

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS – PPGCEM
DOUTORADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ELEN MACHADO DE OLIVEIRA

**NANOPARTÍCULAS DE CAREPA DE LAMINAÇÃO
PRODUZIDAS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA A ÚMIDO
COMO CATALISADORES PARA O TRATAMENTO DE
EFLUENTE TÊXTIL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Michael Peterson

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Camila Machado de Oliveira

**CRICIÚMA
2024**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

O48n Oliveira, Elen Machado de.

Nanopartículas de carepa de laminação produzidas por moagem de alta energia a úmido como catalisadores para o tratamento de efluente têxtil / Elen Machado de Oliveira. - 2024.

169 p. : il.

Tese (Doutorado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2024.

Orientação: Michael Peterson.

Coorientação: Camila Machado de Oliveira.

1. Carepa de laminação de aço. 2. Carepa - Reciclagem. 3. Resíduos industriais. 4. Efluentes - Tratamento. 5. Moagem em altas energias. 6. Processos oxidativos avançados. 7. Nanopartículas.- I. Título.

CDD 23. ed. 628.4

Bibliotecária Elisângela Just Steiner - CRB 14/1576
Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

Elen Machado de Oliveira

Nanopartículas de carepa de laminação produzidas por moagem de alta energia a úmido como catalisadores para o tratamento de efluente têxtil.

Esta Tese foi julgada adequada à obtenção do grau de Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, PPGCEM (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC.

Criciúma, SC, 06 de junho de 2024.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin

Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC

Prof. Dr. Alexandre Gonçalves Dal-Bó

Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC

Prof. Dr. Ricardo Andrez Machado de Ávila

Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC

Prof. Dr. Lisandro Simão

Universidade de Ribeirão Preto, UNAERP

Aqueles que são meu porto seguro,
meus pais e minhas irmãs.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar presente e não me deixar desistir diante dos problemas.

Aos meus pais, Antônio de Oliveira e Maria Helena Machado de Oliveira, pelo carinho, amor e apoio durante esta jornada.

Às minhas irmãs, Camila Machado de Oliveira, também coorientadora deste trabalho, e Elis Machado de Oliveira, pelo suporte e amparo nos momentos de maior dificuldade.

À Metalúrgica Spillere Ltda de Nova Veneza/SC e à empresa de confecção, por fornecerem, respectivamente, o resíduo carepa de laminação de aço e o efluente têxtil estudados neste trabalho.

Ao meu orientador, Michael Peterson, pelo auxílio prestado no desenvolvimento da pesquisa.

Aos professores Alexandre Gonçalves Dal-Bó e Fabiano Severo Rodembusch e ao Rodrigo da Costa Duarte, pelas análises realizadas e que foram essenciais para o desenvolvimento desta tese.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM/UNESC, pelos conhecimentos compartilhados, e à Vivian, secretária do Programa, pelos esclarecimentos acerca do regimento do Programa.

Aos laboratórios do Instituto de Engenharia e Tecnologia – IDT/UNESC e seus funcionários e pesquisadores que colaboraram com os ensaios e caracterizações.

Aos colegas de Pós-Graduação e do Laboratório de Reatores e Processos Industriais (LabRePI/IDT/UNESC), pela convivência e amizade.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo auxílio financeiro.

À UNESC e sua equipe de profissionais que forneceram todos os recursos e estrutura para o desenvolvimento do trabalho.

“O sucesso nada mais é que ir de fracasso em fracasso sem que se perca o entusiasmo.”

Winston Churchill

RESUMO

O impacto ambiental da produção do aço associa-se com a elevada quantidade de resíduo gerada por esta atividade industrial, além de ser a que mais emite gás carbônico em todo o mundo. A carepa, resíduo do processo de laminação a quente, geralmente é depositada em aterros sanitários e equivale a 2% do aço bruto. Já a cadeia têxtil, embora seja importante para a economia do país, consome grandes volumes de água, principalmente na etapa de remoção de corantes e outros produtos químicos. No tratamento de efluentes, os processos oxidativos avançados têm ganhado visibilidade e a carepa de laminação de aço, por seu alto teor de óxido de ferro, pode ser utilizada como fotocatalisador. Com base nisso, produziram-se nanopartículas de carepa, a partir da moagem de alta energia a úmido, para aplicação como catalisadores em processos oxidativos avançados destinados ao tratamento de efluentes têxteis. Após limpeza, o resíduo foi moído a seco em moinho excêntrico. Para obtenção das nanopartículas, a carepa de laminação foi submetida a moagens sequenciais em um moinho de alta energia com esferas de diferentes diâmetros em cada etapa. Variações na velocidade de rotação do moinho e no tempo de moagem foram avaliadas e o material obtido com as melhores condições de processamento, aquelas que produziram menores tamanhos de partículas com o menor grau de oxidação do resíduo, foi empregado como catalisador no tratamento de um efluente têxtil real e de uma solução de corante índigo carmin. A carepa de laminação de aço estudada tem o ferro como seu elemento majoritário, presente na forma de wustita, magnetita e hematita. Partículas com diâmetro médio de 6,26 μm , resultado da cominuição a seco, atingiram tamanhos nanométricos ao final das três etapas de moagem de alta energia, tamanhos estes comprovados por microscopia eletrônica de transmissão. Para isso, adotou-se a menor velocidade de rotação testada, 2.500 rpm, e um total de 13 h de processo. Os difratogramas de raios X e a espectroscopia Mössbauer apontaram a oxidação do material, reduzindo o seu teor de wustita. Com o uso de radiação (luz negra – ultravioleta), um planejamento experimental demonstrou que a máxima redução de cor do efluente têxtil é alcançada com 1,5 g/L de nanopartículas e sem peróxido de hidrogênio. O tratamento promoveu valores de descoloração próximos ao do tratamento industrial, porém com menor toxicidade e maiores reduções de demanda bioquímica de oxigênio, demanda química de oxigênio e carbono orgânico total. O principal mecanismo de ação do catalisador, devido ao seu tamanho extremamente pequeno e alta área de superfície

específica, é a interação com o material particulado do efluente, pois a descoloração ocasionada por uma amostra micrométrica foi semelhante à alcançada somente com o efluente. Testes com a solução de corante, 1,5 g/L de nanopartículas e peróxido de hidrogênio, atingiram ~99% de descoloração no azul em 4 h, indicando um processo do tipo Fenton. As nanopartículas produzidas mostraram-se eficientes no tratamento de efluentes têxteis e na redução de cor da solução de corante, sendo uma possível alternativa de aplicação do resíduo siderúrgico.

Palavras-chave: carepa de laminação de aço; efluentes têxteis; nanopartículas; moagem de alta energia; processos oxidativos avançados.

ABSTRACT

The environmental impact of steel production is associated with the high amount of waste generated by this industrial activity, in addition to being the largest emitter of carbon dioxide worldwide. The mill scale, a residue from the hot rolling process, is usually deposited in landfills and accounts for 2% of raw steel. The textile chain, although important for the country's economy, consumes large volumes of water, especially in the stage of dye and other chemical removal. In effluent treatment, advanced oxidative processes have gained visibility, and steel rolling mill scale, due to its high iron oxide content, can be used as a photocatalyst. Based on this, mill scale nanoparticles were produced through wet high-energy milling for application as catalysts in advanced oxidative processes for treating textile effluents. After cleaning, the residue was dry milled in an eccentric mill. To obtain the nanoparticles, the steel rolling mill scale was subjected to sequential milling in a high-energy mill with spheres of different diameters in each stage. Variations in mill rotation speed and milling time were evaluated, and the material obtained under the best processing conditions, those that produced smaller particle sizes with the lowest degree of residue oxidation, was employed as a catalyst in treating a real textile effluent and an indigo carmine dye solution. The steel rolling mill scale studied has iron as its major element, present in the form of wustite, magnetite, and hematite. Particles with an average diameter of 6.26 μm , resulting from dry comminution, reached nanometric sizes at the end of the three stages of high-energy milling, sizes confirmed by transmission electron microscopy. For this, the lowest tested rotation speed was adopted, 2,500 rpm, and a total of 13 hours of processing. X-ray diffractograms and Mössbauer spectroscopy indicated material oxidation, reducing its wustite content. Using radiation (black light – ultraviolet), through experimental design, it was demonstrated that the maximum color reduction of the textile effluent is achieved with 1.5 g/L of nanoparticles and without hydrogen peroxide. The treatment promoted discoloration values close to industrial treatment, but with lower toxicity and higher reductions in biochemical oxygen demand, chemical oxygen demand, and total organic carbon. The main action mechanism of the catalyst, due to its extremely small size and high specific surface area, is interaction with the particulate matter of the effluent, as discoloration caused by a micrometric sample was similar to that achieved only with the effluent. Tests with the dye solution, 1.5 g/L of nanoparticles, and hydrogen peroxide reached ~99% blue discoloration in 4 hours,

indicating a Fenton-type process. The produced nanoparticles proved to be efficient in treating textile effluents and reducing dye solution color, representing a possible alternative application for steel industry waste.

Keywords: steel rolling mill scale; textile effluents; nanoparticles; high-energy milling; advanced oxidative processes.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Etapas do processo produtivo têxtil.....	34
Figura 2 – Processo de geração da carepa de laminação.	46
Figura 3 – Processo de produção do aço.....	49
Figura 4 – Fotografia do depósito de carepa de laminação (resíduo)....	59
Figura 5 – Fotografias das etapas do tratamento do efluente têxtil, sendo (a) o tanque de depósito do efluente bruto, (b) o processo de mistura dos produtos utilizados, (c) o tanque de armazenamento do efluente tratado e (d) o lodo gerado no processo.	60
Figura 6 – Fluxograma do processamento da carepa de laminação e do efluente têxtil.	61
Figura 7 – Fotografia da carepa de laminação (a) amostrada na empresa, (b) após o processo de limpeza e secagem e (c) cominuída em moinho excêntrico.	63
Figura 8 – Fluxograma do processo de tratamento do efluente têxtil....	69
Figura 9 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da carepa de laminação (Amostra 2) com ampliação de (a) 500 vezes e (b) 2.000 vezes.	73
Figura 10 – Difratoograma de raios X da carepa de laminação (Amostra 2), onde W – wustita, M – magnetita, H – hematita e Q – quartzo.	75
Figura 11 – (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura da carepa de laminação (Amostra 2) e espectros de EDS dos pontos (b) 1 e (c) 2.....	76
Figura 12 – Espectro Mössbauer da carepa de laminação (Amostra 2).77	
Figura 13 – Curva termogravimétrica da carepa de laminação (Amostra 2) obtida em atmosfera de ar sintético.	78
Figura 14 – Espectro de absorção no estado sólido da carepa de laminação (Amostra 2).	79
Figura 15 – Curva de contorno para o diâmetro médio das partículas das amostras processadas na primeira etapa da moagem de alta energia. ...	82
Figura 16 – Difratoogramas de raios X das amostras de carepa de laminação processadas na primeira etapa da moagem de alta energia, onde W – wustita, M – magnetita, H – hematita e Q – quartzo.....	83
Figura 17 – Difratoograma de raios X da Amostra 3 de carepa de laminação, onde W – wustita, M – magnetita, H – hematita e Q – quartzo.	85
Figura 18 – Curva de contorno para o tamanho de partícula das amostras processadas na segunda etapa da moagem de alta energia.	87

Figura 19 – Difratogramas de raios X das amostras de carepa de laminação processadas na segunda etapa da moagem de alta energia, onde W – wustita, M – magnetita, H – hematita e Q – quartzo.	88
Figura 20 – Difratograma de raios X da Amostra 4 de carepa de laminação, onde W – wustita, M – magnetita, H – hematita e Q – quartzo.	90
Figura 21 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da Amostra 4 com escala de (a) 1 µm e (b) 200 nm.	90
Figura 22 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras de carepa de laminação processadas na terceira etapa da moagem de alta energia.	91
Figura 23 – Difratogramas de raios X das amostras de carepa de laminação processadas na terceira etapa da moagem de alta energia, onde W – wustita, M – magnetita, H – hematita e Q – quartzo.	93
Figura 24 – Curvas termogravimétricas das nanopartículas de carepa de laminação, antes e após a limpeza, e do dispersante obtidas em atmosfera de ar sintético.	95
Figura 25 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas com escala de (a) 100 nm e (b) 10 nm.	97
Figura 26 – Difratogramas de raios X das nanopartículas de carepa de laminação obtidos com tubo (a) de cobre e (b) de cobalto, onde W – wustita, M – magnetita, H – hematita e Q – quartzo.	98
Figura 27 – Espectro Mössbauer das nanopartículas.	99
Figura 28 – (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura das nanopartículas e (b) espectro de EDS da região 1.	102
Figura 29 – (a) Espectro de absorção no estado sólido das nanopartículas e (b) espectros de absorção normalizados da Amostra 2 (inicial) e das nanopartículas.	103
Figura 30 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das nanopartículas com ampliação de (a) 2.000 vezes e (b) 10.000 vezes.	104
Figura 31 – Espectro de FTIR/ATR do material sólido removido por filtração do efluente bruto.	105
Figura 32 – Redução de cor total do efluente têxtil em função do tempo avaliada entre os comprimentos de onda de 300 nm e 800 nm.	108
Figura 33 – Redução de cor no azul do efluente têxtil em função do tempo avaliada no comprimento de onda de 664 nm.	109
Figura 34 – Material sólido removido após o tratamento somente com o efluente (0,00N-0,00PH).	110
Figura 35 – Curva de contorno para a redução de cor total no tratamento do efluente têxtil.	112

Figura 36 – Curva de contorno para a redução de cor no azul no tratamento do efluente têxtil.....	114
Figura 37 – Fotografia dos efluentes filtrado e tratado (1,50N-0,00PH).	115
Figura 38 – Material sólido removido após o tratamento do efluente têxtil com 1,5 g/L de (a) nanopartículas e (b) Amostra 2.	116
Figura 39 – Difractogramas de raios X das nanopartículas de carepa de laminação após o tratamento do efluente têxtil (a) e sua comparação com a amostra sem estar utilizada (b), onde W – wustita, M – magnetita, H – hematita e Q – quartzo.....	117
Figura 40 – Espectros de absorção do ensaio de reutilização das nanopartículas no tratamento do efluente têxtil.	118
Figura 41 – Espectros de absorção dos efluentes filtrado e tratados pela empresa e com as nanopartículas.	122
Figura 42 – Espectro de absorção da solução de corante índigo carmin.	123
Figura 43 – Diagrama de Pareto para a redução de cor total no tratamento da solução de corante.	127
Figura 44 – Curva de contorno para a redução de cor total no tratamento da solução de corante.	128
Figura 45 – Redução de cor total da solução de corante em função do tempo avaliada entre os comprimentos de onda de 300 nm e 800 nm.	129
Figura 46 – Diagrama de Pareto para a redução de cor no azul no tratamento da solução de corante.	131
Figura 47 – Curva de contorno para a redução de cor no azul no tratamento da solução de corante.	132
Figura 48 – Redução de cor no azul da solução de corante em função do tempo avaliada no comprimento de onda de 610 nm.	133
Figura 49 – Representação do processo inicial de remoção de cor do corante índigo carmin.....	135

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação do processo de tratamento de efluentes têxteis.	38
Tabela 2 – Condições dos experimentos de fotodegradação.	53
Tabela 3 – Resultados da descoloração dos corantes em função das diferentes condições.	54
Tabela 4 – Matriz de dados do planejamento fatorial $2^2 + 1$	64
Tabela 5 – Técnicas utilizadas na caracterização das amostras de carepa de laminação.	65
Tabela 6 – Parâmetros avaliados na caracterização dos efluentes têxteis.	68
Tabela 7 – Matriz de dados do planejamento fatorial 3^2	71
Tabela 8 – Composição química semi-quantitativa e qualitativa da carepa de laminação (Amostra 2).	74
Tabela 9 – Parâmetros hiperfinos do espectro Mössbauer da carepa de laminação (Amostra 2).	77
Tabela 10 – Valores de potencial zeta da carepa de laminação (Amostra 2) em suspensão com diferentes dispersantes.	80
Tabela 11 – Distribuição de tamanhos de partículas das amostras processadas na primeira etapa da moagem de alta energia.	81
Tabela 12 – Análise de variância ANOVA para o diâmetro médio das partículas das amostras processadas na primeira etapa da moagem de alta energia.	81
Tabela 13 – Valores de pH das suspensões antes e após a primeira etapa da moagem de alta energia.	84
Tabela 14 – Tamanho de partícula das amostras processadas na segunda etapa da moagem de alta energia.	86
Tabela 15 – Análise de variância ANOVA para o tamanho de partícula das amostras processadas na segunda etapa da moagem de alta energia.	86
Tabela 16 – Valores de pH das suspensões antes e após a segunda etapa da moagem de alta energia.	89
Tabela 17 – Área de superfície específica e volume total de poros das amostras processadas na terceira etapa da moagem de alta energia.	92
Tabela 18 – Valores de pH das suspensões da terceira etapa da moagem de alta energia.	94
Tabela 19 – Parâmetros hiperfinos do espectro Mössbauer das nanopartículas.	100
Tabela 20 – Composição química da Amostra 2 (inicial) e das nanopartículas.	101

Tabela 21 – Resultados experimentais obtidos no tratamento do efluente têxtil pelo processo oxidativo avançado.	106
Tabela 22 – Valores de pH e massa residual obtidos no tratamento do efluente têxtil pelo processo oxidativo avançado.	107
Tabela 23 – Análise de variância ANOVA para a redução de cor total no tratamento do efluente têxtil.....	111
Tabela 24 – Análise de variância ANOVA para a redução de cor no azul no tratamento do efluente têxtil.	113
Tabela 25 – Resultados do tratamento do efluente têxtil com a Amostra 2 (inicial) e as nanopartículas.....	115
Tabela 26 – Resultados do ensaio de reutilização das nanopartículas no tratamento do efluente têxtil.....	117
Tabela 27 – Caracterização dos efluentes amostrados na indústria têxtil e do efluente tratado com as nanopartículas.	119
Tabela 28 – Parâmetros estabelecidos pelas resoluções do CONAMA e do CONSEMA.	120
Tabela 29 – Redução de cor total e no azul obtidas no tratamento da solução de corante pelo processo oxidativo avançado.	124
Tabela 30 – Valores de pH e massa residual obtidos no tratamento da solução de corante pelo processo oxidativo avançado.	125
Tabela 31 – Análise de variância ANOVA para a redução de cor total no tratamento da solução de corante.	126
Tabela 32 – Análise de variância ANOVA para a redução de cor no azul no tratamento da solução de corante.	130
Tabela 33 – Resultados do tratamento da solução de corante com a Amostra 2 (inicial).	134

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIT	Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATR	Reflectância total atenuada
BC	Banda de condução
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BTX	Benzeno, tolueno e xileno
BV	Banda de valência
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONSEMA	Conselho Estadual do Meio Ambiente
COT	Carbono orgânico total
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
df	<i>Degrees of Freedom</i>
DLS	<i>Dynamic Light Scattering</i>
DQO	Demanda química de oxigênio
DRX	Difração de raios X
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
ELS	<i>Electrophoretic Light Scattering</i>
EOF	<i>Energy Optimizing Furnace</i>
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
FRX	Fluorescência de raios X
FT	Fator de toxicidade
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
IS	Deslocamento isomérico
LD	<i>Linz-Donawitz</i>
MDF	<i>Medium Density Fiberboard</i>
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MS	<i>Mean Square</i>
NBR	Norma Brasileira
NT	Não testado
NTU	<i>Nephelometric Turbidity Unit</i>
PCZ	Ponto de carga zero
PO	Procedimento operacional
POAs	Processos oxidativos avançados
QS	Desdobramento quadrupolar

SAE	<i>Society of Automotive Engineers</i>
SMWW	<i>Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater</i>
SS	<i>Sum of Squares</i>
TG	Análise termogravimétrica
u.a.	Unidade arbitrária
UV	Ultravioleta
vis	Visível

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área do espectro de absorção do efluente ou o valor da absorbância em um comprimento de onda específico medidos em um determinado tempo
A_0	Área do espectro de absorção ou o valor da absorbância em um comprimento de onda específico para o efluente não tratado
B_{hf}	Campo magnético hiperfino
D_{10}	Diâmetro tal que 10% das partículas possuem tamanhos inferiores a ele
D_{50}	Diâmetro tal que 50% das partículas possuem tamanhos inferiores a ele
D_{90}	Diâmetro tal que 90% das partículas possuem tamanhos inferiores a ele
e_{BC}	Elétron excitado
F	Estatística F
h_{BV}^+	Buraco
$h\nu$	Energia do fóton
L	Linear
p	Probabilidade de significância
Q	Quadrático
R^2	Coefficiente de determinação
α	Significância
Γ	Largura de linha
λ	Comprimento de onda

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	27
2 OBJETIVOS	31
2.1 OBJETIVO GERAL	31
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	31
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	33
3.1 INDÚSTRIA TÊXTIL	33
3.2 EFLUENTES TÊXTEIS E TRATAMENTO	36
3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	39
3.3.1 Reações Fenton	40
3.3.2 Fotocatálise	42
3.3.3 Ozonização	43
3.3.4 Catalisadores e fotocatalisadores à base de ferro	45
3.4 CAREPA DE LAMINAÇÃO DE AÇO	45
3.5 CARACTERÍSTICAS DOS ÓXIDOS DE FERRO	46
3.6 PRODUÇÃO DO AÇO E SEUS RESÍDUOS.....	48
3.7 CAREPA DE LAMINAÇÃO DE AÇO EM PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	51
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	59
4.1 MATERIAIS	59
4.2 MÉTODOS.....	61
4.2.1 Obtenção das nanopartículas	62
4.2.2 Caracterização dos materiais	64
4.2.3 Tratamento do efluente têxtil	68
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL INICIAL (AMOSTRA 2)	73
5.2 PRIMEIRA ETAPA DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA	80
5.3 SEGUNDA ETAPA DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA	85
5.4 TERCEIRA ETAPA DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA	89
5.5 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS	95
5.6 TRATAMENTO DO EFLUENTE TÊXTIL POR PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO.....	104
5.7 TRATAMENTO DA SOLUÇÃO DE CORANTE POR PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO.....	123
6 CONCLUSÃO	137
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	139
REFERÊNCIAS	141
APÊNDICES	165

APÊNDICE A – RESULTADOS DE REDUÇÃO DE COR TOTAL NO TRATAMENTO DO EFLUENTE TÊXTIL COM AS NANOPARTÍCULAS DE CAREPA DE LAMINAÇÃO DE AÇO	166
APÊNDICE B – RESULTADOS DE REDUÇÃO DE COR NO AZUL NO TRATAMENTO DO EFLUENTE TÊXTIL COM AS NANOPARTÍCULAS DE CAREPA DE LAMINAÇÃO DE AÇO	167
APÊNDICE C – RESULTADOS DE REDUÇÃO DE COR TOTAL NO TRATAMENTO DA SOLUÇÃO DE CORANTE COM AS NANOPARTÍCULAS DE CAREPA DE LAMINAÇÃO DE AÇO	168
APÊNDICE D – RESULTADOS DE REDUÇÃO DE COR NO AZUL NO TRATAMENTO DA SOLUÇÃO DE CORANTE COM AS NANOPARTÍCULAS DE CAREPA DE LAMINAÇÃO DE AÇO	169

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, com o avanço das indústrias, a preocupação com o meio ambiente e com temas envolvendo as questões energéticas ganhou destaque em função do impacto ambiental e a poluição causada por elas (Gholamian; Hamzehloo; Farrokhnia, 2021).

