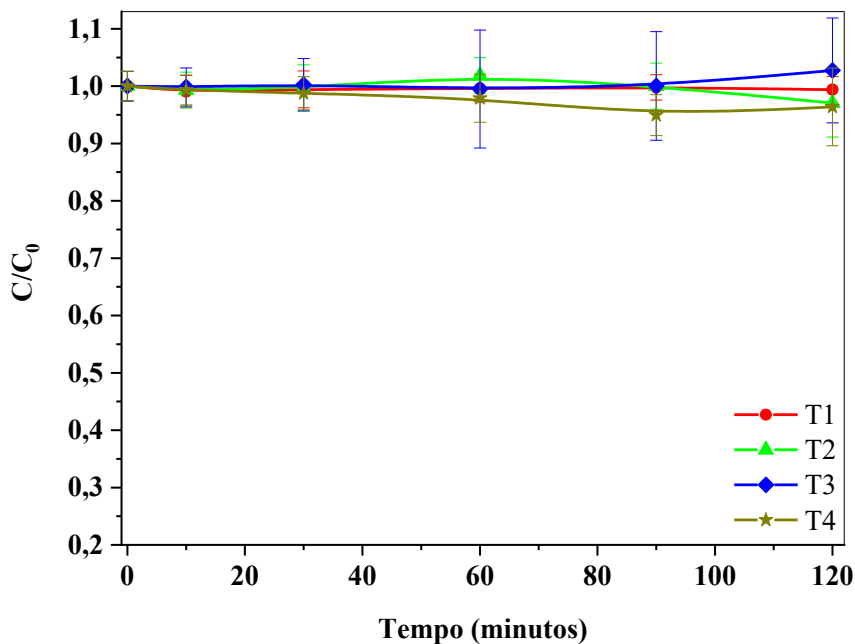
Fonte: Autor (2023).

5.3.1.2 Determinação da espécie reativa de oxigênio formada

Com o objetivo de identificar qual espécie reativa de oxigênio é formada no meio reacional que leva à degradação observada nos experimentos da Figura 17, a reação de degradação do IMD no sistema carepa/H₂O₂ foi realizada na presença de etanol como sequestrante de radicais hidroxila ([•]OH).

Na Figura 19 é possível observar que não há degradação significativa do IMD na presença do sequestrante. Esse resultado indica que o radical [•]OH, formado pela interação da carepa e com o H₂O₂, é a principal espécie responsável pela degradação do IMD nesse sistema.

Figura 19 – Decaimento da concentração do IMD para cada granulometria de carepa utilizada na degradação do IMD. Condições iniciais: IMD 50 μmol L⁻¹, 160 mg de carepa (6,4 g L⁻¹), H₂O₂ 5 mmol L⁻¹, etanol 50 mmol L⁻¹ e pH 3,00±0,05 a 25±1 °C.



Fonte: Autor (2023).

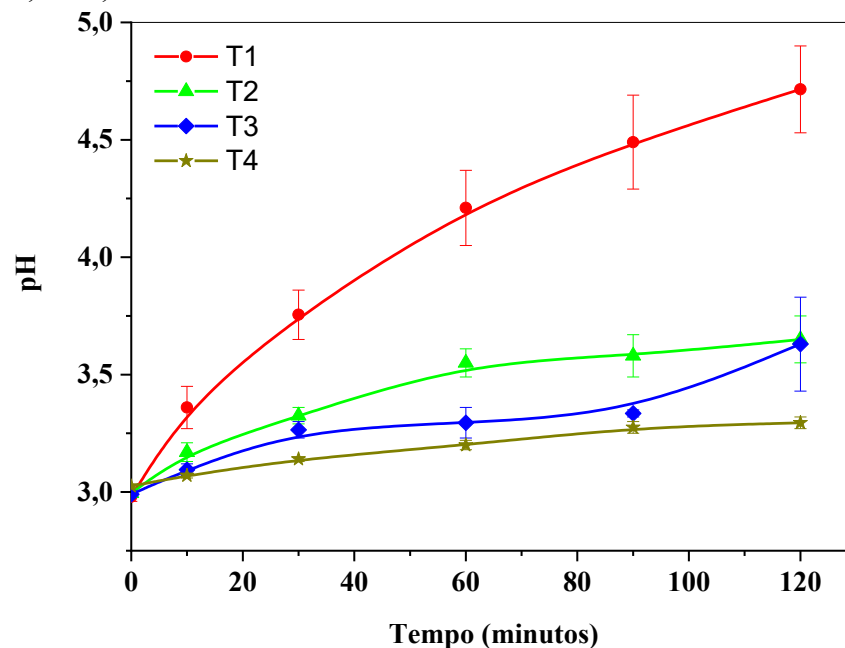
5.3.1.3 Avaliação da variação do pH durante a reação