As indústrias têxteis, apesar de sua importância significativa para o crescimento da economia do país (Selvaraj *et al.*, 2021), utilizam grandes volumes de água em seu processo produtivo, cerca de 200 a 350 litros para cada quilo de peça fabricada. Os efluentes gerados contêm elevadas quantidades de surfactantes, corantes orgânicos, agentes de fixação, compostos clorados recalcitrantes, agentes dispersantes, aditivos (Padhiyar *et al.*, 2020) e apresentam alta demanda bioquímica de oxigênio – DBO e demanda química de oxigênio – DQO (Manholer *et al.*, 2019).

Os corantes presentes nas águas residuais demonstram alta estabilidade e resistência a outros agentes (Ceretta *et al.*, 2020), sendo encontrada no mercado uma enorme variedade dos tipos sintéticos para aplicações industriais (Ambigadevi *et al.*, 2021). Devido à ineficiência da etapa de tingimento, as perdas de corantes que são descarregados nos efluentes podem chegar até em 50% (Selvaraj *et al.*, 2021).

O tratamento desses materiais precisa ser adequado, pois quando atingem os corpos d'água, diminuem a penetração da luz (Gholamian; Hamzehloo; Farrokhnia, 2021) e a quantidade de oxigênio dissolvido, provocando mudanças nos ciclos biológicos que afetam a fotossíntese da flora aquática (Manholer *et al.*, 2019). Além disso, juntamente com outros produtos químicos, aumentam a toxicidade e modificam o aspecto visual das águas, ocasionando também a contaminação do solo (Yaseen; Scholz, 2019).

Os procedimentos realizados atualmente, como os biológicos e de coagulação-floculação, embora respeitem os limites estabelecidos em norma para remoção de cor, não são suficientes para permitir a reutilização da água (Álvarez *et al.*, 2020). A formação de lodo e a geração de outros produtos indesejados que provocam uma poluição secundária são fatores que precisam ser analisados (Sghaier *et al.*, 2019).

Por conta desses problemas, muitos estudos avaliam a remoção de corantes dos efluentes têxteis por meio de nanopartículas aplicadas em processos oxidativos avançados (POAs) combinados com os tratamentos atuais ou substituindo-os (Álvarez *et al.*, 2020; Markandeya; Mohan; Shukla, 2022), pois estes processos têm como

vantagens a eficiência de mineralização elevada, altas taxas de reação de oxidação e poluição secundária reduzida (Ma *et al.*, 2021).

Os POAs variam de acordo com as técnicas, os produtos químicos e catalisadores empregados em reações físico-químicas como Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) e foto-Fenton (UV-vis/ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), fotólise (UV, UV-vis ou solar), fotocatalise, entre outros (Bhat; Gogate, 2021; Trigueros *et al.*, 2019).

As espécies formadas durante as reações, como o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ozônio (O_3) e os superóxidos ($\text{O}_2\bullet^-$), quando reagem com o poluente, geram água, gás carbônico e ácidos inorgânicos (Taoufik *et al.*, 2021; Trigueros *et al.*, 2019). Para a formação desses radicais livres altamente reativos, os métodos incluem o uso de radiação, oxidantes e catalisadores, bem como uma combinação entre eles (Amor *et al.*, 2021).

Os óxidos e sulfetos de metais de transição, como o dióxido de titânio (TiO_2), óxido de zinco (ZnO), óxido de ferro (Fe_2O_3), sulfeto de cádmio (CdS) e sulfeto de zinco (ZnS), por apresentarem propriedades satisfatórias para a degradação de compostos orgânicos e serem estáveis e ativos, são utilizados de maneira eficiente como catalisadores em processos oxidativos avançados (Ali *et al.*, 2018; Kurian, 2021; Muraro *et al.*, 2020).

Um dos pontos principais para a aplicação de sistemas heterogêneos é a facilidade de separação dos catalisadores para reuso, pois estão em uma fase distinta do efluente, diferente das reações homogêneas (somente uma fase). Há também uma ampla faixa de pH em que podem ser empregados (entre 2 e 9), que inclui as águas naturais e residuais (Kurian, 2021).

A carepa de laminação de aço é um resíduo gerado nas indústrias siderúrgicas no processo de laminação a quente. Além de um percentual significativo de ferro, também contém traços de outros elementos (Jikar; Dhokey, 2021), como cromo, níquel e vanádio, e pode corresponder até a 5% do material laminado. Em sua composição, o teor de óxido de ferro varia entre 69% e 72% (Shatokha; Gogenko; Kripak, 2011) e ele pode estar presente na forma de hematita, wustita e magnetita. Pela complexidade da carepa, a extração do ferro é mais difícil em relação ao minério, principalmente em função da contaminação com lubrificantes e óleos dos equipamentos (Sen; Pandel, 2021).

O resíduo é removido da superfície do aço por meio de jatos de água (Ismail *et al.*, 2020). Devido às toneladas geradas, seu descarte se tornou uma questão importante, especialmente para atender as normas ambientais e as necessidades ecológicas (Jikar; Dhokey, 2021).

Em virtude de suas características, como composição química estável, elevado teor de ferro e pequena fração de impurezas, a carepa de laminação destacou-se na aplicação em produtos químicos, fabricação de pigmentos à base de ferro e atualmente no tratamento de efluentes têxteis (Costa *et al.*, 2019).

Explorar subprodutos como recursos é uma forma de valorizá-los economicamente, reduzir os impactos ambientais e diminuir o consumo de matérias-primas, que em alguns casos não são renováveis (Kumar *et al.*, 2021b; Lum *et al.*, 2020).

Os resultados de Chhuon *et al.* (2020) sobre a carepa de laminação aplicada como floculante em sistema de lodo ativado para o tratamento de águas residuais são satisfatórios. A incorporação do material, com tamanho inferior a 75 μm , tornou as partículas floculadas mais pesadas, melhorando a sedimentação da lama. O estudo demonstrou também a recuperação do resíduo em até 86% por meio de separação magnética, possibilitando sua reutilização.

Pesquisadores utilizaram a carepa de laminação na descoloração do corante *Reactive Red 120* ($\text{C}_{44}\text{Cl}_2\text{H}_{24}\text{N}_{14}\text{Na}_6\text{O}_{20}\text{S}_6$) e de efluentes têxteis por processos Fenton (Costa *et al.*, 2019) e dos corantes azul de metileno ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$) e *Reactive Orange 4* ($\text{C}_{24}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{Na}_3\text{O}_{10}\text{S}_3$) por foto-Fenton (Islam; Kurny; Gulshan, 2015). O material atuou como catalisador e fotocatalisador, respectivamente. A descoloração dos corantes artificiais foi superior a 90% e atingiu somente 50% no efluente.

A nanotecnologia é uma área importante da Ciência dos Materiais, pois os nanomateriais apresentam propriedades únicas que aqueles com tamanhos de partículas maiores não conseguem atingir, com destaque para as propriedades catalíticas. Com a dimensão extremamente pequena, abaixo de 100 nm, a relação superfície-volume é alta, proporcionando grande reatividade (Markandeya; Mohan; Shukla, 2022; Nayak *et al.*, 2022; Pachamuthu *et al.*, 2022).

Estudos são conduzidos para buscar a obtenção de nanopartículas de ferro utilizando o resíduo carepa de laminação de aço como precursor (Khosravi; Carreras-Gallo; Casals-Terré, 2023; Predescu *et al.*, 2021).

Abdul Rahim Arifin *et al.* (2017) realizaram duas etapas de cominuição na carepa de laminação. Após 12 h em moinho de bolas, 10 g do material foram submetidos à moagem de alta energia a seco por um tempo mínimo de 4 h, alcançando tamanhos nanométricos.

Os processos de cominuição a úmido apresentam algumas vantagens em relação ao processamento a seco, como menor consumo de energia, possibilidade de atingir tamanhos de partículas menores, já

que na moagem a seco a taxa de aglomeração é superior, e distribuição granulométrica com maior regularidade (Chelgani *et al.*, 2019).

Com base nisso, objetivou-se produzir, a partir da moagem a úmido em moinho de alta energia, nanopartículas de carepa de laminação para o uso como catalisador em processo oxidativo avançado destinado ao tratamento de efluentes têxteis. Como não há relatos desse tipo de processamento a úmido do resíduo, de forma inovadora, foi conduzido um estudo detalhado sobre as melhores condições de moagem.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Obter, por moagem de alta energia a úmido, nanopartículas de carepa de laminação para atuar como catalisadores em processos oxidativos avançados destinados ao tratamento de efluentes têxteis.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar as propriedades físicas e químicas da carepa de laminação para confirmar seu potencial como catalisador;
- Identificar as melhores condições de processamento para a obtenção de nanopartículas com elevada área de superfície específica e cristalinidade;
- Definir, por metodologias estatísticas, os parâmetros do processo oxidativo avançado com as nanopartículas que possibilitem a máxima descoloração do efluente;
- Verificar se as nanopartículas mantêm sua integridade após utilização e se sua atividade é constante em ciclos de reaproveitamento;
- Analisar a influência do tamanho de partícula do catalisador na eficiência do processo oxidativo avançado com a carepa de laminação em tamanhos micro e nanométricos.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

Com o crescimento da população mundial, o consumo de produtos têxteis e, por consequência, a necessidade de produção também sofreram um rápido aumento (Lin; Bai, 2020), principalmente pelo avanço da indústria da moda nas últimas décadas (Abbas *et al.*, 2020).

As fábricas têxteis apresentam um papel significativo na economia dos países em desenvolvimento (Majumdar; Garg; Jain, 2021). Segundo a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT), o Brasil possui a maior cadeia têxtil da parte ocidental, com 1,33 milhão de trabalhadores de forma direta e 8 milhões quando contabilizados os indiretos, sendo a segunda indústria que mais emprega entre os setores de transformação (ABIT, 2024).

Em 2022, a produção média têxtil foi de 2,1 milhões de toneladas e de confecção foi de 8,07 bilhões de peças nas 24.300 empresas formais do país, representando 6,6% de todo o faturamento das indústrias de transformação (ABIT, 2024).

Santa Catarina é um dos estados que mais se destaca no ramo, contribuindo com 36,8% da produção nacional, com um faturamento de 45 bilhões de dólares em 2017. Um dos fatores que favorece a Região Sul como um polo com representatividade nacional e internacional é a proximidade entre o local onde é extraída a matéria-prima e as fábricas produtoras dos tecidos. A agilidade na logística de transporte e na rede de distribuição torna o processo mais eficiente (FCEM Febratex Group, 2020).

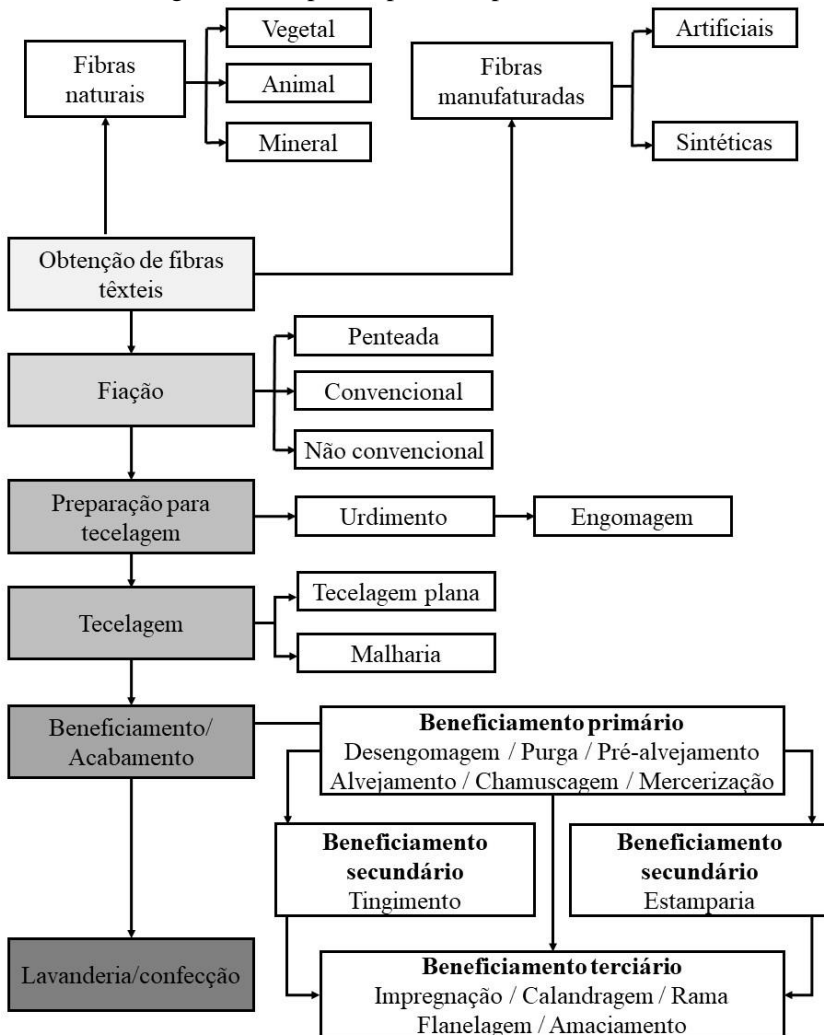
A cadeia de produção têxtil descrita na Figura 1 compreende várias etapas, sendo que o produto de um processo é a matéria-prima do seguinte, tornando-os interdependentes. No mercado atual, há empresas especializadas em apenas uma atividade e outras que abrangem o ciclo completo, com diferentes níveis tecnológicos (Dias, 2018).

As fibras podem ser classificadas em: i. naturais, sendo subdivididas de acordo com sua origem em vegetal, animal ou mineral; ii. manufaturadas, que compreendem as artificiais (polímeros derivados da celulose) e as sintéticas – poliamida, náilon e poliéster obtidos do petróleo (Dias, 2018).

No processo de fiação, as fibras são agrupadas de forma linear ou em filamentos, transformando-se em fios flexíveis e com boa resistência e durabilidade. A preparação é a primeira etapa e após, pode ser realizada a fiação penteada, a convencional (cardada) ou ainda a não

convencional (*open-end*). Esses procedimentos são semelhantes para as fibras naturais e as manufaturadas (Chaim, 2014).

Figura 1 – Etapas do processo produtivo têxtil.



Fonte: Baseado em Chaim (2014).

Na tecelagem, obtém-se o tecido plano ou a malha, que se diferem pela estrutura e geometria em função dos processos de

produção. Na preparação, antes da colocação no tear, os fios passam pela urdição para que fiquem paralelos, com mesmo comprimento e tensão, formando um sistema no sentido longitudinal. Posteriormente são encaminhados para a engomagem, que tem como objetivo deixá-los resistentes com a goma e seu aquecimento, sendo necessário o uso de água e produtos químicos (Milnitz; Luna, 2017).

O beneficiamento têxtil busca melhorar as características dos substratos (fibras, fios, tecidos e peças confeccionadas), sendo composto por inúmeras etapas que variam de acordo com o produto e a necessidade de aproveitamento (Dias, 2018). No beneficiamento primário ou preparação são realizadas operações sobre o substrato, como chamuscagem, desengomagem, alvejamento e mercerização, visando à eliminação de ceras, óleos, pigmentos, marcações e sujeiras advindas da fiação e tecelagem, preparando-o para a coloração parcial, na parte de estamparia, ou total (tingimento) no beneficiamento secundário (Chaim, 2014).

As características do produto final, como toque, brilho, estabilidade dimensional e impermeabilização, são adquiridas na última etapa dessa parte da cadeia, no beneficiamento terciário ou acabamento. As operações são realizadas a seco ou a úmido e de forma contínua ou em batelada (Chaim, 2014).

As lavanderias atuam no final do processo das indústrias de confecção e vestuário, na fase de beneficiamento e lavagem dos produtos, principalmente o brim, jeans e algodão, para melhorar a qualidade e criar alguns efeitos nas peças que não se consegue obter na tecelagem plana (Kan, 2015).

Na lavagem, realiza-se a limpeza com produtos de higienização para o tratamento de vários tipos de tecidos, de forma manual ou automatizada e também a seco, modificando a concentração, o pH do meio, a temperatura e a intensidade mecânica de acordo com as características de cada peça. Após, para a retirada de umidade, ocorre a secagem com o auxílio de centrífugas ou por vaporização térmica em secadoras (Chaim, 2014).

Há um alto consumo de água e de produtos químicos para se atingir o aspecto desejado. No amaciamento, além da água tratada, utiliza-se o amaciante (solução à base de aminas graxas) e no clareamento, o hipoclorito de sódio 12% e o permanganato de potássio (Chaim, 2014).

A cadeia é encerrada na confecção, com as atividades de corte, costura e acabamento, compreendendo a colocação de zíperes e bolsos, como também a lavagem industrial nas empresas produtoras de jeans e

brim. Após a conferência, o produto é entregue ao consumidor final (Milnitz; Luna, 2017).

Devido às preocupações ambientais e com o objetivo de reduzir e substituir o consumo de produtos químicos tóxicos e perigosos, as enzimas também são amplamente utilizadas nos processos têxteis, nas operações de desengomagem, lavagem de tecidos e jeans, tingimento e acabamento, pois são ecologicamente corretas e proporcionam elevada qualidade com menor gasto energético, consumo de água e tempo operacional. Os tipos mais empregados na indústria são as amilases, catalases, peroxidases, celulasas e lacases, e com menor frequência, as ligninases, lipases, colagenases, pectinases, proteases e nitrilases (Kumar *et al.*, 2021a; Niyonzima *et al.*, 2023).

3.2 EFLUENTES TÊXTEIS E TRATAMENTO

Embora a indústria têxtil tenha grande importância na economia brasileira, ela gera diversos impactos ambientais (Garcia; Rosa; Borrely, 2020), principalmente relacionados à alta quantidade de água utilizada nos processos de fabricação, onde para cada quilo de produto são necessários, em média, duzentos litros (Ambigadevi *et al.*, 2021). As etapas de beneficiamento e lavagem das peças são responsáveis pelo maior consumo, porque nelas ocorrem a remoção do excesso de corantes e demais produtos químicos. Cerca de 10% a 50% dos corantes utilizados são desperdiçados e acabam presentes nos efluentes (Dutta *et al.*, 2018), pois nem todo o material consegue se fixar aos tecidos (Sghaier *et al.*, 2019).

As águas residuais podem ser alcalinas e carregam altas cargas de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO), além de surfactantes, corantes, compostos clorados etc. Esse efluente, em contato com a água e o solo, afeta os recursos naturais (Ambigadevi *et al.*, 2021) por conter produtos muito tóxicos, prejudicando o ecossistema e os seres humanos (Venkataraghavan; Thiruchelvi; Sharmila, 2020).

Os corantes estão entre os poluentes orgânicos mais perigosos encontrados nos efluentes têxteis por apresentarem uma estrutura estável e complexa (Ambigadevi *et al.*, 2021; Leon *et al.*, 2020). Atualmente, cerca de 10% dos corantes produzidos são lançados no meio ambiente (Mokif, 2019). Por suas características, é extremamente difícil de removê-los da natureza, consequência da exigência das indústrias para que os produtos resistam à biodegradação e sejam mais duráveis (Dutta *et al.*, 2018).

Aproximadamente 85% dos poluentes orgânicos presentes nas águas residuais podem ser removidos por processos biológicos, físicos e químicos. Porém, alguns contaminantes e produtos, mesmo em concentrações pequenas, mas com elevada toxicidade, ainda permanecem após inúmeros tratamentos (Cai *et al.*, 2020). Algumas metodologias somente transferem os corantes para outra fase, gerando resíduos secundários e fazendo com que outros procedimentos precisem ser aplicados (Lum *et al.*, 2020).

Nos efluentes têxteis, os tratamentos mais realizados são os físicos, como adsorção e filtração; o químico, composto pela coagulação e o biológico, que envolve a biodegradação ou biossorção (Behera *et al.*, 2021; Lum *et al.*, 2020).

Apesar das tecnologias utilizadas, a eficiência do processo físico para descolorir é relativamente baixa, além da quantidade elevada de lodo formada. Já no tratamento químico, que apresenta alto custo, há presença de subprodutos tóxicos (Watari *et al.*, 2021).

Os métodos biológicos geram frações menores de resíduos e são mais econômicos e ecológicos, fatores que os tornam preferenciais (Sathishkumar *et al.*, 2019). Porém, grandes concentrações de corantes dificultam o trabalho de degradação das bactérias (Meerbergen *et al.*, 2018).

O tratamento de efluentes têxteis pode ser dividido em três estágios, como mostra a Tabela 1.

A primeira etapa do tratamento primário é a triagem, onde são retirados pedaços de tecidos, fios, fibras e outros resíduos maiores com o auxílio de grades e telas finas. Nos tanques de sedimentação, as partículas se depositam no fundo por ação da gravidade e posteriormente a lama formada é removida. Esse método é muito utilizado por ser eficiente e econômico (Ghaly *et al.*, 2014).

Para a obtenção de um fluxo constante em termos de características, é necessário que o efluente passe por um tanque de equalização, já que as águas residuais que são depositadas variam conforme as peças produzidas. O ajuste de pH ocorre na neutralização com o uso de cal, operação realizada para atender as normas (Ghumra; Agarkoti; Gogate, 2021) e para manter o pH na faixa entre 5 e 9 para que os tratamentos biológicos sejam eficientes (Das, 2019).