O pH da solução reacional foi ajustado para o valor de 3,0, no início da reação de degradação do IMD, para todos os tamanhos de partículas de carepa estudados. Um fato importante observado foi que os valores de pH das soluções aquosas da carepa, ao verificar o pH para o ajuste, observou-se variação significativamente entre os diferentes tamanhos de partículas. O valor de pH da solução para os tamanhos T2, T3 e T4 inicialmente se encontra na

faixa de 6,2 – 6,5, enquanto que para o tamanho T1 o valor de pH da solução inicial chega próximo a 8,5. Este valor de pH mais elevado para a solução contendo T1 pode estar relacionado à presença mais expressiva de $(Ca,Mg)CO_3$ ou CaO nesta granulometria, como indicado pelas análises de EDX, infravermelho e DRX.

A Figura 20 apresenta o acompanhamento da variação do pH no decorrer da reação, após o ajuste para pH 3. Observa-se que, para a reação com as partículas T1 de carepa, o pH da solução aumenta mais rapidamente que para os demais tamanhos de partículas. Já para as demais granulometrias de carepa o pH aumenta de maneira mais lenta, o que faz a reação se manter dentro da faixa de pH desejada (entre 3,0 e 3,5), mantendo assim a eficiência de degradação de IMD (AMORIM, 2010; NASCIMENTO *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2014).

Figura 20 – Acompanhamento do pH reacional para cada granulometria na degradação do IMD. Condições iniciais: IMD $50 \mu\text{mol L}^{-1}$, H_2O_2 5 mmol L^{-1} , 160 mg de carepa ($6,4 \text{ g L}^{-1}$) e pH $3,00 \pm 0,05$ a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.



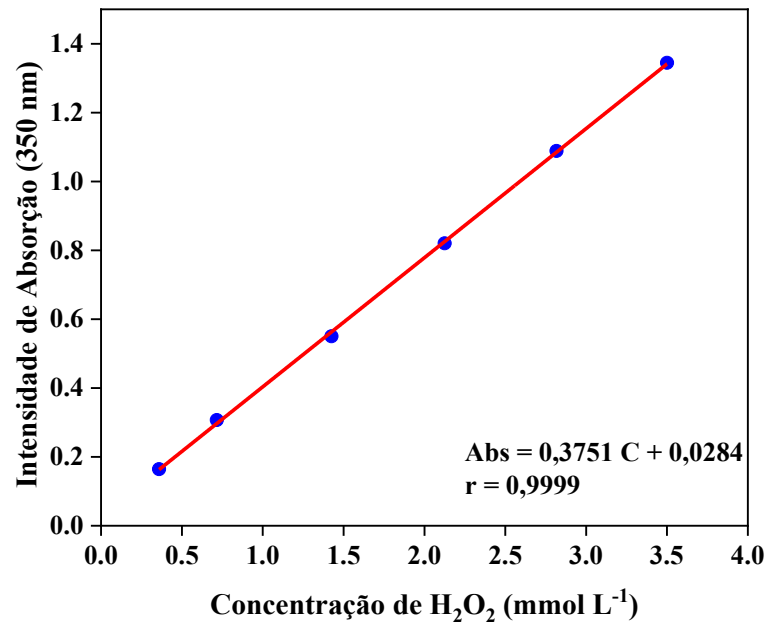
Fonte: Autor (2023).

A baixa eficiência de degradação de IMD usando T1, observada na Figura 17, pode estar associada a este valor de pH mais elevado, prejudicando a sua capacidade de degradação, já que a reação de Fenton é dependente do pH (AMORIM, 2010; NASCIMENTO *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2014).

5.4 Consumo de H_2O_2 para as diferentes granulometrias da carepa

Para o estudo do consumo de H_2O_2 durante a reação de degradação do IMD, foi inicialmente construída uma curva de calibração para o H_2O_2 (Figura 21), de modo a viabilizar a quantificação de peróxido durante a reação.

Figura 21 – Curva de calibração de H_2O_2 em solução aquosa de molibdato $2,4 \text{ mmol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

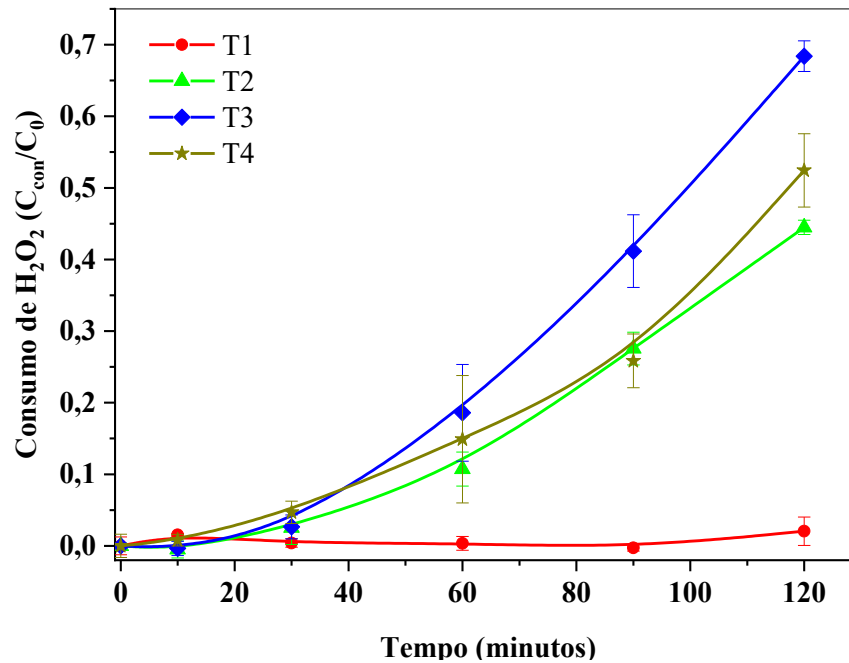


Fonte: Autor (2023).

A Figura 22 mostra o consumo de H_2O_2 na reação de degradação do IMD para as diferentes granulometrias de carepa em função do tempo de reação, em que C_{con} representa a concentração de H_2O_2 consumida no tempo t e C_0 a concentração inicial de H_2O_2 .

Observa-se um consumo significativo de H_2O_2 para as granulometrias T2, T3 e T4 durante a reação. Esse resultado sugere um aumento da lixiviação de ferro para a solução, levando um maior consumo de peróxido de hidrogênio. O T3 foi a granulometria que teve o maior consumo de H_2O_2 chegando a 70%, corroborando, assim, com os resultados do estudo de degradação do IMD. O T2 e o T4 também tiveram um perfil de consumo semelhante e convergente com os resultados de degradação (Figura 17).

Figura 22 – Consumo de H_2O_2 na reação de degradação do IMD para as diferentes granulometrias de carepa em função do tempo de reação. Condições iniciais: IMD $50 \mu\text{mol L}^{-1}$, 160 mg de carepa ($6,4 \text{ g L}^{-1}$), H_2O_2 5 mmol L^{-1} e pH $3,00 \pm 0,05$ a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Autor (2023).

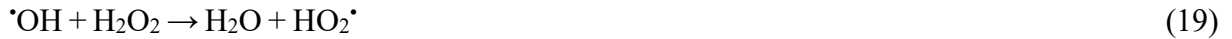
Para a granulometria T1 observa-se um baixo consumo H_2O_2 , no entanto, essa amostra apresenta um valor de degradação do IMD próximo a 18%. A tabela 5 apresenta os valores de consumo de H_2O_2 ao final da reação, ou seja, após 120 min de reação.

Tabela 5 – Consumo de H_2O_2 para cada tamanho ao final da reação.

Amostras	H_2O_2 em mmol L^{-1}
T1	$0,10 \pm 0,10$
T2	$2,42 \pm 0,05$
T3	$3,33 \pm 0,10$
T4	$2,67 \pm 0,26$

Fonte: Autor (2023).

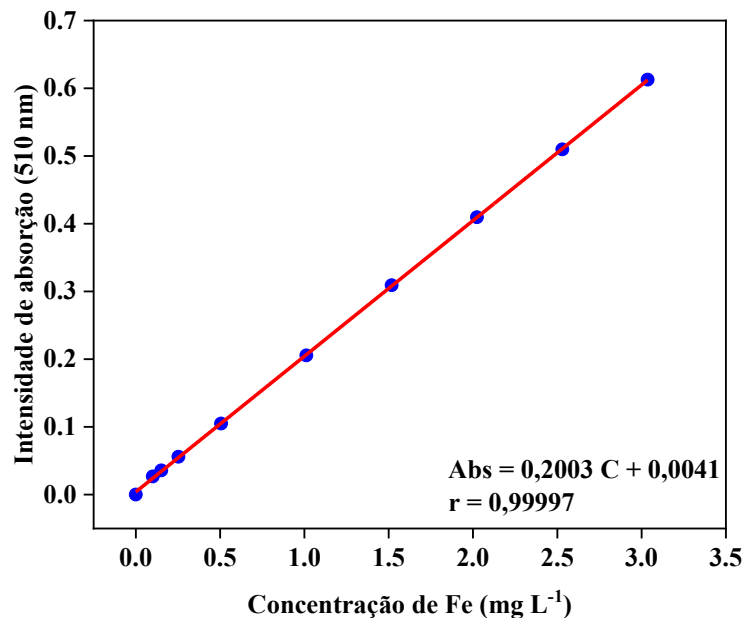
O consumo significativo de H_2O_2 pela carepa nas granulometrias T2, T3 e T4 além de estar associada à geração dos radicais, pode estar envolvido em reações paralelas (Equação 19). O aumento da concentração de Fe^{2+} e Fe^{3+} na solução, pode levar a uma competição entre o IMD e os íons ferro pelos radicais (Equações 20, 21 e 22). Além disso, os radicais podem interagir com o ferro na superfície do material (Equações 23 e 24) (AMORIM, 2010; COSTA, 2017). Todos estes fatores podem contribuir para diminuir a eficiência da degradação no decorrer da reação, como observado na Figura 17.