As partículas muito pequenas passam pelo processo de floculação para a formação de flocos e pelo de coagulação, com o uso de produtos químicos como sulfato férrico, sulfato ferroso, cloreto férrico, alumínio e cal, para favorecer a sedimentação e resultar em um efluente claro

(Ghaly *et al.*, 2014). Esse procedimento desestabiliza os sólidos coloidais facilitando a aglomeração (Mortadi *et al.*, 2020).

Tabela 1 – Classificação do processo de tratamento de efluentes têxteis.

Tratamento	Operações
Primário	Triagem
	Sedimentação
	Equalização
	Neutralização
	Floculação e coagulação
Secundário	Lagoa aerada
	Filtração
	Processo de lodo ativado
	Vala de oxidação e lagoa
	Digestão anaeróbica
Terciário	Técnica de oxidação
	Precipitação eletrolítica e fracionamento de espuma
	Tecnologia de membranas
	Processos eletroquímicos
	Método de troca de íons
	Degradação fotocatalítica
	Adsorção
Evaporação térmica	

Fonte: Adaptado de Das (2019).

O tratamento secundário é empregado para diminuir a DBO e remover substâncias como óleo e fenol, assim como os compostos orgânicos coloidais e a coloração presente no efluente, buscando estabilizar a matéria orgânica. Para isso, utilizam-se bactérias e outros microrganismos, aeróbicos ou anaeróbicos, cuja eficiência varia com o teor de oxigênio, quantidade de resíduos, materiais tóxicos (Das, 2019), temperatura, pH e características do contaminante (Ghumra; Agarkoti; Gogate, 2021).

Nas lagoas aeradas, após o tratamento primário, a água residual é coletada em tanques e aerada por meio de dispositivos mecânicos. Devido às bactérias presentes no meio, a lama formada oxida a matéria orgânica dissolvida (Das, 2019). Porém, esse tipo de processo exige um tempo de retenção adequado, uma grande área de superfície e uma configuração e dimensionamento específicos (Al-Amshawee; Yunus; Azoddein, 2020).

Nos filtros de gotejamento, os resíduos orgânicos são degradados por uma película de microrganismos que se forma à medida que o efluente é pulverizado na superfície do sistema (Hamza; Iorhemen; Tay, 2016). Esse método é de baixo custo, com uma pequena geração de lodo e sua manutenção é considerada simples em comparação com outros tipos de processos (Bressani-Ribeiro *et al.*, 2018).

A técnica mais empregada entre os processos biológicos é a de lodo ativado (Singh *et al.*, 2020), em que os microrganismos utilizam os contaminantes orgânicos como alimento e, à medida que eles crescem, se agrupam e tornam-se sólidos suspensos (Muralikrishna; Manickam, 2017). O efluente é então separado da lama, com parte dela permanecendo no tanque para futuros ciclos, e o restante é depositada com o lodo proveniente do tratamento primário. A vala de oxidação é uma modificação desse método convencional (Ghaly *et al.*, 2014).

As lagoas de oxidação, também chamadas de lagoas de estabilização de resíduos, estabilizam a matéria orgânica com o uso de bactérias e, algumas vezes, protozoários. O oxigênio para o processo é fornecido por algas, que aproveitam o dióxido de carbono (CO₂) liberado das bactérias para realizar fotossíntese (Das, 2019).

No âmbito das questões ambientais, a digestão anaeróbica é avaliada como um dos métodos mais corretos (Hanum *et al.*, 2019). Os constituintes presentes na lama oriunda tanto do tratamento primário (sedimentação) quanto do secundário, com bactérias anaeróbicas, sofrem uma digestão lenta ou fermentação, liberando gás metano (CH₄), CO₂ e amônia (NH₃) como produtos finais (Das, 2019).

Como os efluentes têxteis apresentam quantidades elevadas de corantes, que não são biodegradáveis, as formas de tratamentos são mais complicadas (Lum *et al.*, 2020; Venkataraghavan; Thiruchelvi; Sharmila, 2020), sendo os processos convencionais muitas vezes inadequados e ineficientes, exigindo outros procedimentos terciários, como técnicas de oxidação, precipitação eletrolítica e fracionamento de espuma, tecnologia de membranas (osmose reversa e eletrodialise), processos eletroquímicos, método de troca de íons, degradação por fotocatalise, adsorção e evaporação térmica (Das, 2019).

3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos avançados (POAs) são tecnologias desenvolvidas para o tratamento de poluentes tóxicos. Por meio da geração de espécies altamente reativas de oxigênio, como os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), os superóxidos ($\text{O}_2\bullet^-$) e os sulfatos (SO_4^-) (Li *et al.*,

2021b), as moléculas orgânicas são fragmentadas ou completamente mineralizadas em dióxido de carbono, água (Chauhan *et al.*, 2021), ácidos inorgânicos e oxigênio, dependendo do poluente. Para os compostos fortemente recalcitrantes, ocorre a geração de outros produtos simples (acetona – C_3H_6O e ácido propiônico – $C_3H_6O_2$) quando a oxidação é incompleta (Kurian, 2021).

Os radicais podem ser gerados a partir da água com a aplicação de energia solar, elétrica ou sonora e/ou produtos químicos, como o ozônio (O_3) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Catalisadores também auxiliam nos processos de fotocatalise, reações Fenton e foto-Fenton, tecnologias híbridas e as baseadas em ozônio (Korpe; Rao, 2021; Kurian, 2021).

De acordo com o tempo de reação e do tipo de oxidante, esses processos são denominados homogêneos, quando compostos por radiação, ozônio e peróxido de hidrogênio, e heterogêneos, quando metais intermediários ou semicondutores sólidos também são empregados (Javanbakht; Mohammadian, 2021).

Entre as inúmeras vantagens desses métodos, evidenciam-se as altas taxas de reação, a capacidade de tratar a maioria dos compostos orgânicos e alguns metais pesados, a desinfecção, além da menor quantidade de lodo gerada em comparação com os tratamentos biológicos e químicos, reduzindo os impactos provocados no meio ambiente (Korpe; Rao, 2021).

Uma das aplicações mais amplas desses processos é no tratamento de águas (Liu *et al.*, 2021b), como em efluentes industriais (agroquímico, de destilaria, têxteis, de papel e celulose, resíduos de metalização e campos petrolíferos) e efluentes perigosos, incluindo resíduos farmacêuticos presentes em estações de tratamento municipais, metais pesados (arsênio e cromo), resíduos hospitalares e na remoção de patógenos (Kurian, 2021).

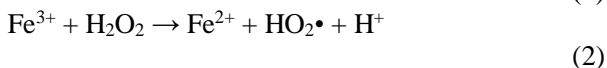
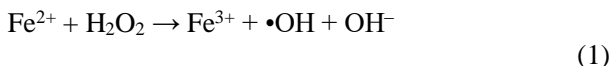
Os POAs podem ser utilizados em pré e pós-tratamento e também combinados com métodos convencionais para alcançar a qualidade desejada para os efluentes. Nos tratamentos preliminares, promovem a melhoria da biodegradabilidade; já quando aplicados posteriormente, conseguem remover das águas residuais os contaminantes que não são instantaneamente biodegradáveis (Korpe; Rao, 2021).

3.3.1 Reações Fenton

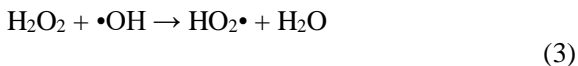
Entre os processos oxidativos avançados, os do tipo Fenton vêm se destacando no tratamento de efluentes com presença de

contaminantes que não são biodegradáveis por sua alta eficiência na redução da toxicidade do material (Yu *et al.*, 2020).

Na primeira etapa, de maneira convencional, ocorre a decomposição do peróxido de hidrogênio pelos íons ferrosos (Fe^{2+}), gerando os radicais hidroxila, e a oxidação do Fe^{2+} para íons férricos (Fe^{3+}) de forma simultânea (Equação 1). Em seguida, acontece a regeneração do Fe^{2+} , onde o Fe^{3+} é reduzido para Fe^{2+} pelo H_2O_2 (Equação 2), fator que limita a velocidade da reação (Li *et al.*, 2021a).



A eficiência do processo está associada a fatores como temperatura e concentração de Fe^{2+} e H_2O_2 (Chen *et al.*, 2021). A qualidade do tratamento é prejudicada ao se trabalhar com teores elevados de peróxido de hidrogênio, pois ele reage com os radicais livres, resultando em espécies menos reativas (Vieira *et al.*, 2021), como demonstra a Equação 3 (Yu *et al.*, 2020).

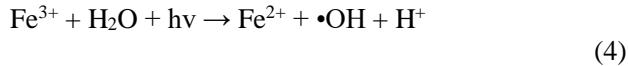


A reação Fenton homogênea é de fácil operação, os produtos químicos empregados possuem um custo mais baixo, ela apresenta taxas elevadas de degradação e não necessita de fontes de energia. Porém, a cinética de redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} é mais lenta, interferindo no ciclo redox, sua condição de operação é limitada para pH ácido (entre 2 e 4), é necessário neutralizar o efluente após o tratamento, além da quantidade excessiva de lodo hidróxido férrico produzida, fatores que restringem o uso desse método na remediação ambiental (Chen *et al.*, 2021; Kurian, 2021).

Os processos heterogêneos, no entanto, utilizam catalisadores à base de metais de transição, como minerais de ferro e óxidos metálicos (Chen *et al.*, 2021), que são estáveis e podem ser usados por muitos ciclos (Kuntail; Pal; Sinha, 2020). Com isso, evita-se a precipitação de hidróxido de ferro e a recuperação e separação do catalisador ocorre de modo mais fácil (Kurian, 2021).

Na presença de radiação UV-vis (ultravioleta-visível) podem acontecer outras reações, como a foto-redução do Fe^{3+} para íons Fe^{2+}

(Equação 4) em comprimento de onda $\lambda \leq 580$ nm e a fotólise do peróxido de hidrogênio (Equação 5) em $\lambda \leq 310$ nm. Como ambas geram radicais hidroxila, a taxa de oxidação do foto-Fenton torna-se superior à do processo Fenton convencional (Yu *et al.*, 2020; Zekkaoui *et al.*, 2021).



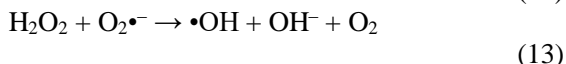
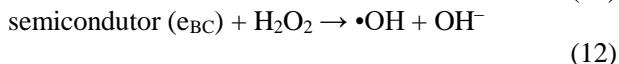
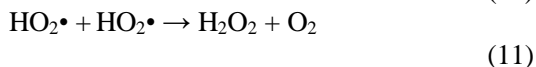
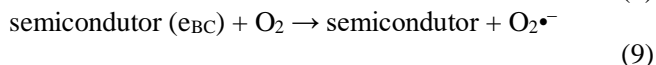
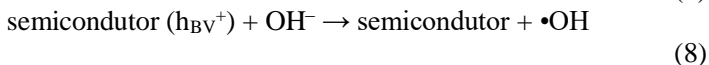
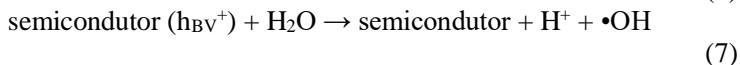
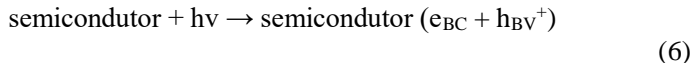
Técnicas que utilizam luz, calor, eletricidade e ultrassom em conjunto com o processo Fenton melhoram o desempenho do tratamento de águas residuais (Chen *et al.*, 2021), pois aumentam significativamente a taxa de degradação dos poluentes. A introdução de luz e novos catalisadores amplia a aplicação do processo, pois nos métodos convencionais é necessário ajustar o pH dos efluentes, que geralmente se encontra entre 7 e 8 (Liu *et al.*, 2021b).

3.3.2 Fotocatálise

Considerada uma tecnologia verde, a fotocatálise promove a fotodegradação de compostos por meio de semicondutores, cujas características influenciam no desempenho do processo (Vieira *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2021b).

Esses materiais, que funcionam como catalisadores, possuem uma região de menor energia, denominada banda de valência (BV), onde os elétrons não apresentam livre movimento, e outra de maior energia, chamada de banda de condução (BC). Entre essas regiões há uma zona de transição, conhecida como *band gap* (Vieira *et al.*, 2021).

Os semicondutores, quando expostos à radiação (luz visível ou UV), absorvem o fóton com energia maior ou igual a do seu *band gap*, que promove a excitação dos elétrons para a banda de condução, com elevada capacidade de redução, gerando buracos na banda de valência, com alto poder de oxidação. A combinação dos pares elétron/buraco libera calor/luz e os portadores de carga são transferidos para a superfície do catalisador para iniciar as reações redox. Como demonstrado nas Equações 6 a 13, o oxigênio (O_2) é reduzido para $\text{O}_2\bullet^-$ pelo elétron excitado (e_{BC}) e a água é oxidada por meio do buraco (h_{BV}^+) na superfície do fotocatalisador, formando o radical hidroxila (Chen *et al.*, 2021).



Algumas características interferem na escolha dos fotocatalisadores, que não devem ser tóxicos, precisam apresentar alta estabilidade física e química, ter grande disponibilidade, custo reduzido e *band gap* relativamente baixo (< 3,0 eV) para alcançar resultados satisfatórios sob luz visível (Argurio *et al.*, 2018).

Conforme os mecanismos propostos, os níveis de energia, a separação das cargas e migração para a superfície interferem no processo (nas reações redox); a absorção de luz deve ser elevada na região do visível para o máximo aproveitamento da radiação solar (Dai; Liu, 2020), principalmente em relação aos aspectos ambientais e econômicos. Porém, em lugares onde a radiação solar é baixa ou moderada, podem ser empregadas outras fontes (Rueda-Marquez *et al.*, 2020).

As alternativas para aumentar a eficiência da atividade fotocatalítica envolvem deslocar o espectro de absorção para a região do visível e diminuir a recombinação dos pares elétron/buraco dos semicondutores. Além desses aspectos, as características como morfologia e área específica também influenciam no desempenho (Liu *et al.*, 2021b).

3.3.3 Ozonização

A ozonização é uma das tecnologias utilizadas no tratamento de água potável, na remoção de antibióticos e também de micropoluentes

(Al-Amshawee; Yunus; Lynam, 2021) e em efluentes secundários para desinfecção e descoloração (Zhang *et al.*, 2021a), pois consegue mineralizar inúmeros compostos orgânicos, principalmente hidrocarbonetos insaturados e aromáticos (Demir-Duz *et al.*, 2020).

As reações que ocorrem entre os poluentes e o ozônio, que é um gás alótropo do oxigênio muito reativo e instável, podem ser indiretas, envolvendo diferentes espécies reativas geradas a partir da decomposição do ozônio em soluções aquosas (principalmente o radical hidroxila), como também direta, por meio de um ataque eletrofílico pelo ozônio molecular (Rekhate; Srivastava, 2020; Zhang *et al.*, 2021a).

Geralmente, o radical reage com as moléculas orgânicas e o ozônio interage preferencialmente com as partes ricas em elétrons, como ligações duplas entre carbono (C=C) e os anéis aromáticos (Zhang *et al.*, 2021a). Esse processo, no entanto, pode variar de acordo com a concentração de O₃, temperatura da água, tempo e pH. Para pH < 8, a oxidação direta é preferencial; à medida que o pH torna-se básico (pH > 8), a oxidação indireta é favorecida pela geração do radical hidroxila e conseqüentemente a cinética do processo melhora (Chen *et al.*, 2021).

A ozonização apresenta algumas vantagens como nenhuma/reduzida geração de lodo, decomposição do ozônio em oxigênio, redução da carga orgânica e de cor em somente uma etapa e espaços de tratamento menores (Muniasamy *et al.*, 2020). Porém, a solubilidade do O₃ em água é pequena, resultando em desempenho inferior e alto custo. Além disso, a oxidação de determinados compostos orgânicos é lenta e incompleta (Chen *et al.*, 2021).

Por conta desses fatores, podem ser empregados catalisadores sólidos, como materiais porosos, óxidos de metais, carvão ativado e materiais compósitos, em tratamentos heterogêneos ou íons de metais de transição (Co²⁺, Fe²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Cu²⁺ e Ag) como catalisadores homogêneos para produção dos radicais hidroxila. Porém, catalisadores homogêneos geram poluição secundária, tornando-os menos favoráveis do ponto de vista ecológico e econômico (Chen *et al.*, 2021).

O tratamento de ozonização pode ser combinado com radiação ultravioleta, H₂O₂, fotocatalisador, catalisador e ultrassom para potencializar e aumentar a geração de radicais reativos para melhorar a eficiência do processo (Rekhate; Srivastava, 2020).

3.3.4 Catalisadores e fotocatalisadores à base de ferro

Grande parte dos fotocatalisadores convencionais, como o óxido de zinco (ZnO) e dióxido de titânio (TiO₂), conseguem degradar os poluentes presentes nos efluentes somente sob exposição à radiação ultravioleta (Gao *et al.*, 2021), que compreende apenas 5% a 7% do espectro solar (Singh *et al.*, 2019).

Compostos que sejam ativos sob luz visível são essenciais, principalmente para aplicações industriais (Zeghioud *et al.*, 2018), pois esta fração do espectro corresponde a 46%, enquanto o restante (47%) equivale ao infravermelho (Singh *et al.*, 2019).

Os óxidos de metais de transição são promissores para a aplicação em processos oxidativos avançados, com destaque para os óxidos de ferro, com custo relativamente baixo, estabilidade química, *band gap* adequado e facilidade de separação, já que alguns apresentam propriedades magnéticas (Sanad *et al.*, 2021).

Entre as oito fases de óxido de ferro conhecidas, a hematita (α -Fe₂O₃), magnetita (Fe₃O₄) e wustita (Fe_{1-x}O) apresentam grande potencial para o tratamento de águas (Singh *et al.*, 2019). Essas três fases estão relacionadas em suas estruturas e diferenciam-se somente pelas proporções de íons Fe²⁺ e Fe³⁺ (Liu *et al.*, 2020).

Esses óxidos são semicondutores não tóxicos (Yang *et al.*, 2020) com *band gap* entre 1,9 eV e 2,5 eV (Singh *et al.*, 2019). Ressalta-se que a energia dos fotocatalisadores deve ser inferior a 3,0 eV para permitir um bom aproveitamento da radiação solar, especialmente da luz visível (Dai; Liu, 2020).

3.4 CAREPA DE LAMINAÇÃO DE AÇO

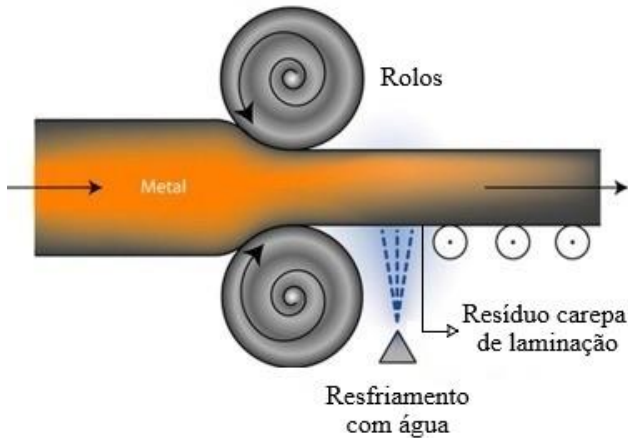
A carepa de laminação é uma camada de óxido que se forma durante o processamento a quente do aço conformado por cilindros (Figura 2) nas indústrias siderúrgicas. É constituída por ferro na forma de hematita, magnetita e wustita, seu tamanho pode variar de poucos micrometros a até cinco centímetros (Sen; Pandel, 2020) e sua remoção é realizada com o auxílio de água com alta pressão (Liu *et al.*, 2021a).

Nos primeiros instantes, a wustita pode estar presente em maior quantidade, por ser uma fase metaestável e não comum; após, ela se transforma em outros tipos de óxidos (Zhai *et al.*, 2020).

A composição química depende do tipo de aço que está sendo fabricado e do método utilizado. O teor de ferro encontrado na carepa fica em torno de 70%, juntamente com compostos alcalinos e metais não

ferrosos. Devido ao tipo de processo, há a presença de contaminantes como lubrificantes, graxas e óleos dos equipamentos, variando de 0,1% a 2% e podendo chegar a 10% (Jikar; Dhokey, 2021).

Figura 2 – Processo de geração da carepa de laminação.



Fonte: Baseado em Universidade de Cambridge (2008).

3.5 CARACTERÍSTICAS DOS ÓXIDOS DE FERRO

A hematita é um óxido de ferro produzido de forma natural e normalmente encontrado em solos subtropicais e tropicais (Liang *et al.*, 2021), sendo um mineral antiferromagnético (Rojas-Mantilla; Ayala-Duran; Pupo Nogueira, 2021) e isolante elétrico em temperatura ambiente (Zhai *et al.*, 2020). Um cristal romboédrico (Koike; Matsuno; Chihara, 2017) puro desse material é composto, em massa, por 70% de íons de ferro e 30% de íons de oxigênio (El-Shater *et al.*, 2021).

Por ser muito estável, seu uso é favorável em catálise, cátodos de bateria, pigmentos, sensores de gás, fotoeletrodos, filmes electrocrômicos, na área de biomedicina, proteção ambiental e dispositivos magnéticos (Popov *et al.*, 2021; Tadic *et al.*, 2021).

Sua utilização em processos oxidativos avançados ganha destaque por seu *band gap*, entre 2 eV e 2,2 eV, pois consegue absorver cerca de 40% dos fótons do espectro solar (Zhou; Fan, 2021). É considerada um semiconductor do tipo n com fotoatividade na região do visível (Imrich *et al.*, 2021) e possui alta fotoestabilidade (Taga;

Katayama; Sohn, 2021), além de apresentar ótima estabilidade química em soluções eletrolíticas (Jiao *et al.*, 2021).

Conforme os arranjos dos átomos de ferro na parte superficial do material, a hematita aplicada em reações Fenton heterogêneas consegue alcançar uma elevada atividade catalítica (Rojas-Mantilla; Ayala-Duran; Pupo Nogueira, 2021).