5.5 Avaliação da quantidade de íons de ferro dissolvidos durante a reação

A determinação do teor de ferro liberado durante o tempo de reação de degradação do imidacloprido é bastante importante para avaliar a lixiviação desse íon metálico e averiguar a estabilidade do material para as diferentes granulometrias obtidas de carepa. Assim, inicialmente, uma curva de calibração foi construída (Figura 23) e a partir desta, foram calculadas as concentrações de ferro em solução.

Figura 23 – Curva de calibração do Fe para o método da *orto*-fenantrolina em solução aquosa a 25 °C, utilizando espectroscopia de absorção na região do UV-Vis.



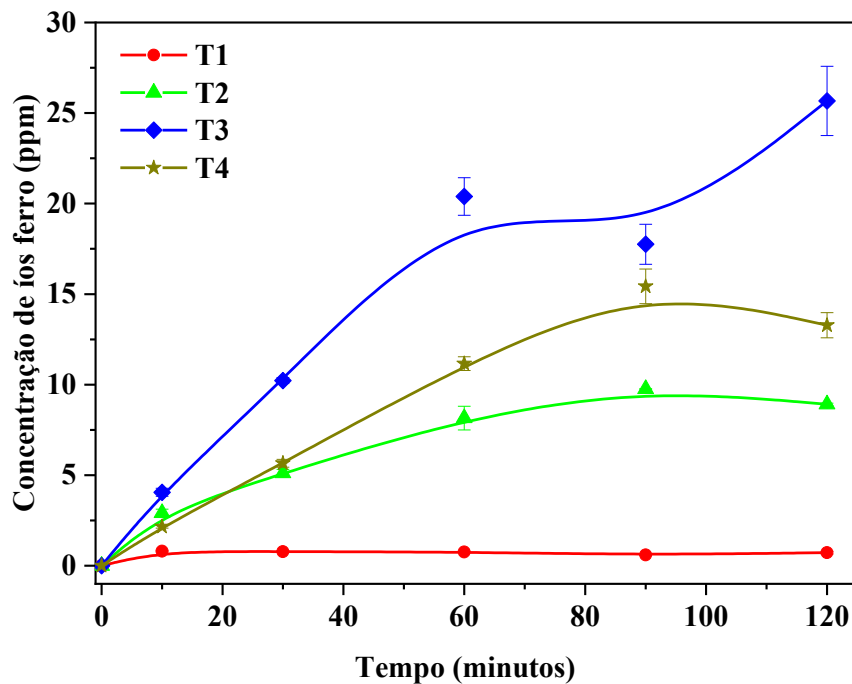
Fonte: Autor (2023).

A lixiviação de íon ferro durante a reação de degradação do IMD, para cada granulometria estudada, pode ser observada na Figura 24 e na Tabela 6. Observa-se, para a granulometria T1, uma baixa concentração de ferro lixiviado ao final da reação de $0,72 \pm 0,08$

mg L⁻¹. Este fato pode estar relacionado ao aumento mais acentuado no valor de pH da solução durante a reação observado na Figura 20, já que um pH mais ácido favorece a dissolução de íons ferro no meio reacional.

A carepa nas granulometrias T2 e T4 apresentaram um comportamento semelhante, com valor máximo de ferro dissolvido em 90 minutos de reação. Após esse tempo, observa-se uma leve queda na concentração de ferro, o que pode estar relacionado ao incremento do pH do meio, conforme observado nos experimentos da Figura 20, bem como ao consumo do H₂O₂, que leva a formação do radical hidroxila, e conseqüentemente, a produção de íons Fe³⁺. A presença desses íons no meio, em valores de pH acima de 3 favorece a formação hidróxidos, como Fe(OH)₃, diminuindo assim a concentração de íons ferro dissolvidos na solução. Para a granulometria T3, observa-se a maior quantidade de ferro lixiviado em todo tempo da reação, sendo possível notar um decaimento da concentração do ferro dissolvido entre 60 e 90 minutos de reação e um subsequente aumento após este tempo.

Figura 24 – Lixiviação de ferro durante a reação para cada granulometria de carepa. Condições iniciais: IMD 50 μmol L⁻¹, 160 mg de carepa (6,4 g L⁻¹), H₂O₂ 5 mmol L⁻¹ e pH 3,00±0,05 a 25±1 °C.



Fonte: Autor (2023).

Os valores de concentração de ferro lixiviados ao final da reação, podem ser observados na Tabela 6, em que os valores em porcentagem (% Fe_{lixiviado}) foram calculados pela equação 25, e que o teor de ferro total (%) foi obtido da Tabela 4.

$$\% Fe_{lixiviado} = \frac{Fe_{lixiviado}(\text{mg/L}) \times 0,025\text{L}}{160 \text{ mg} \times \text{teor de ferro total} (\%)} \times 100 \quad (25)$$

Tabela 6 – Quantificação de íons ferro lixiviados ao final da reação de degradação do IMD.

Granulometria	Fe _{lixiviado} (mg L ⁻¹)	% Fe _{lixiviado}
T1	0,72±0,08	0,02
T2	8,91±0,06	0,19
T3	26,67±1,91	0,50
T4	13,28±0,69	0,23

Fonte: Autor (2023).

Estes valores de lixiviação de ferro reforçam o que foi observado sobre o aumento no consumo de H₂O₂ para a granulometria T3 (Tabela 5), já que quanto maior a concentração de íons ferro no meio, maiores as chances de formar espécies reativas pelo processo homogêneo, favorecendo a degradação do IMD por essa via.

Comparado a porcentagem de ferro lixiviado pelas diferentes granulometrias (Tabela 6) ao teor de ferro total (Tabela 4) observa-se que a lixiviação de ferro da carepa é baixa. No entanto, mesmo em baixa concentração a carepa na granulometria T3 ultrapassou o limite permitido pelo CONAMA de nº 430, exigindo cautela no uso para fins de aplicação em sistemas reais.

Assim, com os resultados obtidos neste trabalho, pode-se sugerir que a carepa, por ter uma quantidade expressiva de ferro, se torna promissora para ser usada como catalisador na geração de radicais hidroxila, a partir da reação com peróxido de hidrogênio e, portanto, para estudos envolvendo degradação de compostos orgânicos através das reações de Fenton. As diferentes granulometrias da carepa que apesar de apontar pequenas diferenças na composição química, se mostrou vantajosa na viabilidade do uso desse resíduo siderúrgico, pois alguns tamanhos demonstraram uma alta estabilidade e uma quantidade de ferro lixiviado dentro de uma faixa aceitável e uma boa eficiência na degradação de IMD.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho a carepa, um resíduo da indústria siderúrgica, foi utilizada em diferentes granulometrias para a geração de espécies reativas de oxigênio, a partir de sua reação com peróxido de hidrogênio em meio ácido. A eficiência da carepa na geração de radicais foi acompanhada pela reação de degradação do pesticida orgânico, imidacloprido.

A caracterização morfológica da carepa nas granulometrias estudadas, T1 (<0,25 mm), T2 (0,25 a 0,84 mm), T3 (0,84 a 2,00 mm) e T4 (>2,00 mm), mostrou partículas preferencialmente em formatos esféricos e resultados de DRX e Mössbauer apontam para a presença de três fases de óxidos de ferro, a wustita (FeO), hematita (Fe₂O₃) e magnetita (Fe₃O₄), para os tamanhos T1 e T2 e apenas wustita e magnetita para T3 e T4. Resultados de EDX e infravermelho indicam a presença de CO₃²⁻ e SiO₂ na composição da carepa. O teor de ferro total para 4 diferentes granulometrias foi encontrado em uma faixa de 69,7-92%, do menor para o maior tamanho.

Apesar das características química e morfológica bastante semelhantes, a carepa, nas diferentes granulometrias, mostrou algumas diferenças quando aplicada na reação de Fenton para a degradação de imidacloprido. As diferentes granulometrias tiveram uma lixiviação de ferro dentro dos limites permitidos pela Resolução CONAMA nº 430, com exceção do T3.

As granulometrias T2 e T4 se mostraram mais interessante para aplicação no processo oxidativo avançado, principalmente T2, uma vez que lixivia uma baixa quantidade de ferro no decorrer da reação em relação as demais, e na separação por tamanhos foi a que se apresentou majoritária em relação à massa. Assim, a carepa de granulometria variando entre 0,25 a 0,84 mm (T2) apresenta maiores vantagens para ser investigada em trabalhos futuros envolvendo a degradação de moléculas orgânicas, potencialmente contaminantes.