A magnetita é um dos óxidos de ferro de origem natural mais comum (Chang *et al.*, 2021; Yew *et al.*, 2020), presente em rochas metamórficas, ígneas e sedimentares, pode se formar em condições variadas de temperatura e pressão (Palma *et al.*, 2020), sendo estável termodinamicamente em uma ampla faixa de temperatura, mesmo com pressão parcial reduzida de oxigênio (Koike; Matsuno; Chihara, 2017).

Sua estrutura cristalina é do tipo cúbica (Koike; Matsuno; Chihara, 2017) com 72,36% (em massa) de ferro (Palau *et al.*, 2021), contendo tanto íons férricos quanto íons ferrosos (Skinner; Ehrlich, 2014). Em temperatura ambiente, é condutora elétrica (Zhai *et al.*, 2020).

Por suas propriedades químicas, mobilidade de oxigênio e invariabilidade térmica, é vista em materiais luminescentes, sensores de gás, células de combustível, cosméticos, pigmentos cerâmicos, aditivos ópticos (Montes-Hernandez, 2020), no desenvolvimento avançado de nanotecnologia para utilização em dispositivos eletrônicos, produção de nanocompósitos magnéticos e diagnóstico e tratamento médico (Kozlenko *et al.*, 2019).

A aplicação de magnetita como catalisador em processos de oxidação heterogêneos para o tratamento de poluentes orgânicos é promissora, pois atinge elevada reatividade em reações do tipo Fenton em baixos valores de pH, apresenta estabilidade estrutural, além de ser de fácil remoção por separação magnética. Porém, para ampliar seu uso em processos ambientais, é preciso avaliar sua eficiência em condições de neutralidade (Chen *et al.*, 2020a).

Os óxidos de ferro, como a magnetita e a hematita, contêm algumas vezes elementos que são perigosos ao meio ambiente. Na magnetita, sítios de Fe^{2+} podem ser substituídos por cátions de zinco, manganês, cobalto e níquel, por exemplo; já elementos como alumínio, vanádio, cromo e gálio substituem os do Fe^{3+} , sendo inseridos em sua estrutura espinélica (Palau *et al.*, 2021).

A wustita é um óxido de ferro termodinamicamente metaestável, não sendo encontrada na natureza (Liu *et al.*, 2020) e instável em temperaturas inferiores a 570 °C (Lin *et al.*, 2017). Por ser muito reativa, está propensa à dismutação em magnetita e ferro metálico ou à

oxidação em $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita), Fe_3O_4 e/ou $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. A reatividade é elevada para partículas pequenas e varia com o tamanho do grão (Glaria *et al.*, 2011).

Apresenta estrutura cristalina cúbica e sua composição é deficiente em Fe^{2+} (Koike; Matsuno; Chihara, 2017), podendo ser descrita como Fe_{1-x}O , com $0,05 < x < 0,15$ (Schrettle *et al.*, 2012). Seu teor de oxigênio, em massa, varia de 23,16% a 25,60%, de acordo com a temperatura (Zhang, 2023). A forma ideal de sua estrutura se assemelha à do cloreto de sódio (NaCl), mas possui inúmeros defeitos, sendo a rede CFC formada pelos íons de oxigênio com os sítios intersticiais ocupados pelos cátions Fe^{2+} (Hidayat *et al.*, 2015).

As propriedades eletrônicas da wustita sofrem variações, como por exemplo, a mudança do portador de carga do semicondutor de p para n quando $1-x$ fica em torno de 0,92 (Hiramoto; Okinaka; Akiyama, 2012). Em temperatura ambiente, possui característica isolante (Zhai *et al.*, 2020).

3.6 PRODUÇÃO DO AÇO E SEUS RESÍDUOS

A partir da Revolução Industrial no século XVIII, o consumo de aço cresceu continuamente por ser um material totalmente reciclável, com produção de custo relativamente baixo realizada nas usinas siderúrgicas com fornos elétricos a arco ou alto-forno a oxigênio (Luca; Petrescu, 2021).

O minério de ferro é a principal matéria-prima para a produção de aço. Por ano, são extraídas mais de 2 bilhões de toneladas de minério, sendo que aproximadamente 95% destinam-se ao setor siderúrgico. Perdendo apenas para o petróleo bruto e o carvão, o minério de ferro é a terceira *commodity* mais produzida em volume no mundo e a segunda mais comercializada, ficando atrás somente do petróleo bruto (The World Counts, 2024).

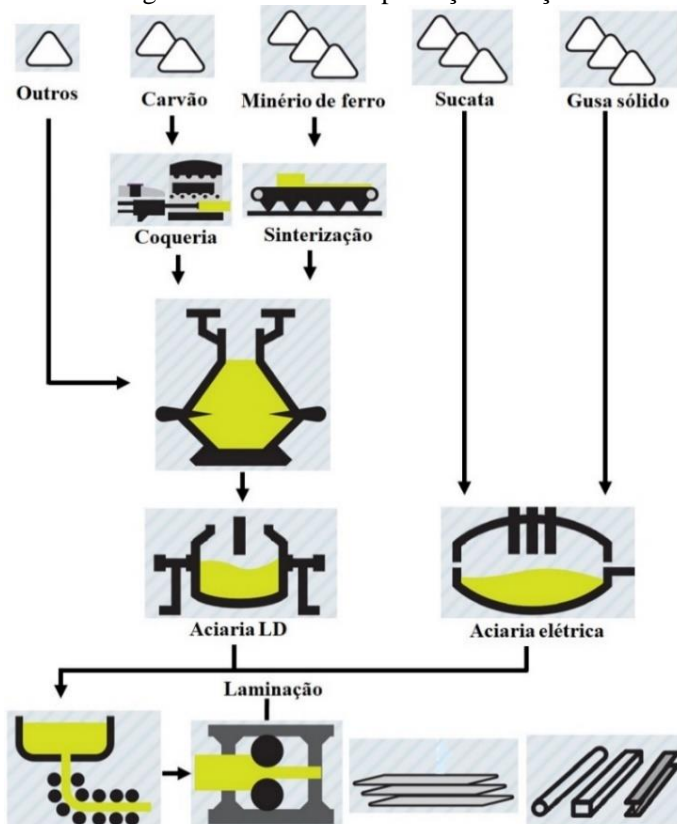
O impacto ambiental do aço é muito significativo, já que é a atividade em todo o mundo, para cada tonelada de produto, que mais emite CO_2 (1,83 tonelada) e utiliza grande quantidade de energia, cerca de 20 gigajoules, sendo 75% provenientes da queima do carvão (The World Counts, 2024).

A produção do aço é comumente separada em i. preparação de carga; ii. redução; iii. refino e iv. lingotamento contínuo e laminação. As usinas siderúrgicas são classificadas de acordo com o seu nível de integração e o tipo de processo. Quando as etapas são realizadas em uma mesma usina, ela é denominada integrada. Nela, os aços são fabricados

com a redução do minério de ferro com carvão vegetal ou coque como elemento redutor e o refino é realizado nos fornos a oxigênio (aciarias LD (Linz-Donawitz) e fornos EOF (forno de energia otimizada, do inglês *Energy Optimizing Furnace*)). Nas usinas semi-integradas, o ferro esponja, ferro gusa e a sucata de ferro e aço são transformados nas aciarias elétricas em aço líquido. As unidades não integradas são aquelas que participam de apenas uma das fases do ciclo produtivo (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2010a).

A primeira etapa da fabricação (Figura 3) é a preparação do minério de ferro e do carvão. Os finos de minério são aglomerados nas plantas de sinterização ou pelletização, formando as pelotas ou o sinter utilizados como carga no alto-forno (Remus *et al.*, 2013).

Figura 3 – Processo de produção do aço.



Fonte: Adaptado de Instituto Aço Brasil (2010a).

Para retirar os voláteis indesejáveis, o carvão mineral é aquecido nos fornos da coqueria, transformando-se no coque usado como redutor do minério de ferro no alto-forno. Durante o processo, são gerados gases que são aproveitados como combustível para o próprio aquecimento da coqueria e como insumo energético, sendo extraído o óleo BTX (benzeno, tolueno e xileno), amônia, alcatrão, entre outros. No caso do carvão vegetal, para posterior aplicação como termorredutor, a madeira sofre uma carbonização em fornos de alvenaria (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2010b).

Na segunda fase, ocorre a redução do minério de ferro, que por meio do coque, carvão vegetal ou do gás natural (agentes redutores), de acordo com a rota adotada, o oxigênio presente no ferro é removido no alto-forno. O produto obtido é o ferro-gusa, uma liga de ferro e carbono com presença de impurezas, como fósforo, enxofre e sílica, que precisam ser retiradas. O ferro esponja é o produto nos casos de reduções diretas com o gás natural (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2010b).

As tecnologias mais empregadas no refino são os conversores a oxigênio (forno básico a oxigênio – BOF, do inglês *Basic Oxygen Furnace*), como o arco elétrico e a tecnologia LD. Nas aciarias, o ferro-gusa é transformado em aço, buscando à redução do teor de carbono e impurezas conforme o tipo fabricado (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2010b).

Na última etapa, os aços obtidos na aciaria são vazados em lingoteiras e solidificados nas máquinas de lingotamento contínuo ou na forma de lingotes, sendo cortados na sequência nos produtos semiacabados (tarugos e placas) para posterior transformação mecânica (forjamento e laminação) em bobinas, chapas, barras, perfis, vergalhões, fio-máquinas etc. (Carvalho; Mesquita; Araújo, 2015).

Após a solidificação, os aços são novamente aquecidos de maneira uniforme em fornos para serem laminados. Nessa etapa, o metal passa entre dois cilindros giratórios, que reduzem de maneira gradual sua espessura ou transformam o material por esforços de compressão no perfil desejado. O consumo energético dessa operação é pequeno, pois há somente conformação mecânica. Os produtos que são laminados a frio precisam ser recozidos anteriormente (Carvalho; Mesquita; Araújo, 2015).

As indústrias siderúrgicas geram grandes quantidades de carepa, normalmente depositadas em aterros sanitários, já que não é possível fundi-las para retornar ao processo por seu alto teor de óxidos (Sen; Pandel, 2020).

Na produção do aço e de suas peças acabadas, além da carepa, há a formação de outros resíduos, como a escória de aciaria LD, escória de alto-forno, pó de combustão do alto-forno e lodo (Sista; Dwarapudi; Nerune, 2019).

Segundo o Instituto Aço Brasil, em 2023 o país produziu 31,9 milhões de toneladas de aço bruto (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2024). Sabendo que 2% desse material é transformado em carepa (Jikar; Dhokey, 2021), somente ano passado cerca de 638.000 toneladas foram geradas.

3.7 CAREPA DE LAMINAÇÃO DE AÇO EM PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Moresco *et al.* (2021) avaliaram o potencial catalítico da carepa de laminação de aço em processo do tipo Fenton para degradação do 2,4-dinitrofenol ($C_6H_4N_2O_5$), composto pertencente à classe dos alquil dinitrofenóis e muito usado para a fabricação de corantes, explosivos e pesticidas. Para isso, o resíduo passou por um processo de quartejamento, até que a amostra inicial (10 kg) fosse reduzida a 500 g, e depois foi desengordurado.

O material apresentou tamanho médio de 0,75 mm após a moagem em moinho de bolas durante 12 h. Em sua composição foram detectados elementos como ferro (67,5%) e oxigênio (24,7%), compatível com as fases cristalinas identificadas no difratograma de raios X (hematita e predominância de magnetita e wustita), além de cromo, silício, manganês e cálcio (Moresco *et al.*, 2021).

O ensaio de degradação foi realizado com agitação orbital a 200 rpm, 100 ml de uma solução com concentração do composto de 20 mg/L, temperatura de 25 ± 2 °C, pH = 3 e 120 min de tempo de reação. Para o planejamento fatorial, os parâmetros adotados foram quantidade de peróxido de hidrogênio (0,5 ml e 1,0 ml) e de carepa (10 g e 20 g), contabilizando quatro experimentos e mais três amostras para o ponto central (Moresco *et al.*, 2021).

Os autores identificaram que 1 ml de H_2O_2 e 20 g de carepa foram mais eficientes, com 98,5% de degradação do 2,4-dinitrofenol, sendo que o efeito da carepa de laminação foi positivo e de maior magnitude sobre a variável resposta, enquanto o efeito do peróxido de hidrogênio foi negativo. Como a degradação com a menor quantidade de H_2O_2 (0,5 ml) foi apenas 3% inferior para a mesma massa de carepa, este foi considerado o ponto experimental ideal por conta dos custos do processo (Moresco *et al.*, 2021).

Costa *et al.* (2019) investigaram a carepa de laminação como fonte de ferro na oxidação do corante *Reactive Red 120* ($C_{44}Cl_2H_{24}N_{14}Na_6O_{20}S_6$) e na descoloração de efluentes têxteis por meio de processos Fenton. As análises do resíduo (sem nenhum tratamento) demonstraram um tamanho de partícula de 1,0 mm a 1,4 mm, densidade de 5.440 kg/m^3 , área de superfície específica determinada pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET) de $3,24 \text{ m}^2/\text{g}$, volume total de poros de $9,0 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ e ponto de carga zero (pH_{pcz}) de 6,12. As partículas do material eram compostas principalmente de ferro (73,5%) e oxigênio (17,6%), com traços de carbono (8,2%), cálcio (0,5%) e alumínio (0,2%) – teor em massa.

Primeiramente, os autores verificam a quantidade ideal de carepa e o pH da solução para a reação Fenton. Para isso, utilizaram erlenmeyers fechados contendo 50 ml de solução de corante (35 mg/L) com 15 mM de peróxido de hidrogênio, variando de 0 g/L a 50 g/L o teor de carepa e 3 e 8 foram os valores de pH adotados. Os frascos foram agitados constantemente a 200 rpm em agitador orbital a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e as amostras foram retiradas em intervalos de tempo, totalizando 120 min (Costa *et al.*, 2019).

A melhor eficiência, superior a 90% de descoloração, ocorreu em pH 3 e com o maior teor de resíduo. Porém, a mistura entre o material e a solução de corante foi prejudicada para quantidades acima de 15 g/L, sendo considerado este o valor ideal (Costa *et al.*, 2019).

A partir desses parâmetros, também foi determinada a dosagem de H_2O_2 , variando de 0 mM a 15 mM. A quantidade que proporcionou maior descoloração (87%) foi 0,5 mM, pois acima disso, a taxa de reação é afetada negativamente devido à redução da lixiviação do ferro para a solução (Costa *et al.*, 2019).

Os pesquisadores também analisaram a remoção de cor por processo contínuo (taxa de fluxo de 0,25 ml/min) de efluentes têxteis, que anteriormente foram acidificados (pH 3); os teores de peróxido de hidrogênio foram definidos em 0,5; 0,7; 1,5 e 3,0 mM. Para comparação, prepararam uma solução de corante *Reactive Red 120* (35 mg/L) com 0,2; 0,5 e 1,0 mM de H_2O_2 , pH 3 e taxa de fluxo constante de 1,0 ml/min (Costa *et al.*, 2019).

Para o corante, a descoloração melhorou quando a concentração de H_2O_2 foi de 0,5 mM e teores maiores não demonstraram eficiência superior. Já no efluente, 0,7 mM de H_2O_2 conseguiu aproximadamente 50% de remoção de cor, sendo este o melhor resultado (Costa *et al.*, 2019).

Da Silva, Silva e Batista (2016) avaliaram o resíduo siderúrgico de laminação como catalisador em processo Fenton contínuo para a degradação do corante azul de metileno ($C_{16}H_{18}N_3SCl$) em solução aquosa. Para isso, prepararam uma solução de alimentação do reator com água destilada, peróxido de hidrogênio, ácido sulfúrico (H_2SO_4) e azul de metileno, na razão de 25 mg de corante para 1 mg de H_2O_2 em 1 L de solução, com um pH de 2,5. A quantidade de resíduo utilizada foi de 5 g (91,10% em massa de óxido de ferro) e a taxa de alimentação do reator foi de 60 ml/h. Amostras foram coletadas e analisadas em espectrofotômetro UV no comprimento de máxima absorção do azul de metileno ($\lambda = 663$ nm).

Os resultados identificaram que a solução sem a carepa de laminação e exposta à luz ambiente manteve sua coloração inicial. Nos primeiros 30 min de reação, na presença do catalisador, ocorreu a maior taxa de descoloração, alcançando a estabilidade catalítica após 60 min com 23% de cor remanescente (Da Silva; Silva; Batista, 2016).

Islam, Kurny e Gulshan (2015) estudaram a degradação dos corantes comerciais azul de metileno e *Reactive Orange 4* ($C_{24}H_{13}Cl_2N_6Na_3O_{10}S_3$) em solução aquosa por processos oxidativos avançados com o uso da carepa de laminação. Para 100 ml de solução, as quantidades dos componentes variaram de acordo com o tipo de corante, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2 – Condições dos experimentos de fotodegradação.

Componentes	Azul de metileno	Laranja
Resíduo (g/100 ml)	0,1 – 1,3	0,02 – 1,30
Peróxido de hidrogênio (ml/100 ml)	1 – 4	0 – 2
Concentração do corante (mM)	0,01 – 0,10	0,05 – 0,25

Fonte: Baseado em Islam, Kurny e Gulshan (2015).

Para estabelecer o equilíbrio de adsorção e dessorção, em um primeiro momento, a solução foi agitada em agitador magnético no escuro por um período de 30 min. Foram utilizadas para a fotodegradação lâmpadas com emissão na faixa do ultravioleta (Islam; Kurny; Gulshan, 2015).

Inicialmente, os autores testaram a degradação de 0,05 mM de azul de metileno e 0,1 mM do corante laranja em diferentes condições (Tabela 3). Os melhores resultados foram alcançados ao empregar a carepa, o peróxido de hidrogênio e a radiação UV tanto para o azul de metileno (98%) quanto para o laranja (95,89%) (Islam; Kurny; Gulshan, 2015).

Tabela 3 – Resultados da descoloração dos corantes em função das diferentes condições.

Condições	Azul de metileno	Laranja
UV	12,5%	5,44%
2 ml de H ₂ O ₂	20%	NT
UV + 1 ml de H ₂ O ₂	NT	91,65%
UV + 2 ml de H ₂ O ₂	67%	NT
0,5 g de resíduo + 1 ml de H ₂ O ₂	NT	28%
0,8 g de resíduo + UV	38%	NT
0,8 g de resíduo + 2 ml de H ₂ O ₂ + UV	98%	NT
0,05 g de resíduo + 1 ml de H ₂ O ₂ + UV	NT	95,89%

NT: Não testado

Fonte: Baseado em Islam, Kurny e Gulshan (2015).

O teor de resíduo ideal (0,1; 0,3; 0,5; 0,8; 1,0 e 1,3 g/100 ml de solução) foi avaliado na presença de radiação ultravioleta e 2 ml de H₂O₂. A degradação para os dois corantes comerciais foi de aproximadamente 90% após 30 min de reação e a taxa de decomposição aumentou até determinado teor de carepa, decaindo após este limite. Para quantidades muito pequenas (0,1 g), o processo torna-se lento pela redução do teor de íons férricos e ferrosos, importantes em métodos do tipo Fenton e foto-Fenton. Porém, em altas concentrações, acima de 1,3 g para o azul de metileno e 0,5 g para o laranja, ocorre a diminuição da formação dos radicais hidroxila em função do excesso de partículas em suspensão, que prejudica a penetração da radiação. Os teores ótimos foram de 0,8 e 0,3 g/100 ml para o azul de metileno e o laranja, respectivamente (Islam; Kurny; Gulshan, 2015).

A degradação dos corantes foi mais eficiente e rápida nos testes com 2 ml de peróxido de hidrogênio em relação aos testes com 1 ml, pois mais radicais são formados com o maior volume. Já nos ensaios envolvendo a variação da concentração dos corantes e os parâmetros ótimos de resíduo e H₂O₂, a degradação diminuiu com o aumento da concentração. Isso acontece porque uma grande quantidade de compostos orgânicos fica adsorvida na superfície do catalisador e acaba reduzindo os sítios ativos (Islam; Kurny; Gulshan, 2015).

Salazar-Arias, Giraldo-Gómez e Sanabria-González (2020) avaliaram a degradação do fenol (C₆H₅OH) em processo Fenton com a carepa de laminação como catalisador. O resíduo passou por uma limpeza para retirar resíduos de óleos e graxas, realizada com álcool isopropílico (C₃H₈O) e agitação por 10 min a 40 rpm. Posteriormente,

foi separado por filtração e novamente lavado com éter etílico ($C_4H_{10}O$) na mesma velocidade e tempo. A secagem do material se deu em temperatura ambiente durante 48 h em uma capela com ventilação forçada e ele foi passado em uma peneira de 100 mesh.

Na análise por difração de raios X, o resíduo apresentou fases cristalinas características (wustita, hematita e magnetita) e tamanho de cristalito de 38 nm. O tamanho médio das partículas avaliado por microscopia foi de 82,6 μm , variando de 19,8 μm a 307,5 μm , e sua área de superfície específica foi de 0,36 m^2/g (Salazar-Arias; Giraldo-Gómez; Sanabria-González, 2020).

Os testes de oxidação (realizados em triplicata) foram conduzidos a 25 °C, pH de 3,7, agitação de 250 rpm, em 100 ml de solução com 47 mg/L e 100 mg/L de fenol, com teores de 300, 500, 700 e 1.000 mg/L de catalisador e 0,8 mmol e 1,7 mmol de peróxido de hidrogênio (Salazar-Arias; Giraldo-Gómez; Sanabria-González, 2020).

Os melhores resultados foram alcançados com a introdução de 1.000 mg/L de carepa, sendo a degradação crescente com o aumento do teor de catalisador. Para 100 mg/L de fenol e 1,7 mmol de H_2O_2 , os valores variaram de $60,8 \pm 2,2\%$ a $79,6 \pm 2,4\%$ e não apresentaram uma zona de estabilização. Já para 47 mg/L de fenol e 0,8 mmol de H_2O_2 , foram de $77,0 \pm 2,6\%$ a $94,5 \pm 2,5\%$, com resultados melhores e constantes após 180 min de reação (Salazar-Arias; Giraldo-Gómez; Sanabria-González, 2020).

Os estudos envolvendo os óxidos de ferro também são conduzidos em escala nanométrica (Yang *et al.*, 2020). Partículas sólidas com tamanho nanométrico, denominadas nanopartículas, são projetadas em escala molecular ou atômica para melhorar e/ou atingir novas propriedades em relação aos seus sólidos convencionais, pois os materiais possuem uma faixa crítica ou um valor em que estas mudanças ocorrem (Sharma *et al.*, 2019). Nesse caso, a medida de uma das dimensões deve variar de 1 nm a 100 nm (Kurian, 2021).