REFERÊNCIAS

- AHMARUZZAMAN, M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 166, n. 1-2, p. 36-59, ago. 2011.
- AL-KHAFAJI, Arije; WEN, Dongsheng. Quantification of wettability characteristics for carbonates using different salinities. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 173, p. 501-511, fev. 2019.
- AMORIM, Camila Costa de. **Utilização de resíduo do desempoeiramento do alto forno para tratamento de efluentes**. 2010. 170 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.
- AMORIM, Camila Costa de; LEÃO, Mônica Maria Diniz; MOREIRA, Regina de Fátima Peralta Muniz. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 14, n. 4, p. 543-550, out. 2009.
- AMORIM, Camila C. *et al.* Performance of blast furnace waste for azo dye degradation through photo-Fenton-like processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 224, p. 59-66, maio 2013.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20 ed. Washington: APHA, 1998.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004: Resíduos Sólidos – Classificação**, p. 71, Rio de Janeiro: ABNT, 2004.
- BABUPONNUSAMI, Arjunan; MUTHUKUMAR, Karuppan. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 557-572, mar. 2014.
- BAGATINI, Maurício Covcevich *et al.* Characterization and Reduction Behavior of Mill Scale. **Isij International**, v. 51, n. 7, p. 1072-1079, 2011. Iron and Steel Institute of Japan.
- BENITTEZ, Leandro Henrique *et al.* Bloco de concreto com incorporação de escória de aciaria BSSF: um estudo para substituição de agregados naturais. **Revista Principia - Divulgação Científica e Tecnológica do Ifpb**, v. 59, n. 3, p. 785, 30 set. 2022.
- BORBA, Daniel Lúcio de Souza. **Sistema de detecção de breakout em máquinas de lingotamento contínuo**. 2011. 181 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação Engenharia Elétrica, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 430, de 13 maio de 2011. **Diário Oficial da União**, Brasília, p. 89, 16 maio 2011. Disponível em: http://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=627.

Acesso em: 10 jun. 2020.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Parecer técnico final nº SEI IBAMA 6842334. **Avaliação de risco ambiental do ingrediente ativo imidacloprido para insetos polinizadores**, Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 25 out. 2019. Disponível em: https://www.ibama.gov.br/phocadownload/qualidadeambiental/notas-tecnicas/2019-10-25-Ibama-Parecer-Imidacloprido-CP_17-OUT-19.pdf. Acesso em: 6 jul. 2021.

BRASIL, Instituto Aço. **Relatório de Sustentabilidade 2020**. 2021. Disponível em: <https://www.acobrasil.org.br/relatoriodesustentabilidade/>. Acesso em: 28 set. 2021.

BRASIL, Instituto Aço. **Folder Aço Brasil Sustentabilidade 2020**. 2021. Disponível em: https://acobrasil.org.br/site/wp-content/uploads/2021/09/SUSTENTAB_digital_2021.pdf. Acesso em: 28 set. 2021.

CHAI, X.-S *et al.* Rapid determination of hydrogen peroxide in the wood pulp bleaching streams by a dual-wavelength spectroscopic method. **Analytica Chimica Acta**, v. 507, n. 2, p. 281-284, abr. 2004.

CHEN, Tung-Tsan *et al.* Seven-day test result assessment of the developed strength in composite cement mortar with slag. **Construction and Building Materials**, v. 152, p. 587-597, out. 2017.

COSTA, Tamires Cristina. **Utilização de resíduo siderúrgico no tratamento de efluentes**. 2017. 134 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

COSTA, Tamires C. *et al.* Industrial steel waste as an iron source to promote heterogeneous and homogeneous oxidation/reduction reactions. **Journal of Cleaner Production**, v. 211, p. 804-817, fev. 2019.

CUI, Xiaoling *et al.* Activation of peroxymonosulfate using drinking water treatment residuals modified by hydrothermal treatment for imidacloprid degradation. **Chemosphere**, v. 254, p. 126820, set. 2020.

CUNHA, Adriano Ferreira da *et al.* Caracterização, beneficiamento e reciclagem de carepas geradas em processos siderúrgicos. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 59, n. 1, p. 111-116, mar. 2006.

DEVI, Mayanglambam Manolata *et al.* New approach for the transformation of metallic waste into nanostructured Fe₃O₄ and SnO₂-Fe₃O₄ heterostructure and their application in treatment of organic pollutant. **Waste Management**, v. 87, p. 719-730, mar. 2019.

DELKASH-ROUDSARI, Sahar *et al.* Assessment of lethal and sublethal effects of imidacloprid, ethion, and glyphosate on aversive conditioning, motility, and lifespan in honey bees (*Apis mellifera* L.). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 204, p. 111108, nov. 2020.

DYAR, M. Darby *et al.* Mössbauer spectroscopy of earth and planetary materials. **Annu. Rev.**

Earth Planet. Sci., v. 34, p. 83-125, 2006.

FERNANDES, Carlos H.M. *et al.* On the performance of distinct electrochemical and solar-based advanced oxidation processes to mineralize the insecticide imidacloprid. **Chemosphere**, v. 275, p. 130010, jul. 2021.

G1. Número de agrotóxicos registrados em 2020 é o mais alto da série histórica; maioria é genérico, diz governo. 2021. Disponível em:

<https://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/2021/01/14/numero-de-agrotoxicos-registrados-em-2020-e-o-mais-alto-da-serie-historica-maioria-e-produto-generico.ghtml>.

Acesso em: 08 out. 2021.

HAYAT, Waseem *et al.* Comparison of radical and non-radical activated persulfate systems for the degradation of imidacloprid in water. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 188, p. 109891, jan. 2020.

HE, Jie *et al.* Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: a review. **Journal Of Environmental Sciences**, v. 39, p. 97-109, jan. 2016.

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

INSTITUTO AÇO BRASIL (Brasil). **Processo Siderúrgico.** Disponível em: <https://acobrasil.org.br/site/processo-siderurgico/>. Acesso em: 14 fev. 2023.

LEITE, William Francisco. **Dissolução de Óxidos Formados a Altas Temperaturas nos Aços Elétricos Variando-se a Temperatura e Concentração da Solução Ácida na Decapagem.** 2008. 62 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

LIN, Shu-Sung; GUROL, Mirat D.. Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide on Iron Oxide: kinetics, mechanism, and implications. **Environmental Science & Technology**, v. 32, n. 10, p. 1417-1423, 3 abr. 1998.

LIN, Xueming *et al.* Efficient degradation of Orange G with persulfate activated by recyclable FeMoO₄. **Chemosphere**, v. 214, p. 642-650, jan. 2019.

LOBATO, Natália Cristina Candian. **Gerenciamento de resíduos sólidos da indústria siderúrgica.** 2014. 156 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

MARTÍNEZ, Luis Carlos *et al.* Toxicity and cytotoxicity of the insecticide imidacloprid in the midgut of the predatory bug, *Podisus nigrispinus*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 167, p. 69-75, jan. 2019.

MARTÍN, M. I.; LÓPEZ, F. A.; TORRALBA, J. M.. Production of sponge iron powder by reduction of rolling mill scale. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 39, n. 3, p. 155-162, abr. 2012.

MARTINS, Fernanda Machado. **Caracterização Química e Mineralógica de Resíduos Sólidos Industriais Mineraiis do Estado do Paraná**. 2006. 158 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

MEDEIROS, Samuel Lucas Santos. **Estudo da cinética de cristalização de pós fluxantes vítreos à base de CaO/Al₂O₃ (Livres de flúor E SiO₂) para uso em lingotamento contínuo de placas de aços TRIP/TWIP**. 2019. 94 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

MORESCO, Márcio Adriano. **Avaliação do potencial de carepa de aço como agente catalítico em processo de oxidação avançada (POA) Tipo Fenton**. 2019. 76 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2019.

NAMDURI, H.; NASRAZADANI, S.. Quantitative analysis of iron oxides using Fourier transform infrared spectrophotometry. **Corrosion Science**, v. 50, n. 9, p. 2493-2497, set. 2008.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do (Org.) *et al.* **Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicações em matrizes ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária da UFC, 2017. 282 p. (Coleção de Estudos da Pós-graduação).

NOGUEIRA, Raquel F. Pupo *et al.* Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 400-408, abr. 2007.

OLIVEIRA, Daniele Lima de. **Impactos do crescimento populacional sobre a produção agrícola de alimentos e demanda dos fatores primários de produção: uma abordagem de blocos econômicos**. 2017. 186 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Economia, Faculdade de Ciências Econômicas, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2017.

OTESBELGUE, Alex; SANTOS, Charles Fernando dos; BLOCHTEIN, Betina. Queen bee acceptance under threat: neurotoxic insecticides provoke deep damage in queen-worker relationships. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 166, p. 42-47, dez. 2018.

PAUMGARTTEN, Francisco J.R.. Pesticides and public health in Brazil. **Current Opinion in Toxicology**, v. 22, p. 7-11, ago. 2020.