Os átomos ou moléculas que compõem as nanopartículas podem ser iguais ou não, originando estruturas cristalinas ou amorfas (Sharma *et al.*, 2019).

Esses materiais ganharam destaque por suas propriedades físico-químicas e morfológicas, como distribuição de tamanho e forma (tubos, folhas, hastes e fios), mecânicas, térmicas, magnéticas e ópticas. São classificados em inorgânicos, quando compostos por metais e semicondutores, e orgânicos, se forem à base de carbono (Bolade; Williams; Benson, 2020).

Ahmad Nazri *et al.* (2020) obtiveram nanopartículas de magnetita a partir de moagens do resíduo carepa de laminação de aço. Após a retirada de impurezas, o material foi processado em moinho com bolas de aço por 72 h e, na sequência, passou pelas etapas de separação magnética e separação por temperatura de Curie. Posteriormente, as partículas foram submetidas à moagem de alta energia, com proporção de 10:1 de esfera e material, em tempos de 4, 8, 12, 16 e 20 h.

O tamanho de partícula e área de superfície específica determinada pelo método de BET após a primeira etapa de cominuição e de separação eram de 356 nm e de 2,424 m²/g, respectivamente, atingindo, após 20 h de moagem, 6,5 nm e 2,991 m²/g, respectivamente (Ahmad Nazri *et al.*, 2020).

As nanopartículas podem ser utilizadas em várias aplicações, como biorremediação de poluentes inorgânicos e orgânicos, optoeletrônica, catálise, armazenamento de energia, sensores químicos, fármacos, biomedicina, conservação de alimentos etc. (Srivastava *et al.*, 2021).

Os semicondutores em escala nanométrica são empregados em processos oxidativos avançados para o tratamento de efluentes pelo grande número de locais reativos e elevada área de superfície, que resultam em um ótimo desempenho fotoquímico (Li *et al.*, 2019). Partículas com tamanhos reduzidos permitem que a área de contato com os reagentes seja maior e, conseqüentemente, sua atividade fotocatalítica (Kurian, 2021).

Abdul Rahim Arifin *et al.* (2017) produziram nanopartículas de óxido de ferro a partir da carepa de laminação para o tratamento de águas residuais têxteis. Inicialmente, o resíduo foi submetido à separação magnética para coletar as partículas de interesse e separá-las das não magnéticas e outras impurezas. Após o processo de moagem convencional por 12 h, 10 g do material foram colocados em um moinho de alta energia com proporção de bola:material em torno de 10:1 em diferentes tempos de moagem (4, 6 e 12 h).

Para reduzir a aglomeração, as nanopartículas (4 g) foram imersas em uma solução com 40 ml de água destilada e 0,5 g de brometo de hexadeciltrimetilamônio (C₁₉H₄₂BrN) por um período de 30 min e agitadas em velocidade de 3.000 rpm em um mini agitador de tubos, sendo posteriormente filtradas, enxaguadas com água deionizada e secas em estufa a 65 °C (Abdul Rahim Arifin *et al.*, 2017).

No difratograma de raios X, as fases cristalinas identificadas para o resíduo foram magnetita, wüstita e hematita e observou-se que tempos maiores de moagem aumentaram o grau de amorfismo. O tamanho das

nanopartículas foi de 57,02 nm, 53,76 nm e 33,83 nm para 4, 6 e 12 h de moagem, respectivamente (Abdul Rahim Arifin *et al.*, 2017).

O estudo de degradação foi realizado com 150 ml de efluente e 4 g de resíduo que foram misturados em um béquer durante 60 min em agitação constante de 3.000 rpm. A remoção do corante foi superior a 99% para os três tamanhos de nanopartículas (Abdul Rahim Arifin *et al.*, 2017).

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental deste trabalho incluiu amostragem, preparação, cominuição e caracterização do resíduo carepa de laminação de aço; amostragem dos efluentes têxteis (bruto e tratado pela indústria de confecção de jeans) e suas caracterizações; aplicação da carepa de laminação de aço processada por moagem de alta energia (catalisador) no tratamento do efluente. Essas etapas são descritas na sequência.

4.1 MATERIAIS

A carepa de laminação (Figura 4) foi fornecida por uma metalúrgica localizada no município de Nova Veneza, Santa Catarina. A empresa gera 70 toneladas por mês do resíduo, valor que corresponde a 3% do aço produzido. Os tipos de aços comumente laminados são o SAE 1020, 1035, 1045, 1070, 1080, 5160 e o ASTM A36.

Figura 4 – Fotografia do depósito de carepa de laminação (resíduo).



Fonte: Autora (2024).

O efluente têxtil bruto (Figura 5a) foi amostrado após o tingimento de peças de jeans em uma empresa de confecção da Região Sul de Santa Catarina. No dia da amostragem, o tempo estava ensolarado, com temperatura em torno de 16 °C, e nos cinco dias anteriores, a temperatura variou entre 6 °C e 21 °C e não houve precipitação de chuva.

A quantidade média de efluente tratado por mês nessa indústria é de 400.000 m³, aplicando processos de coagulação e decantação que duram de 20 min a 60 min e utilizam produtos como policloreto de alumínio, soda cáustica e alguns polímeros (Figura 5b), gerando resíduo na forma de lodo (Figura 5d).

Para demonstrar a eficiência do processo oxidativo avançado e compará-la ao método tradicional empregada na indústria, amostrou-se também o efluente tratado pela empresa (Figura 5c).

Figura 5 – Fotografias das etapas do tratamento do efluente têxtil, sendo (a) o tanque de depósito do efluente bruto, (b) o processo de mistura dos produtos utilizados, (c) o tanque de armazenamento do efluente tratado e (d) o lodo gerado no processo.

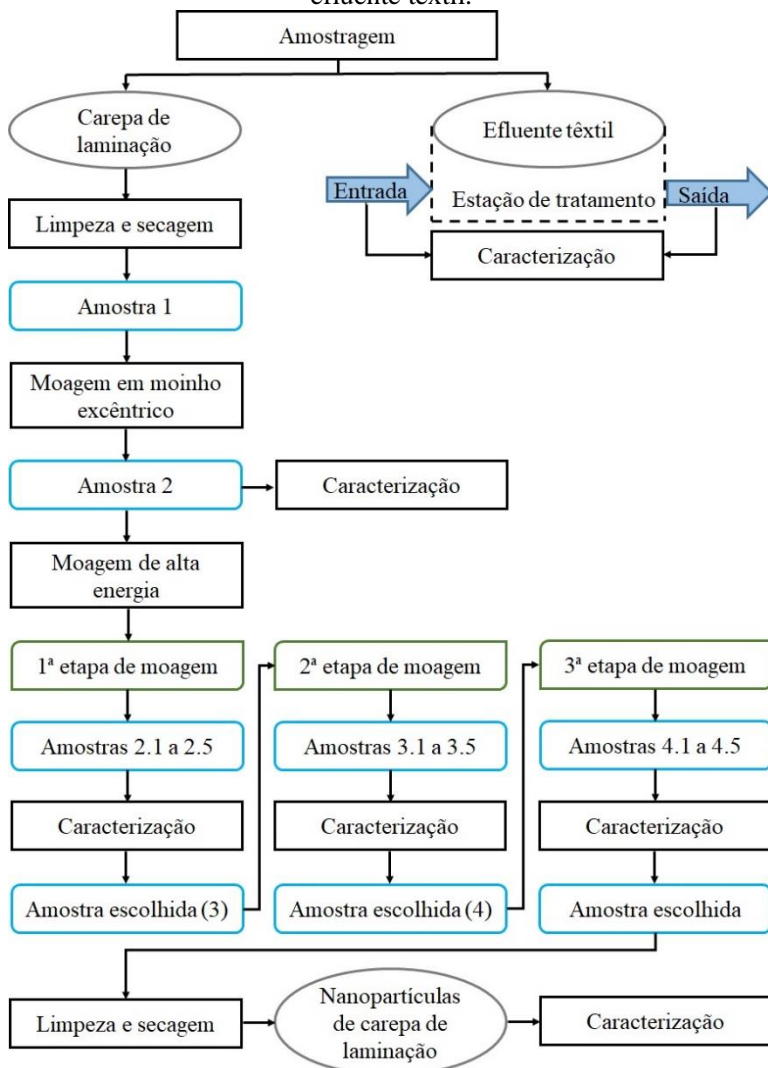


Fonte: Autora (2024).

4.2 MÉTODOS

O fluxograma da Figura 6 apresenta os processos aplicados à carepa de laminação e ao efluente.

Figura 6 – Fluxograma do processamento da carepa de laminação e do efluente têxtil.



Fonte: Autora (2024).

4.2.1 Obtenção das nanopartículas

O resíduo siderúrgico, após homogeneização e quarteamento (Figura 7a), passou por um processo de limpeza para remoção de óleos e outras impurezas (Amostra 1 – Figura 7b). Para cada ciclo, aproximadamente 1,2 kg de material foi agitado durante 10 min em 2 L de água deionizada com um agitador mecânico – Fisatom 713 (3.000 rpm). Na sequência, o resíduo foi separado em uma peneira com abertura de 75 μm (200 mesh) e repetiu-se o procedimento com 1 L de álcool etílico 70% por 20 min. A secagem do material se deu em estufa SPLABOR a 50 °C durante 4 h.

A cominuição foi executada em moinho excêntrico SERVITECH CT-242 com jarro de porcelana de 1.000 ml e com 55% do seu volume útil ocupado por esferas de alta alumina (20% de 19 mm e 80% de 13 mm). A moagem foi realizada em etapas, com amostras de 800 g e tempo de processo de 90 min para que as partículas atingissem um tamanho passante em peneira com abertura de 38 μm (400 mesh), Amostra 2 – Figura 7c.

Para atingir tamanhos nanométricos, a Amostra 2 foi submetida à moagem de alta energia em moinho NETZSCH LABSTAR LS01 com esferas de zircônia estabilizada com ítria. O moinho possui capacidade de 0,53 L, que foi 75% preenchida com elementos moedores, e velocidade de rotação de 1.000 rpm a 4.500 rpm.

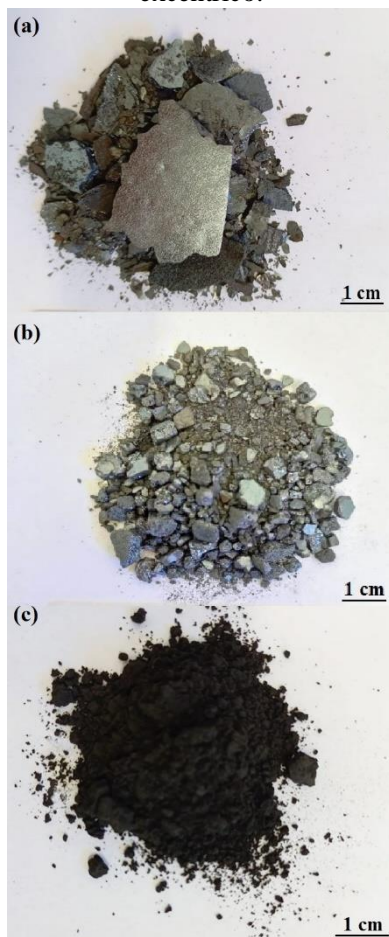
Esse processo aconteceu em três etapas, com a redução do diâmetro das esferas: 0,9 mm a 1,1 mm para a primeira (Amostras 2.1 a 2.5); 0,4 mm a 0,6 mm para a segunda (Amostras 3.1 a 3.5); 0,2 mm a 0,3 mm para a terceira (Amostras 4.1 a 4.5).

O teor de sólidos da suspensão preparada com 3 L de água deionizada foi de 9% (%m/m) para a primeira e segunda etapa e 5% (%m/m) para a terceira, com a adição de 2,5 g de cloreto de cetilpiridínio ($\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{ClN}\cdot\text{H}_2\text{O}$ – Sigma-Aldrich Brasil Ltda.). Optou-se por essa quantidade, acima da concentração micelar crítica do dispersante, que varia de 0,85 mmol/L a 1,05 mmol/L (Essifi *et al.*, 2021; Li *et al.*, 2022b), pois a dispersão das partículas é mais eficiente devido ao seu recobrimento completo, evitando a aglomeração e sedimentação (Cacua *et al.*, 2019; Farvadi *et al.*, 2014).

Para avaliar a mudança do pH da suspensão durante a moagem, realizaram-se leituras com um pHmetro HANNA Instruments HI 2221 no início e ao final do processo. Após o fim de cada ciclo, adicionou-se álcool etílico 70% à suspensão e o material sólido foi separado em uma

centrífuga FANEM®, modelo Excelsa® II 206-BL, e seco em estufa a vácuo QUIMIS Q819V2 a 40 °C.

Figura 7 – Fotografia da carepa de laminação (a) amostrada na empresa, (b) após o processo de limpeza e secagem e (c) cominuída em moinho excêntrico.



Fonte: Autora (2024).

Na primeira etapa de moagem, executou-se um planejamento estatístico fatorial 2^k com dois fatores (2^2), sendo eles o tempo de processo e a rotação do moinho, e com um ponto central (Tabela 4), tendo como variável resposta o diâmetro médio das partículas.

Tabela 4 – Matriz de dados do planejamento fatorial $2^2 + 1$.

Experimento	Níveis		Fatores	
			Tempo (h)	Rotação (rpm)
1	-1	-1	2	2.500
2	-1	+1	2	3.500
3	+1	-1	4	2.500
4	+1	+1	4	3.500
5	0	0	3	3.000

Fonte: Autora (2024).

Na etapa seguinte, um planejamento estatístico nas mesmas condições da anterior foi aplicado, somente com a alteração do tamanho dos elementos moedores, sendo o tamanho de partícula (mensurado em triplicata) a variável resposta.

Na terceira etapa, a rotação do moinho foi mantida em 2.500 rpm e retiraram-se, em intervalos de 1 h, pequenas quantidades de amostras, avaliadas quanto ao tamanho de partícula, área de superfície específica e volume total de poros. Para analisar a influência do processo de cominuição na cristalinidade do material, todas as amostras foram caracterizadas por difração de raios X.

Foram elencados como melhores parâmetros para a obtenção das nanopartículas aqueles que conseguiram promover o menor tamanho de partícula e a maior área de superfície específica afetando minimamente a cristalinidade do material.

A amostra produzida nas melhores condições estabelecidas para as três etapas de moagem foi utilizada como catalisador no processo oxidativo avançado para o tratamento do efluente têxtil. Para isso, as nanopartículas passaram por uma limpeza para retirada do dispersante empregado na moagem. Uma fração de 25 g de material foi agitada com 150 ml de água destilada, durante 5 min, em um agitador mecânico Fisatom 713D a 1.000 rpm e posteriormente separada em uma centrífuga FANEM® Excelsa® II 206-BL. Repetiu-se o processo 10 vezes para a mesma fração e, ao final do último ciclo, a secagem foi conduzida em estufa a vácuo MARCONI MA030/12 a 40 °C.

4.2.2 Caracterização dos materiais

A Tabela 5 lista as técnicas de caracterização aplicadas às amostras de carepa de laminação.

Tabela 5 – Técnicas utilizadas na caracterização das amostras de carepa de laminação.

Técnica	Amostra 2	Amostras 2.1-2.5	Amostras 3.1-3.5	Amostras 4.1-4.5	Nanopartículas
Análise termogravimétrica (TG)	X				X
Área de superfície específica e volume total de poros por BET	X			X	X
Densidade real	X				
Difração de raios X (DRX)	X	X	X	X	X
Distribuição de tamanhos de partículas	X	X			
Espectrofotometria de absorção no UV-visível	X				X
Espectroscopia Mössbauer	X				X
Fluorescência de raios X (FRX)	X				X
Microscopia eletrônica de transmissão (MET)				X	X
Microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada com espectroscopia por energia dispersiva (EDS)	X				X
Potencial zeta	X				
Tamanho de partícula por espalhamento dinâmico de luz			X		

Fonte: Autora (2024).

A análise termogravimétrica até 1.000 °C foi realizada em analisador térmico simultâneo NETZSCH STA 449 F3 Jupiter, em atmosfera oxidante de ar sintético, com fluxo de 40 cm³/min, cadinho de alumina, taxa de aquecimento de 10 °C/min e com 30 mg de material.

Especificou-se a área de superfície específica e o volume total de poros pelo método de BET (Brunauer, Emmett e Teller) em equipamento Quantachrome, modelo NOVA 1200e. Inicialmente, as amostras passaram por um tratamento térmico a 300 °C por 3 h para desgaseificação, seguindo para o ensaio, que traça uma isoterma com 10 pontos de adsorção e 10 pontos de dessorção de nitrogênio a 77 K.

Um picnômetro a gás hélio (Quantachrome Ultrapyc 1200e) foi utilizado na determinação da densidade real da carepa de laminação – Amostra 2.

A análise de DRX foi conduzida em um difratômetro de raios X Siemens BRUKER AXS D-5000 com monocromador curvado de grafite, radiação Cu_{K α} ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV e 30 mA de corrente elétrica. A velocidade de varredura foi de 0,05%/s, com intervalo de medida em 2θ de 10° a 80°, com fendas de divergência e anti-espalhamento de 1° e fenda de recepção de 0,6 mm.

Como há influência do pequeno tamanho das partículas em amostras de ferro, resultando na elevação da linha de base do difratograma, as nanopartículas também foram analisadas em um difratômetro de raios X Shimadzu XRD-6000, radiação Co_{K α} ($\lambda = 1,7890 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV e 30 mA de corrente elétrica, velocidade de varredura de 0,02%/s e intervalo de medida em 2θ de 10° a 80°.

Avaliou-se a distribuição de tamanhos de partículas em um analisador a laser Cilas 1064, com faixa de leitura de 0,04 μm a 500 μm , com as amostras dispersas em álcool etílico e sonicadas previamente por 5 min em sonicador Sonics Vibra-Cell VCX 750.

Para identificar o máximo de absorção para o resíduo e determinar a radiação a ser utilizada no processo oxidativo avançado, espectros no estado sólido foram extraídos entre os comprimentos de onda de 400 nm e 800 nm (resolução de 1 nm) com um espectrofotômetro Shimadzu UV-2450 com esfera de integração ISR-2200 e amostras dispersas em sulfato de bário, BaSO₄ (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), na concentração de 16% (%m/m).

A técnica de espectroscopia Mössbauer foi empregada em temperatura ambiente, utilizando uma fonte radioativa ⁵⁷Co(Rh), movimentada com aceleração constante, calibração com α -Fe e dados ajustados numericamente com funções Lorentzianas. Esse ensaio é

importante para identificar e quantificar o percentual de cada fase de ferro.

A composição química elementar dos materiais foi estimada por fluorescência de raios X, de maneira qualitativa para a Amostra 2 em espectrômetro PANalytical Axios^{mAX} e de forma semi-quantitativa em equipamento Shimadzu EDX 7000, com amostras na forma de pastilha prensada.

Imagens de MET foram geradas em microscópio eletrônico de transmissão (FEI® Tecnai G2-20 SuperTwin 60-200 kV). Para isso, os materiais foram dispersos em acetona, gotejados em uma grade de cobre e recobertos com um filme de carbono.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas com um microscópio JEOL JSM-6390 acoplado com EDS Thermo Noran System SIX. As amostras foram dispostas em um *stub* de alumínio com fita dupla face de carbono e revestidas com ouro em um DENTON VACUUM DESK IV®.

O tamanho de partícula das Amostras 3.1 a 3.5, por estar com maior regularidade em sua distribuição, foi avaliado em um analisador NanoBrook Omni da Brookhaven Instruments Corporation pela técnica de espalhamento de luz dinâmico – DLS (do inglês *Dynamic Light Scattering*), com controle de temperatura e um laser padrão vermelho ($\lambda = 640$ nm, 40 mW). Para as análises, prepararam-se suspensões com 10 ml de água destilada, 10 mg de carepa de laminação e 30 mg de cloreto de cetilpiridínio homogeneizados em banho ultrassônico Unique USC-1400A. Posteriormente, em cubetas de vidro, diluíram-se 2 gotas em 2,5 ml de água deionizada.

O mesmo equipamento também determina o potencial zeta (em mV) por meio da conversão, pelo seu próprio software, das medidas de mobilidade eletroforética, que são realizadas em vinte ciclos, com intervalo de 1 s, pela técnica de espalhamento de luz eletroforético – ELS (do inglês *Electrophoretic Light Scattering*). Assim, a definição do dispersante utilizado na moagem de alta energia se deu por meio de suspensões contendo 10 ml de água destilada, 10 mg de carepa de laminação (Amostra 2) e a adição individual de 30 mg dos dispersantes dodecil sulfato de sódio ($\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ – Sigma-Aldrich Brasil Ltda.) e cloreto de cetilpiridínio e de 0,4 g do polietilenoglicol ($\text{C}_{2n}\text{H}_{4n+2}\text{O}_{n+1}$ – Sigma-Aldrich Brasil Ltda.). A homogeneização dos sistemas aconteceu em banho ultrassônico Unique USC-1400A e as leituras foram realizadas com o auxílio de cubetas de vidro e com a diluição de 2 gotas da suspensão em 2,5 ml de água deionizada.

Os efluentes da entrada e saída da estação de tratamento da empresa foram caracterizados de acordo com o que descreve a Tabela 6. Além disso, mensuraram-se os valores de pH em pHmetro HANNA Instruments HI 2221 e o perfil do espectro de absorção na região do UV-visível (300-800 nm) em espectrofotômetro Shimadzu UV-1800 com resolução de 1 nm.

Tabela 6 – Parâmetros avaliados na caracterização dos efluentes têxteis.