PATIL, Amar L. *et al.* Degradation of imidacloprid containing wastewaters using ultrasound based treatment strategies. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, n. 5, p. 1778-1786, set. 2014.

SOBRINHO, Wanderley Preite. **Número de agrotóxicos liberados no Brasil é o maior dos últimos dez anos**. 2019. Disponível em: <https://noticias.uol.com.br/meio-ambiente/ultimas-noticias/redacao/2019/11/28/com-novas-aprovacoes-liberacao-de-agrotoxicos-ja-e-o-maior-da-historia.htm>. Acesso em: 13 out. 2021.

QUEIROZ, Lucas Gonçalves; SILVA, Daniel C. V. R.; PAIVA, Teresa C. B.. Inseticidas Neonicotinóides: uma ameaça aos corpos hídricos brasileiros. **Recurso Água - Tecnologias e Pesquisas Para O Uso e A Conservação de Ecossistemas Aquáticos**, p. 11-34, 2021.

- RODRÍGUEZ, Sergio *et al.* Comparison of real wastewater oxidation with Fenton/Fenton-like and persulfate activated by NaOH and Fe(II). **Journal of Environmental Management**, v. 255, p. 109926, fev. 2020.
- RÓZSA, Georgina *et al.* Photocatalytic, photolytic and radiolytic elimination of imidacloprid from aqueous solution: reaction mechanism, efficiency and economic considerations. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 250, p. 429-439, ago. 2019.
- SANTOS, Rodrigo César de Vasconcelos dos Santos. Contribuição do setor mineral no produto interno bruto brasileiro. **Radar: tecnologia, produção e comércio exterior**, n. 65, p. 33-36, abr. 2021. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada.
- SANTOS, Sara Vasconcelos dos. **Utilização de resíduos siderúrgicos como adsorventes de baixo custo no tratamento de efluentes contendo emulsões oleosas**. 2013. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.
- SEVERO, Eduardo Stringini *et al.* Ecological risk of pesticide contamination in a Brazilian river located near a rural area: a study of biomarkers using zebrafish embryos. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 190, p. 110071, mar. 2020.
- SHAHID, Muhammad Kashif; CHOI, Younggyun. Characterization and application of magnetite Particles, synthesized by reverse coprecipitation method in open air from mill scale. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 495, p. 165823, fev. 2020.
- SILVA, Alisson Henrique Marques da; SILVA, Jordana Alves da Cunha; BATISTA, Marcelo da Silva. Processo fenton heterogêneo usando resíduos siderúrgicos para degradação de azul de metileno. **Revista Tecnológica**, v. 25, n. 1, p. 57-65, ago. 2016.
- SILVA, Rogério Giordani da. **Produção do coagulante cloreto férrico a partir de carepa da indústria siderúrgica**. 2013. 81 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.
- STARLING, Maria Clara V.M.; AMORIM, Camila C.; LEÃO, Mônica Maria D.. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 372, p. 17-36, jun. 2019.
- UMADEVI, T *et al.* Recycling of steel plant mill scale via iron ore sintering plant. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 39, n. 3, p. 222-227, abr. 2012. Informa UK Limited.
- URMI, Sanjidah Akter; KURNY, A.s.W.; GULSHAN, Fahmida. Decolorization of Methyl Orange Using Mill Scale by Photo-Fenton Reaction. **Procedia Engineering**, v. 105, p. 844-851, 2015.
- THOMAS, B.G.. Continuous Casting: complex models. **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**, p. 1599-1609, 2001.

THUNNISSEN, N.W. *et al.* Ecological risks of imidacloprid to aquatic species in the Netherlands: measured and estimated concentrations compared to species sensitivity distributions. **Chemosphere**, v. 254, p. 126604, set. 2020.

WANG, Jianlong; WANG, Shizong. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p. 1502-1517, fev. 2018.

WANG, Yanbin *et al.* Magnetic ordered mesoporous copper ferrite as a heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of imidacloprid. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 147, p. 534-545, abr. 2014.

WANG, Wanlin; CAI, Dexiang; ZHANG, Lei. A Review of Fluorine-free Mold Flux Development. **Isij International**, v. 58, n. 11, p. 1957-1964, 15 nov. 2018.

ZHANG, Meng-Hui *et al.* A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. **Science of the Total Environment**, v. 670, p. 110-121, jun. 2019.

ZIKANKUBA, Vumilia Lwoga *et al.* Pesticide regulations and their malpractice implications on food and environment safety. **Cogent Food & Agriculture**, v. 5, n. 1, p. 1601544, 1 jan. 2019.

ZHU, Yanping *et al.* Strategies for enhancing the heterogeneous Fenton catalytic reactivity: a review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 255, p. 117739, out. 2019.