Análise	Método
Alumínio total	SMWW 3120 B
Carbono orgânico total (COT)	PO
Chumbo total	SMWW 3120 B
Demanda bioquímica de oxigênio	SMWW 5210 D
Demanda química de oxigênio	SMWW 5220 D
Ensaio de toxicidade aguda com <i>Daphnia magna</i>	ABNT NBR 12713 (2016)
Fenóis totais	SMWW 5530 D
Ferro solúvel	SMWW 3120 B
Fósforo total	EPA 6010C
Manganês total	SMWW 3120 B
Nitrogênio amoniacal	SMWW 4500-NH3 F
Óleos e graxas totais	SMWW 5520 D
Sólidos dissolvidos totais	SMWW 2540 C
Sólidos sedimentáveis	SMWW 2540 F
Sólidos suspensos totais	SMWW 2540 D
Sólidos totais	SMWW 2540 B
Sulfeto	SMWW 4500-S2 D
Surfactantes	SMWW 5540 C
Turbidez	SMWW 2130 B

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

EPA: *Environmental Protection Agency*

NBR: Norma Brasileira

PO: Procedimento operacional interno do laboratório

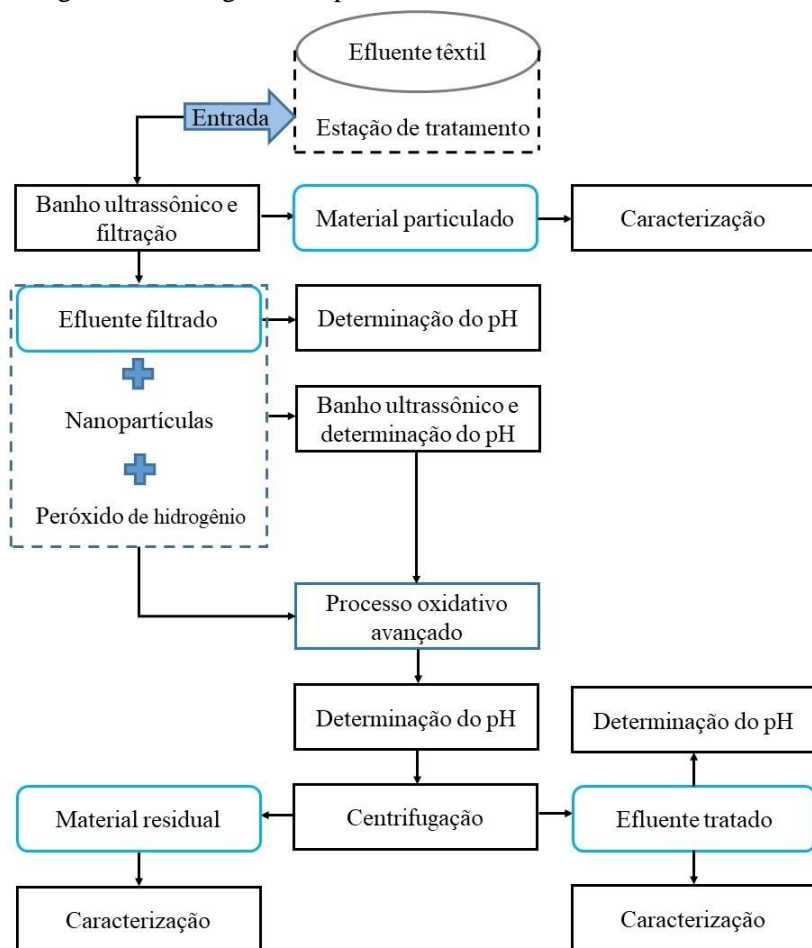
SMWW: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*

Fonte: Autora (2024).

4.2.3 Tratamento do efluente têxtil

O fluxograma da Figura 8 representa o processo de tratamento do efluente têxtil.

Figura 8 – Fluxograma do processo de tratamento do efluente têxtil.



Fonte: Autora (2024).

O efluente amostrado na entrada da estação de tratamento apresentou grande quantidade de material particulado, fator que prejudica o processo oxidativo avançado. Então, após submetê-lo à agitação ultrassônica em equipamento Unique USC-1400A por 10 min para a remoção do corante da superfície dessas partículas, utilizou-se uma peneira com abertura de 75 μm (200 mesh) para retirar o excesso de particulado do efluente, interferindo minimamente nas suas

características. Após, seguiu-se com a leitura de pH da solução em pHmetro HANNA Instruments HI 2221.

O sólido extraído foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em um espectrofotômetro Bruker Tensor II com acessório de reflectância total atenuada (ATR), na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 200 varreduras.

Na sequência, adicionaram-se 50 ml do efluente em erlenmeyer de vidro e as quantidades de nanopartículas de carepa de laminação e peróxido de hidrogênio (Neon Comercial Ltda 35% P.A.) estabelecidas para cada experimento. Os sistemas foram sonicados durante 5 min em banho ultrassônico Unique USC-1400A para homogeneização e determinou-se novamente os valores de pH em pHmetro HANNA Instruments HI 2221.

O tratamento do efluente foi conduzido em uma câmara fabricada em MDF (chapa de fibra de madeira de média densidade, do inglês *Medium Density Fiberboard*), com dimensões de 85 cm x 70 cm x 60 cm (comprimento x largura x altura), revestida internamente com papel alumínio e contendo cinco lâmpadas fluorescentes de luz negra EMPALUX – 25 W (emissão no ultravioleta – UVA). Durante o processo, as amostras foram mantidas sob agitação em uma mesa agitadora novatecnica NT 145.

Os sistemas permaneceram no escuro até a estabilização dos espectros de absorção no UV-visível, avaliados em um espectrofotômetro Shimadzu UV-1800. Essa etapa foi importante para identificar o equilíbrio de adsorção/dessorção de corante na superfície das partículas de catalisador, e só após as lâmpadas foram ligadas. Os espectros de absorção foram medidos em intervalos de 30 min, com a retirada de alíquotas de 5 ml que eram centrifugadas em centrífuga KASVI K14-0815C por 10 min e, posteriormente as leituras, retornavam para o erlenmeyer para a continuação do ensaio, totalizando 4 h de processo.

Ao final do tratamento, realizaram-se leituras de pH em pHmetro HANNA Instruments HI 2221 antes e após a remoção do material sólido em centrífuga FANEM® Excelsa® II 206-BL.

A redução de cor foi calculada pela Equação 14,

$$\text{Redução de cor \%} = \left(1 - \frac{A}{A_0}\right) \times 100$$

(14)

onde

A é a área do espectro de absorção do efluente ou o valor da absorbância em um comprimento de onda específico medidos em um determinado tempo e

A_0 é a área do espectro de absorção ou o valor da absorbância em um comprimento de onda específico para o efluente não tratado.

Baseado em pesquisas relatadas na literatura e para avaliar somente o desempenho do efluente, o teor de nanopartículas adicionado no tratamento foi de 0,00; 0,75 e 1,50 g/L e o volume de peróxido de hidrogênio foi de 0,00; 0,25 e 0,50 ml para cada 50 ml de efluente. A influência desses parâmetros foi verificada por meio de um planejamento estatístico fatorial 3^k com dois fatores (3^2), descrito na Tabela 7, sendo a redução de cor mensurada entre os comprimentos de onda de 300 nm e 800 nm e a medida em 664 nm (região do azul) as variáveis respostas. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

Tabela 7 – Matriz de dados do planejamento fatorial 3^2 .

Experimento	Nomenclatura	Níveis		Fatores	
				Teor de nanopartículas (g/L)	Volume de peróxido de hidrogênio (ml)
1	0,00N-0,00PH	-1	-1	0,00	0,00
2	0,00N-0,25PH	-1	0	0,00	0,25
3	0,00N-0,50PH	-1	+1	0,00	0,50
4	0,75N-0,00PH	0	-1	0,75	0,00
5	0,75N-0,25PH	0	0	0,75	0,25
6	0,75N-0,50PH	0	+1	0,75	0,50
7	1,50N-0,00PH	+1	-1	1,50	0,00
8	1,50N-0,25PH	+1	0	1,50	0,25
9	1,50N-0,50PH	+1	+1	1,50	0,50

Fonte: Autora (2024).

A partir da análise dos resultados, o tratamento que alcançou a maior taxa de descoloração foi replicado para verificar a possibilidade de reutilização das nanopartículas. Para isso, após cada ciclo, o material sólido foi separado por centrifugação em centrífuga FANEM® Excelsa® II 206-BL e seco em estufa a vácuo MARCONI MA030/12 a 40 °C.

As nanopartículas empregadas nas melhores condições de tratamento foram caracterizadas por difratometria de raios X e o efluente tratado foi submetido às análises de pH, de cor (por meio do espectro de absorção) e às caracterizações listadas na Tabela 6, sendo comparado com o efluente bruto e com o tratado pela empresa de confecção.

Para avaliar a eficiência da carepa de laminação em tamanhos micro e nanométricos, realizou-se um ensaio com a Amostra 2 nas mesmas condições do melhor experimento elencado pelo planejamento experimental da Tabela 7.

Os ensaios relatados na Tabela 7 também foram conduzidos para uma solução de corante índigo carmin ($C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$ – Neon Comercial Reagentes Analíticos Ltda.) na concentração de 20 mg/L.

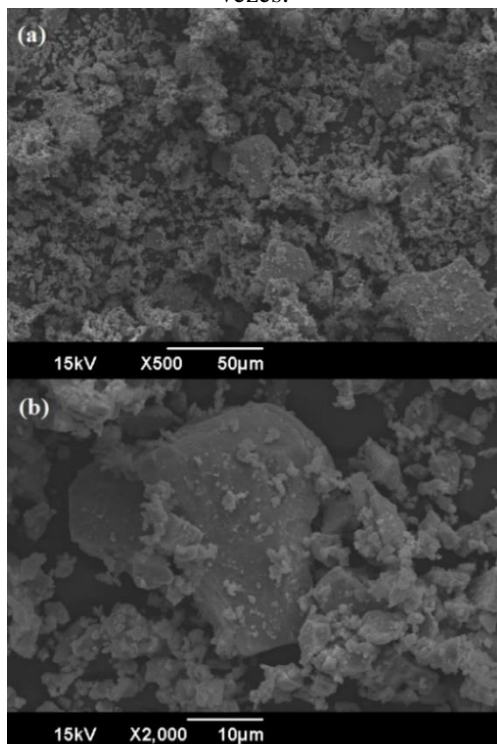
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL INICIAL (AMOSTRA 2)

A carepa de laminação cominuída em moinho excêntrico apresentou uma densidade real de $5,14 \text{ g/cm}^3$, semelhante a outros valores encontrados na literatura, como $5,41 \text{ g/cm}^3$ de Sista *et al.* (2020) e $5,44 \text{ g/cm}^3$ de Costa *et al.* (2019); área de superfície específica de $1,3 \text{ m}^2/\text{g}$ e volume total de poros de $4,161 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$.

A imagem de microscopia eletrônica de varredura (Figura 9a) demonstra que o resíduo possui um formato irregular e pouca porosidade, assim como relatado por outros pesquisadores (Salazar-Arias; Giraldo-Gómez; Sanabria-González, 2020; Sen; Pandel, 2021).

Figura 9 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da carepa de laminação (Amostra 2) com ampliação de (a) 500 vezes e (b) 2.000 vezes.



Fonte: Autora (2024).

A Figura 9b mostra partículas de dimensões variadas, característica que pode estar relacionada com a diferença nos tamanhos de entrada da amostra no moinho.

O diâmetro médio das partículas foi de 6,26 μm , sendo que o tamanho de 90% das partículas ficou abaixo de 15,34 μm , o de 50% abaixo de 4,25 μm e o de 10% foi inferior a 0,36 μm .

O elemento majoritário presente na carepa de laminação é o ferro (Tabela 8), com um teor, calculado em base óxido, de 93,94%. Além do ferro, os aços SAE 1020, 1035, 1045, 1070 e 1080 possuem em sua composição carbono, manganês, fósforo, enxofre e pequenos percentuais de silício, cobre, chumbo e boro (SAE J403, 2014). O aço SAE 5160 contém carbono, manganês, fósforo, enxofre, silício, cromo e traços de níquel, molibdênio e cobre (SAE J404, 2009). Os elementos presentes no aço ASTM A36 são carbono, manganês, fósforo, enxofre, silício e cobre (ASTM A36/A36M, 2019). No mercado, existem tipos desses materiais que podem ser compostos também por titânio, vanádio, nióbio e alumínio (ARCELORMITTAL, 2019). É possível que elementos como sódio, cloro, magnésio, potássio e cálcio, observados na Tabela 8, sejam provenientes do jateamento de água após o processo de laminação, como também da exposição a outros agentes no depósito de resíduo da empresa.

Tabela 8 – Composição química semi-quantitativa e qualitativa da carepa de laminação (Amostra 2).

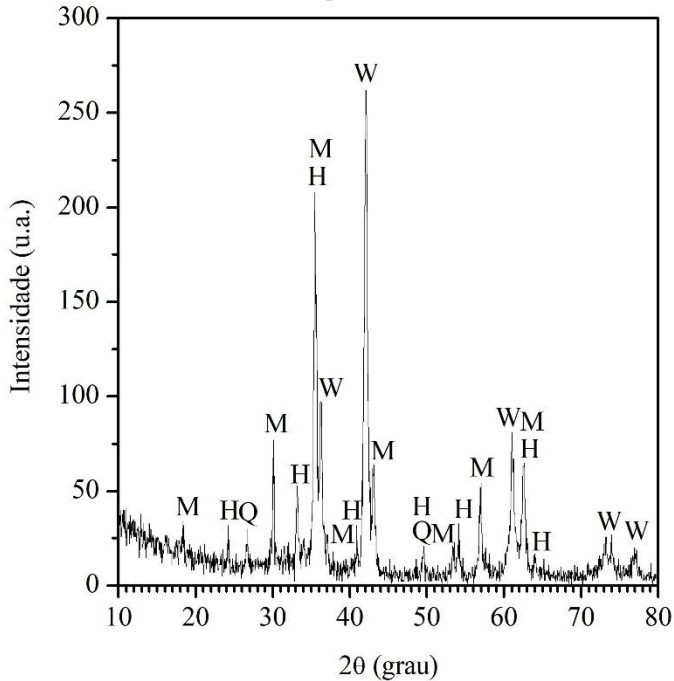
Elementos		Teor (%)
Semi- quantitativa	Fe_2O_3	93,94
	SiO_2	4,66
	MnO	0,84
	Cr_2O_3	0,22
	K_2O	0,20
	CuO	0,08
Qualitativa	Fe	Majoritário (10% a 100%)
	Na, Al, Si, Cl, K, Cr e Mn	Pequenos percentuais (0,1% a 9,99%)
	Mg, P, S, Ca, Ti, Ni, Cu, Zr e Mo	Traços (< 0,09%)

Fonte: Autora (2024).

A Figura 10 mostra o difratograma de raios X da carepa de laminação, com picos característicos de wustita – Fe_{1-x}O (ICSD 27237),

magnetita – Fe_3O_4 (ICSD 49549) e hematita – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ICSD 15840), identificados também em outros estudos (Moresco *et al.*, 2021; Shekhawat *et al.*, 2021), e picos menos intensos de quartzo – SiO_2 (ICSD 34644), também relatados por Hamid e Shalabi (2020) e que concordam com a composição química da Tabela 8.

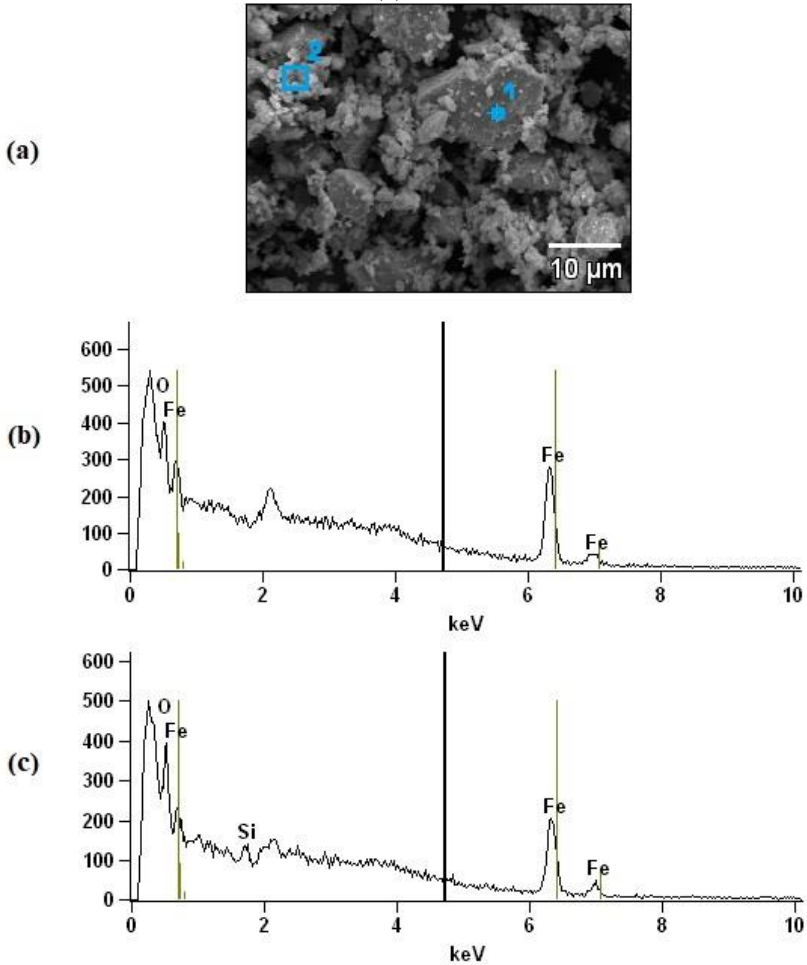
Figura 10 – Difratograma de raios X da carepa de laminação (Amostra 2), onde W – wustita, M – magnetita, H – hematita e Q – quartzo.



Fonte: Autora (2024).

Nos espectros de EDS da Figura 11, observam-se os elementos ferro e oxigênio, compatíveis com as fases cristalinas wustita, hematita e magnetita, e o silício do quartzo, confirmando os resultados das análises por difração e fluorescência de raios X.

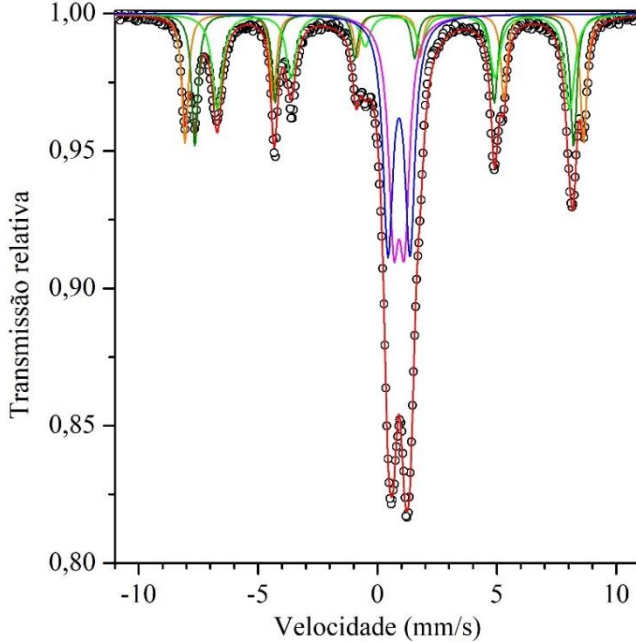
Figura 11 – (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura da carepa de laminação (Amostra 2) e espectros de EDS dos pontos (b) 1 e (c) 2.



Fonte: Autora (2024).

O espectro Mössbauer do resíduo e os parâmetros hiperfinos encontram-se na Figura 12 e Tabela 9, respectivamente.

Figura 12 – Espectro Mössbauer da carepa de laminação (Amostra 2).



Fonte: Autora (2024).

Tabela 9 – Parâmetros hiperfinos do espectro Mössbauer da carepa de laminação (Amostra 2).

Subespectro		Γ (mm/s)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	B_{hf} (T)	Área (%)
Hematita		0,32	0,37	-0,18	51,8	12,2
Magnetita	Sítio A, Fe^{3+}	0,32	0,29	-0,02	49,2	12,9
	Sítio B, $Fe^{2+,3+}$	0,51	0,66	0,02	45,8	23,3
Wustita	Sítio 1, Fe^{2+}	0,50	0,90	0,92	-	26,7
	Sítio 2, Fe^{2+}	0,52	0,90	0,45	-	24,9

Γ = Largura de linha

IS = Deslocamento isomérico

QS = Desdobramento quadrupolar

B_{hf} = Campo magnético hiperfino

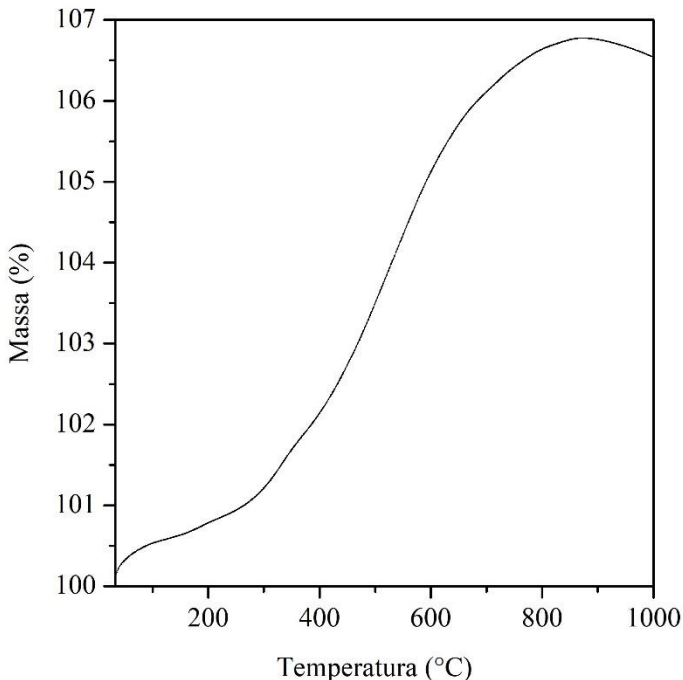
Fonte: Autora (2024).

A análise apresentou três sextetos, que indicam o magnetismo do material. A magnetita possui uma estrutura cúbica de espinélio inversa composta por íons Fe^{3+} nos sítios com coordenação tetraédrica (sítio A) e íons Fe^{2+} e Fe^{3+} em igual proporção nos sítios octaédricos (sítio B), sendo a razão molar estequiométrica de $[\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}]$ (octaédrico) / $[\text{Fe}^{3+}]$ (tetraédrico) igual a 2 (de Carvalho *et al.*, 2013; Kozlenko *et al.*, 2019). As áreas espectrais para esse óxido foram de 12,9% e 23,3% para os sítios A e B, respectivamente, com a razão de aproximadamente 1,81.

A maior área espectral corresponde a dois sítios da fase wustita, totalizando 51,6%, representada pelos dois dubletos e reafirmando os dados do difratograma de raios X da Figura 10. A amostra também exibiu parâmetros hiperfinos típicos da hematita, com uma área de 12,2%. Com base nesses resultados, é possível determinar que a razão entre Fe^{2+} e Fe^{3+} na Amostra 2 é de 1,72.

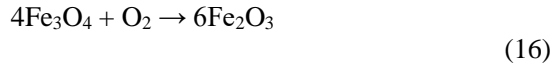
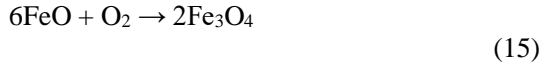
A Figura 13 apresenta a curva termogravimétrica da carepa de laminação.

Figura 13 – Curva termogravimétrica da carepa de laminação (Amostra 2) obtida em atmosfera de ar sintético.



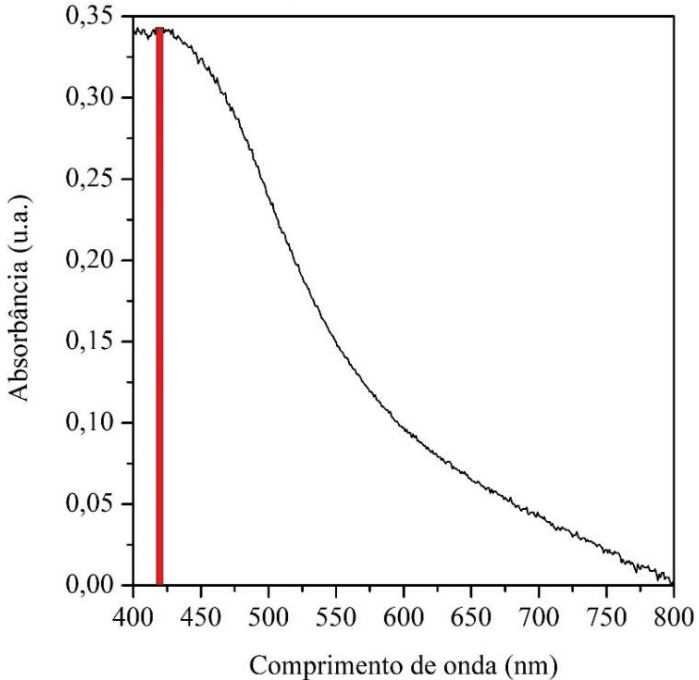
Fonte: Autora (2024).

Analisando a curva termogravimétrica da Amostra 2 observa-se um ganho de massa de aproximadamente 6,8%, associado à oxidação do material a fases mais estáveis (Fraga *et al.*, 2014), como a transformação da wustita (71,84 g/mol) em magnetita (231,53 g/mol) e, posteriormente, em hematita (159,69 g/mol), de acordo com as Equações 15 e 16, respectivamente (İçin *et al.*, 2020).



No espectro de absorção da carepa de laminação (Figura 14), observa-se uma banda de absorção ao longo da região do visível (400-700 nm) e um máximo de absorção que se estende entre 417 nm e 422 nm.

Figura 14 – Espectro de absorção no estado sólido da carepa de laminação (Amostra 2).



Fonte: Autora (2024).

Os óxidos de ferro apresentam *band gap* entre 1,9 eV e 2,5 eV (Singh *et al.*, 2019), compreendido na faixa de energia da região do visível 1,7-3,1 eV (Zhang *et al.*, 2020). A análise do espectro de absorção é relevante para avaliar a mudança do comportamento do material em função do seu tamanho de partícula.

A Tabela 10 traz os valores de potencial zeta do resíduo em suspensão com diferentes dispersantes.

Tabela 10 – Valores de potencial zeta da carepa de laminação (Amostra 2) em suspensão com diferentes dispersantes.

Dispersante	Potencial zeta (mV)
Dodecil sulfato de sódio	-49,0 ± 0,2
Cloreto de cetilpiridínio	47,0 ± 0,3
Polietilenoglicol	-13,8 ± 0,2

Fonte: Autora (2024).

A aglomeração das partículas está relacionada com a magnitude do seu potencial zeta em suspensão. Quando esse valor se aproxima de zero, o material tende a aglomerar; já para valores acima de 30 mV, em módulo, a suspensão torna-se estável, pois as partículas se repelem (Drzymała *et al.*, 2018; Tanvir; Pulvin; Anderson, 2015). Com base nisso, o dodecil sulfato de sódio e o cloreto de cetilpiridínio podem ser utilizados como dispersantes no processo de moagem de alta energia da carepa de laminação de aço. Porém, o cloreto de cetilpiridínio foi escolhido por seu menor custo.

5.2 PRIMEIRA ETAPA DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA

A Tabela 11 mostra os resultados da distribuição de tamanhos de partículas para as amostras 2.1 a 2.5, obtidas de acordo com os experimentos descritos na Tabela 4.

Tabela 11 – Distribuição de tamanhos de partículas das amostras processadas na primeira etapa da moagem de alta energia.

Amostra	Diâmetro médio (μm)	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)
2.1	1,25	0,56	1,15	2,10
2.2	0,74	0,12	0,48	1,62
2.3	0,72	0,36	0,69	1,12
2.4	0,63	0,33	0,58	1,00
2.5	0,67	0,11	0,45	1,51

Fonte: Autora (2024).

A análise de variância ANOVA (Tabela 12) demonstra que nenhum dos fatores (tempo e rotação) e nem a interação entre eles foram significativos para a variável resposta diâmetro médio ($p > \alpha$, para $\alpha = 0,05$). Ao nível de confiança de 70%, os dois fatores tornam-se significativos.

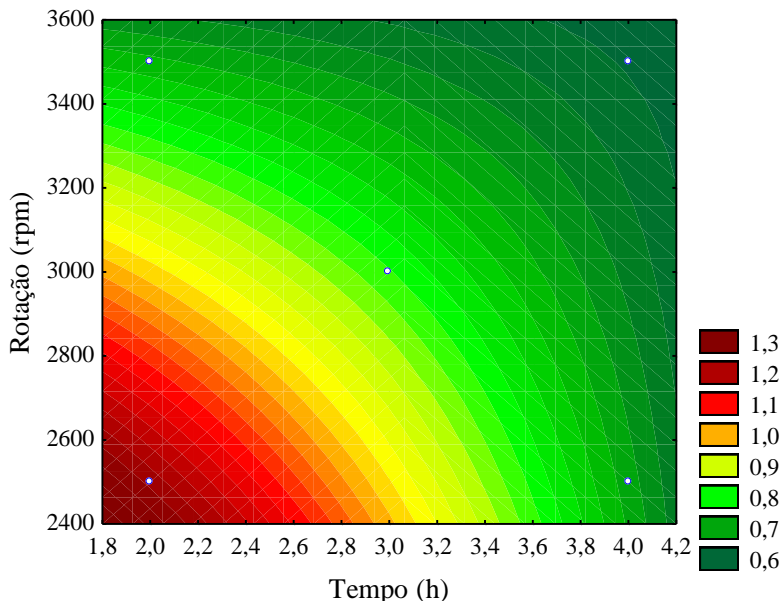
Tabela 12 – Análise de variância ANOVA para o diâmetro médio das partículas das amostras processadas na primeira etapa da moagem de alta energia.

Fator	SS	df	MS	F	p
Tempo	0,102400	1	0,102400	4,701561	0,275096
Rotação	0,090000	1	0,090000	4,132231	0,291046
Tempo x Rotação	0,044100	1	0,044100	2,024793	0,389980
Erro	0,021780	1	0,021780		
Total SS	0,258280	4			
R ²	0,91567				
R ² ajustado	0,66269				
α	0,05				

Fonte: Autora (2024).

A curva de contorno da Figura 15 indica que os maiores valores de rotação e tempo (Amostra 2.4) são capazes de reduzir de maneira mais eficiente o diâmetro das partículas. Observa-se também que para uma mesma rotação, a redução do tamanho evolui com o tempo de processo, sendo o tempo um fator importante ao se trabalhar com a menor rotação (2.500 rpm), que necessita de um período maior de moagem para atingir diâmetros de partículas semelhantes aos alcançados com 3.500 rpm.

Figura 15 – Curva de contorno para o diâmetro médio das partículas das amostras processadas na primeira etapa da moagem de alta energia.



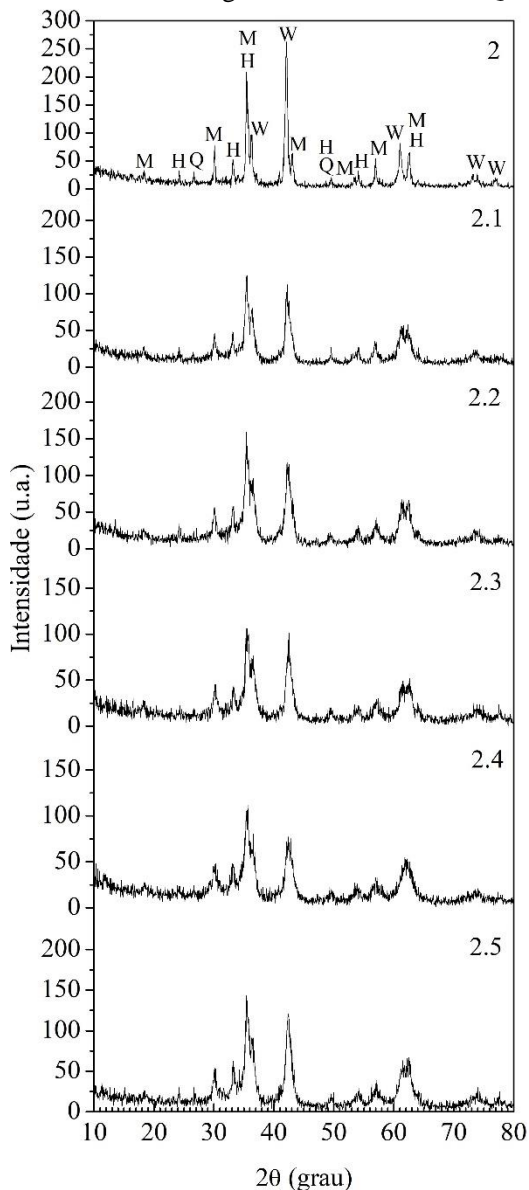
Fonte: Autora (2024).

Para 4 h de moagem, a rotação teve pouca influência sobre o diâmetro das partículas, sugerindo que se atingiu a máxima redução possível com as esferas (elementos moedores) de 0,9 mm a 1,1 mm.

Os difratogramas de raios X da Figura 16 demonstram uma redução na intensidade e o alargamento dos picos das fases cristalinas com o aumento do tempo e da velocidade de rotação. O processo de cominuição geralmente provoca a amorfização do material pela formação de defeitos estruturais e pela deformação mecânica devido às colisões entre as partículas (Shpotyuk *et al.*, 2020).

Isso também foi observado por Abdul Rahim Arifin *et al.* (2017) ao atingir tamanhos nanométricos para o resíduo carepa de laminação. Em seu trabalho, à medida que aumentou o tempo de permanência no moinho, as amostras tornaram-se mais amorfas, com alargamento e sobreposição dos picos no difratograma de raios X.

Figura 16 – Difratogramas de raios X das amostras de carepa de laminação processadas na primeira etapa da moagem de alta energia, onde W – wustita, M – magnetita, H – hematita e Q – quartzo.



Fonte: Autora (2024).

O pico cristalino de maior intensidade para a amostra inicial (Amostra 2 – Figura 10) é característico da fase wustita. Após a primeira etapa da moagem de alta energia, esse pico ($2\theta = 43^\circ$) sofreu uma redução, pois a wustita é uma fase de óxido de ferro metaestável e pode se decompor em ferro metálico e magnetita (Ullrich; Rölle; Horn, 2019) ou ser oxidada à magnetita e, posteriormente, em hematita, processo que ocorre de maneira espontânea quando a energia fornecida é suficiente para superar a barreira cinética (Yan *et al.*, 2021).

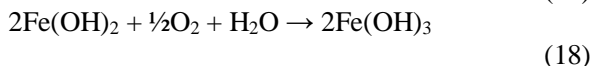
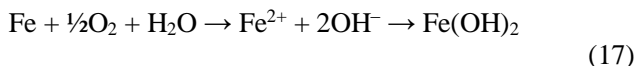
As mudanças de fases do resíduo também são evidenciadas pelo aumento do pH das suspensões durante a moagem (Tabela 13). Na rotação de 3.500 rpm e para os maiores tempos de processo, os valores de pH foram mais altos e a intensidade dos picos cristalinos mais baixas. Li *et al.* (2022a), ao cominuir ferro zero valente em água por 5 h, com esferas de zircônia de 0,3 mm e rotação de 2.000 rpm, relataram um acréscimo no pH da suspensão de 6,6 para 9,3, com a oxidação do material para Fe_3O_4 ou Fe_2O_3 .

Tabela 13 – Valores de pH das suspensões antes e após a primeira etapa da moagem de alta energia.

Amostra	pH inicial	pH final
2.1	6,42	6,97
2.2	6,36	8,18
2.3	6,42	7,84
2.4	6,36	9,56
2.5	6,49	7,41

Fonte: Autora (2024).

A alcalinização pode ser resultado da liberação de OH^- durante a oxidação do ferro em água com oxigênio dissolvido, conforme descrevem as Equações 17 e 18 (Callister; Rethwisch, 2012).



Com base nos resultados apresentados e sabendo que a eficiência da reação Fenton está relacionada com a concentração de Fe^{2+} (Chen *et al.*, 2021), que a presença de defeitos atua como centro de recombinação de carga (Li *et al.*, 2024) e que para a hematita esse processo ocorre mais rapidamente, diminuindo seu desempenho como fotocatalisador

(AlSalka *et al.*, 2019), optou-se por seguir para a segunda etapa da moagem de alta energia com a Amostra 2.3, processada por 4 h na rotação de 2.500 rpm, condição em que 90% das partículas ficaram com tamanhos abaixo de 1,12 μm .

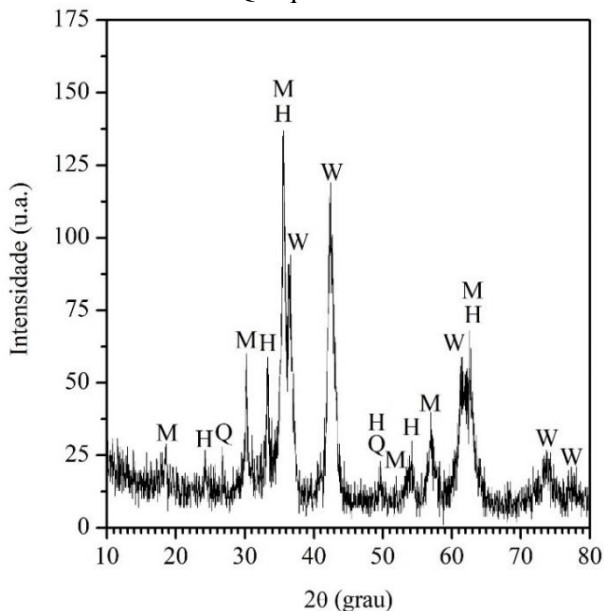
Embora seja o segundo menor valor de tamanho alcançado com o planejamento experimental, na amostra cominuída com esses parâmetros, a amorfização, a redução do pico de wustita e possivelmente a oxidação do material para fases mais estáveis foram menos intensas que as verificadas na rotação de 3.500 rpm e 4 h de processo (Amostra 2.4), e o consumo de energia também é reduzido pela metade.

Nessa primeira etapa da moagem, a perda de material foi de aproximadamente 4%.

5.3 SEGUNDA ETAPA DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA

A Figura 17 apresenta o difratograma de raios X da Amostra 3, material de entrada dessa segunda etapa.

Figura 17 – Difratograma de raios X da Amostra 3 de carepa de laminação, onde W – wustita, M – magnetita, H – hematita e Q – quartzo.



Fonte: Autora (2024).

Na segunda etapa da moagem de alta energia, executou-se um planejamento experimental com os mesmos parâmetros adotados na primeira etapa, uma vez que os tamanhos de partículas variam ao se trabalhar com diferentes tempos e velocidades de rotação.

As Tabelas 14 e 15 trazem os tamanhos de partícula determinados pela técnica de DLS para as amostras 3.1 a 3.5, obtidas de acordo com os experimentos descritos na Tabela 4, e a análise de variância ANOVA, respectivamente.

Tabela 14 – Tamanho de partícula das amostras processadas na segunda etapa da moagem de alta energia.

Amostra	Primeira medida (nm)	Segunda medida (nm)	Terceira medida (nm)	Média (nm)
3.1	495,48	447,96	443,80	462,41 ± 28,71
3.2	365,26	437,60	465,37	422,74 ± 51,68
3.3	425,58	320,58	357,60	367,92 ± 53,26
3.4	246,92	304,45	310,15	287,17 ± 34,98
3.5	432,33	475,01	496,64	467,99 ± 32,72

Fonte: Autora (2024).

Tabela 15 – Análise de variância ANOVA para o tamanho de partícula das amostras processadas na segunda etapa da moagem de alta energia.

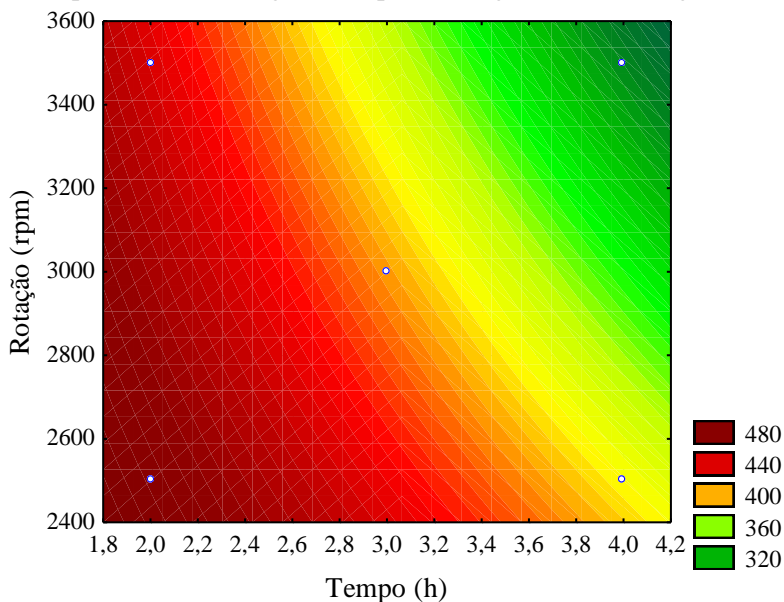
Fator	SS	df	MS	F	p
Tempo	39696,85	1	39696,85	12,93531	0,004195
Rotação	10875,13	1	10875,13	3,54369	0,086476
Tempo x Rotação	1265,47	1	1265,47	0,41236	0,533930
Erro	33757,64	11	3068,88		
Total SS	85595,09	14			
R ²	0,60561				
R ² ajustado	0,49805				
α	0,05				

Fonte: Autora (2024).

Na segunda etapa da moagem de alta energia, somente o fator tempo foi significativo e, assim como na primeira etapa, a curva de contorno da Figura 18 informa que o menor tamanho de partícula é atingido com a rotação de 3.500 rpm e 4 h de processo e a redução do tamanho evolui com o tempo de moagem.

Para tempos mais curtos, a rotação exerce pouca influência no resultado, porque nas primeiras horas de moagem, o processo tende a atuar na uniformização do tamanho das partículas. Já para períodos longos, rotações maiores são mais eficientes em função dos valores superiores de energia envolvidos.

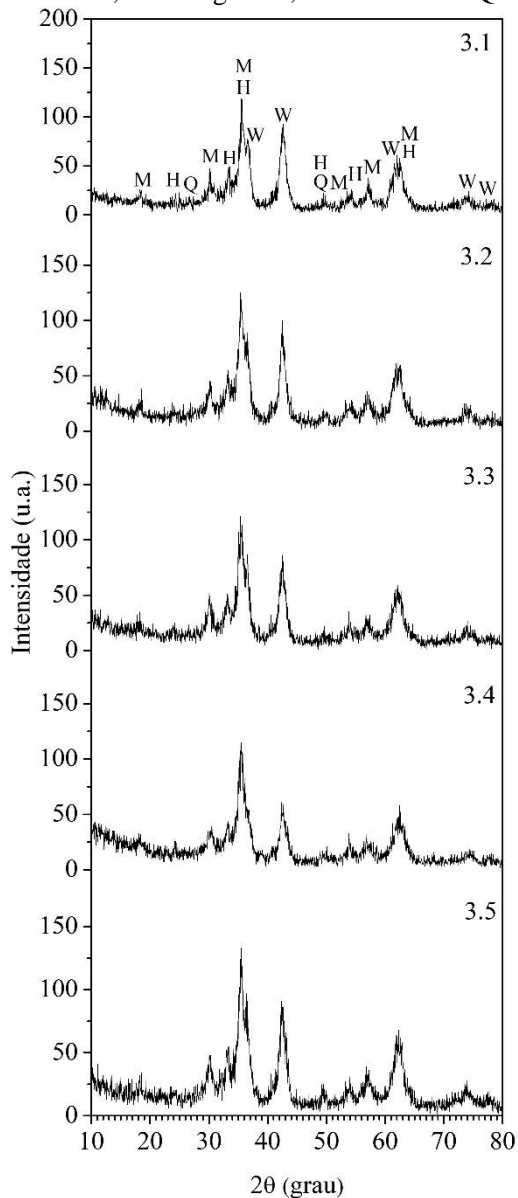
Figura 18 – Curva de contorno para o tamanho de partícula das amostras processadas na segunda etapa da moagem de alta energia.



Fonte: Autora (2024).

A Figura 19 exibe os difratogramas de raios X dos resíduos cominuídos na segunda etapa da moagem de alta energia. Semelhante à primeira etapa, a intensidade dos picos cristalinos da fase wustita reduziu após 4 h de processo, principalmente para as amostras produzidas com as maiores rotações, indicando a transformação do material em outros óxidos mais estáveis, fato evidenciado também pelo aumento do pH das suspensões durante a moagem (Tabela 16).

Figura 19 – Difratogramas de raios X das amostras de carepa de laminação processadas na segunda etapa da moagem de alta energia, onde W – wustita, M – magnetita, H – hematita e Q – quartzo.



Fonte: Autora (2024).

Tabela 16 – Valores de pH das suspensões antes e após a segunda etapa da moagem de alta energia.

Amostra	pH inicial	pH final
3.1	6,64	7,36
3.2	6,59	7,93
3.3	6,64	8,02
3.4	6,59	9,62
3.5	6,50	8,47

Fonte: Autora (2024).

Analisando os resultados da segunda etapa, embora a rotação de 3.500 rpm e tempo de 4 h (Amostra 3.4) tenham promovido os menores tamanhos de partícula, também resultaram na menor intensidade do pico de wustita ($2\theta = 43^\circ$) e na amorfização do material. Como a Amostra 3.3 (rotação de 2.500 rpm e 4 h) conciliou pequenos tamanhos de partícula e maior intensidade dos picos cristalinos, principalmente de wustita, os seus parâmetros foram considerados ideais para a segunda etapa da moagem de alta energia.

Com esses parâmetros, a perda de material foi de 8%, superior ao valor mensurado na etapa anterior (4%). Como as partículas do resíduo estão menores nesta fase e, conseqüentemente, mais reativas, no decorrer do processo, elas aderem à superfície interna do moinho, diminuindo o rendimento.

5.4 TERCEIRA ETAPA DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA

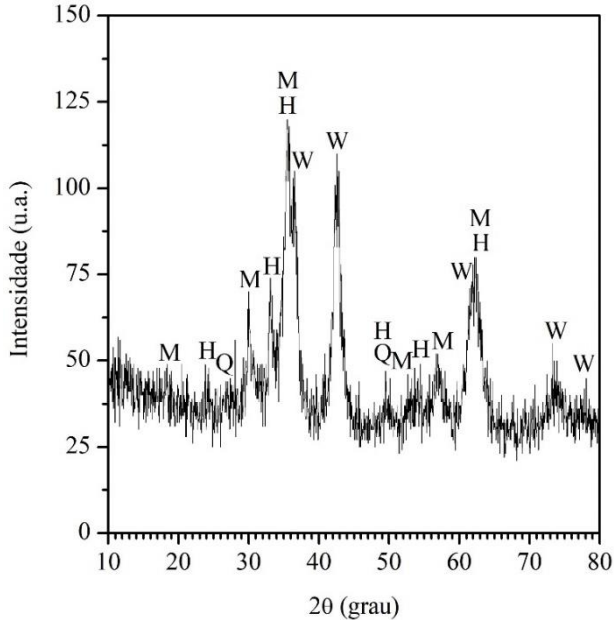
Frente às observações realizadas nas duas primeiras etapas da moagem de alta energia sobre a influência da rotação na redução da fase cristalina wustita e na amorfização do material, nesta terceira etapa optou-se por avaliar somente a rotação de 2.500 rpm e diferentes tempos de cominuição, com amostras coletadas em intervalos de uma hora. A Figura 20 exhibe o difratograma de raios X do material de entrada (Amostra 4).

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão da Amostra 4 (Figura 21) mostram que após as duas etapas de cominuição, as partículas do resíduo ainda apresentam grandes variações de tamanhos (Figura 21a). Além disso, observa-se a amorfização de parte do material pelo aspecto liso da sua superfície na Figura 21b.

Durante a moagem da carepa de laminação, constatou-se um aumento gradual da viscosidade da suspensão ao longo do tempo e, por

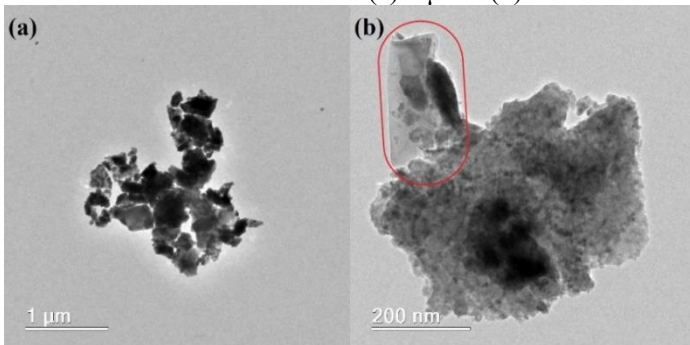
isto, o processo foi conduzido somente até 5 h, resultando, além do material de entrada (Amostra 4), em 5 amostras, Amostras 4.1-4.5.

Figura 20 – Difratoograma de raios X da Amostra 4 de carepa de laminação, onde W – wustita, M – magnetita, H – hematita e Q – quartzo.



Fonte: Autora (2024).

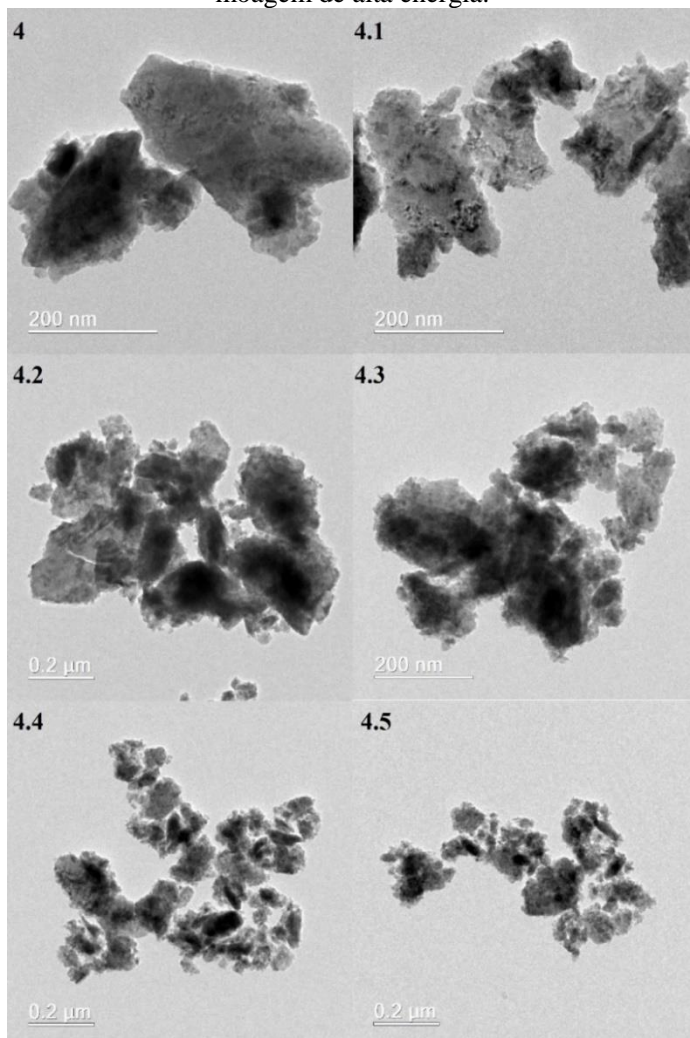
Figura 21 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da Amostra 4 com escala de (a) 1 μm e (b) 200 nm.



Fonte: Autora (2024).

Nesta etapa, o tamanho de partícula das amostras de resíduo foi avaliado por microscopia eletrônica de transmissão (Figura 22), pois a aglomeração do material dificulta a análise por outros métodos, como a técnica de DLS.

Figura 22 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras de carepa de laminação processadas na terceira etapa da moagem de alta energia.



Fonte: Autora (2024).

Na Figura 22, observa-se a redução das dimensões do resíduo com a evolução do processo de moagem. Identificam-se partículas nanométricas a partir da segunda hora (Amostra 4.2), mas os menores tamanhos e maior regularidade entre eles são atingidos em 5 h (Amostra 4.5).

Esse resultado é acompanhado pelo aumento dos valores de área de superfície específica (Tabela 17), que alcançou 51,1 m²/g para a Amostra 4.5. Segundo Stamboliadis, Pantelaki e Petrakis (2009), quanto maior a área de superfície específica de um material, menor é o seu tamanho de partícula.

Tabela 17 – Área de superfície específica e volume total de poros das amostras processadas na terceira etapa da moagem de alta energia.

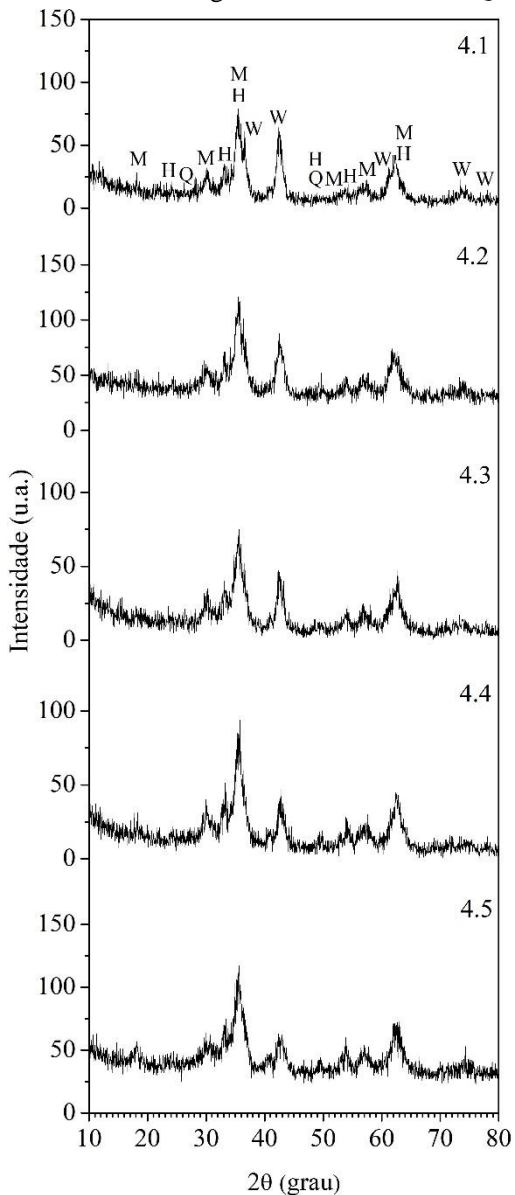
Amostra	Área de superfície específica (m ² /g)	Volume total de poros (cm ³ /g)
4	13,8	$4,184 \times 10^{-2}$
4.1	17,5	$7,151 \times 10^{-2}$
4.2	26,8	$1,169 \times 10^{-1}$
4.3	31,8	$1,436 \times 10^{-1}$
4.4	36,1	$2,402 \times 10^{-1}$
4.5	51,1	$1,746 \times 10^{-1}$

Fonte: Autora (2024).

Os difratogramas de raios X das amostras cominuídas na terceira etapa da moagem de alta energia estão na Figura 23. Neles, nota-se a sobreposição dos picos cristalinos localizados em ângulos próximos, em função da amorfização do material, e uma redução da intensidade do pico principal da fase wustita ($2\theta = 43^\circ$) com o progresso da moagem. Porém, essa redução foi menos expressiva que nas etapas anteriores, sem grandes mudanças a partir de 2 h de cominuição.

Essa característica pode estar relacionada com a vazão do equipamento. Pelo tamanho extremamente pequeno dos elementos moedores empregados nesta etapa (0,2 mm a 0,3 mm), utilizou-se um filtro de retenção com abertura menor, fazendo com que o processo se tornasse mais lento e, conseqüentemente, diminuindo o número de passagens das amostras pela câmara de moagem.

Figura 23 – Difratogramas de raios X das amostras de carepa de laminação processadas na terceira etapa da moagem de alta energia, onde W – wustita, M – magnetita, H – hematita e Q – quartzo.



Fonte: Autora (2024).

Nos difratogramas de raios X das amostras 4 (Figura 20), 4.2 e 4.5 (Figura 23) é visível uma elevação da linha de base. Esse fenômeno influenciou no desaparecimento ou diminuição dos picos cristalinos. Uma possível solução envolve a definição de uma nova faixa de sensibilidade para o detector do equipamento utilizado na análise e também o uso de monocromadores, como o de grafite, no feixe incidente e no difratado (Mos *et al.*, 2018). Ambos os artifícios foram executados para as amostras citadas, porém não foi possível corrigir a elevação da linha de base.

Mos *et al.* (2018) avaliaram difratogramas de raios X de maghemita em tamanhos nanométricos. Com a radiação de cobalto, além da redução da linha de base, os picos cristalinos foram muito mais intensos que aqueles produzidos com a radiação de cobre, indicando que a radiação $Co_{K\alpha}$ ($\lambda = 1,7890 \text{ \AA}$) é a mais adequada para a análise de materiais ferrosos.

A cristalinidade e o tamanho das partículas são fatores que também podem influenciar nos difratogramas de raios X. Materiais com baixa cristalinidade ou em escala nanométrica com picos mais largos apresentam pequenas relações de sinal-ruído, pois os picos não conseguem ser mais intensos que a linha de base (Holder; Schaak, 2019).

Considerando os valores de pH das suspensões durante a terceira etapa da moagem de alta energia (Tabela 18), observa-se um aumento no decorrer do processo, comportamento já descrito nas etapas anteriores.

Tabela 18 – Valores de pH das suspensões da terceira etapa da moagem de alta energia.

Amostra	pH da suspensão
4	6,98
4.1	7,55
4.2	7,73
4.3	7,95
4.4	8,19
4.5	8,49

Fonte: Autora (2024).

Fundamentando-se nos resultados da terceira etapa de moagem, para esta fase, adotou-se o tempo máximo de processo (Amostra 4.5), que proporcionou o menor tamanho de partícula, maior valor de área de

superfície específica e não promoveu grandes alterações na cristalinidade da carepa de laminação.

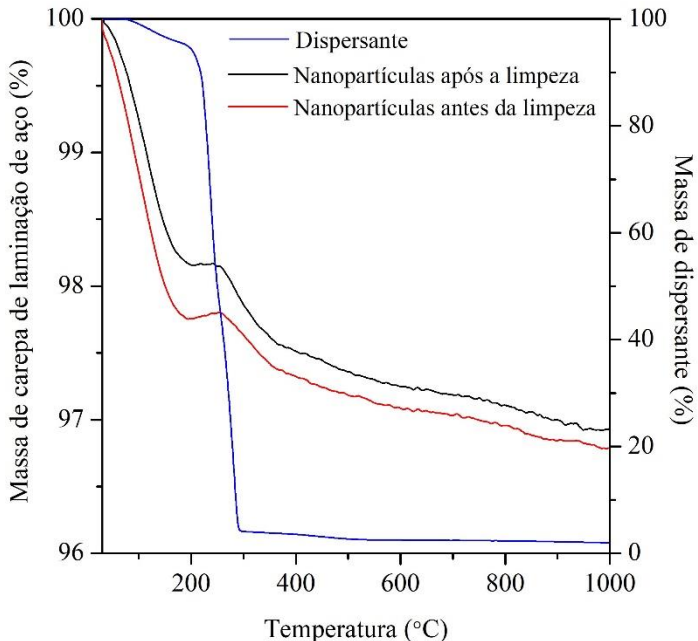
Nesta terceira etapa, a perda de material atingiu o valor de aproximadamente 35%, estando relacionada, principalmente, com a aderência do resíduo à superfície do moinho, facilitada pelo tamanho de partícula reduzido e aumento da área de superfície específica.

5.5 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

Após as três etapas de moagem, conduzidas com os parâmetros citados nas seções anteriores, o material passou por um processo de limpeza para a remoção do dispersante, com uma perda de ~11%.

Na Figura 24, na curva termogravimétrica do dispersante, observam-se duas regiões de perda de massa. A primeira, até aproximadamente 200 °C, é associada com a eliminação da água; a segunda, entre 200 °C e 300 °C, corresponde a sua decomposição.

Figura 24 – Curvas termogravimétricas das nanopartículas de carepa de laminação, antes e após a limpeza, e do dispersante obtidas em atmosfera de ar sintético.

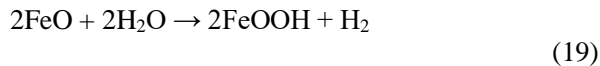


Fonte: Autora (2024).

Analisando as curvas termogravimétricas das nanopartículas, verifica-se que até 300 °C, a perda de massa do material antes da limpeza é maior, indicando que o processo de lavagem proposto é capaz de remover o dispersante.

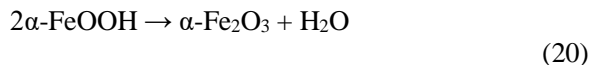
A partir de 300 °C, para as nanopartículas, ainda se observa uma pequena perda de massa, provavelmente pela decomposição de FeOOH. Segundo Chen *et. al* (2020b), essa reação acontece entre 100 °C e 500 °C.

Os oxihidróxidos de ferro podem ser formados a partir da oxidação superficial do Fe²⁺ da wustita quando exposta à água/umidade, conforme a Equação 19 (Fraga *et al.*, 2014).



Pesquisadores avaliaram as análises térmicas de diferentes oxihidróxidos, como a goethita (α -FeOOH), akageneita (β -FeOOH), lepidocrocita (γ -FeOOH) e ferroxita (δ -FeOOH), e observaram que para a goethita, a reação de decomposição inicia em temperaturas maiores em relação às observadas para os outros oxihidróxidos e que sua curva é mais deslocada para a direita, próximo à faixa identificada para as nanopartículas (Fan *et al.*, 2018; Song; Boily, 2016).

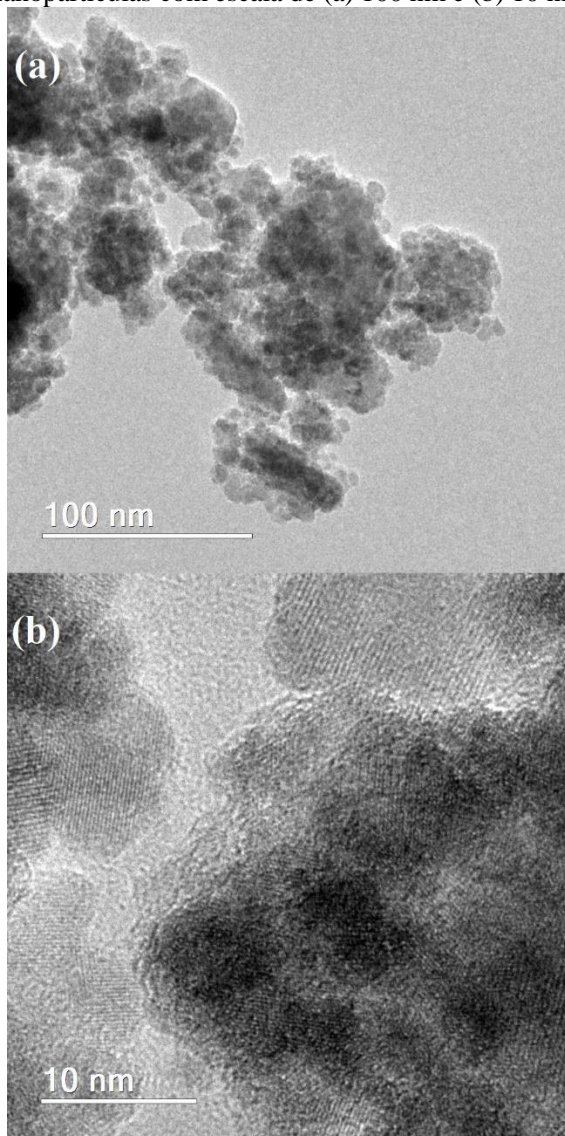
Com base nisso, supõe-se que a fase cristalina de oxihidróxido de ferro presente nas nanopartículas é a goethita, cuja reação de decomposição está expressa na Equação 20 (Song; Boily, 2016).



Em comparação com a Amostra 2 (Figura 13), as nanopartículas não apresentaram ganho de massa durante a análise térmica, pois os óxidos de ferro de sua composição, como a hematita e a magnetita, são mais estáveis que a wustita.

A Figura 25 mostra as imagens de microscopia eletrônica de transmissão do material final. Por seu pequeno tamanho e elevada área de superfície específica, observa-se a aglomeração das partículas (Figura 25a), não sendo possível determinar com exatidão suas dimensões. No entanto, com base na escala, nota-se que o resíduo carepa de laminação foi reduzido a dimensões nanométricas e com características cristalinas, com a identificação dos seus planos cristalográficos na Figura 25b.

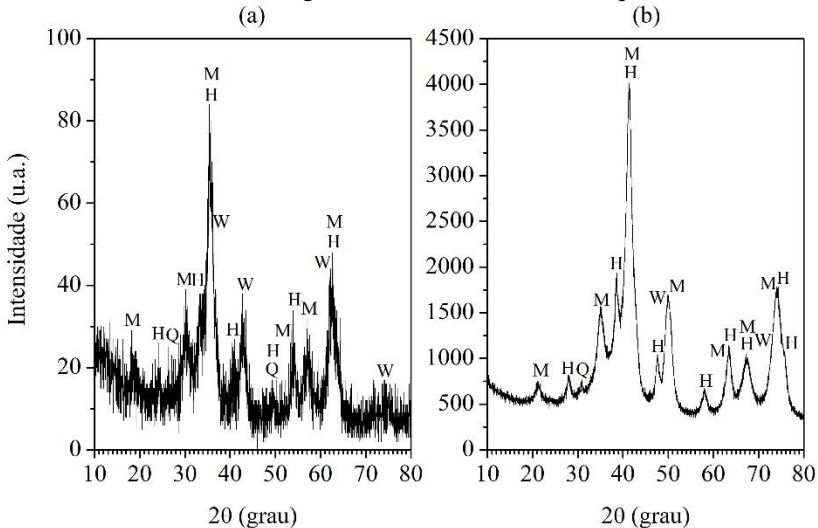
Figura 25 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas com escala de (a) 100 nm e (b) 10 nm.



Fonte: Autora (2024).

No difratograma de raios X da Figura 26a, as nanopartículas apresentaram como fases majoritárias a magnetita – Fe_3O_4 (ICSD 49549) e hematita – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ICSD 15840) e picos cristalinos menos intensos de wustita – Fe_{1-x}O (ICSD 27237) e quartzo – SiO_2 (ICSD 34644).

Figura 26 – Difratogramas de raios X das nanopartículas de carepa de laminação obtidos com tubo (a) de cobre e (b) de cobalto, onde W – wustita, M – magnetita, H – hematita e Q – quartzo.



Fonte: Autora (2024).

Ao longo das etapas de moagem, a wustita, fase majoritária da amostra inicial (Amostra 2 – Figura 10), foi oxidada a óxidos mais estáveis, como a magnetita e hematita. Além disso, o processo promoveu a amorfização do resíduo, comprovada pelo alargamento e redução na intensidade dos picos cristalinos.

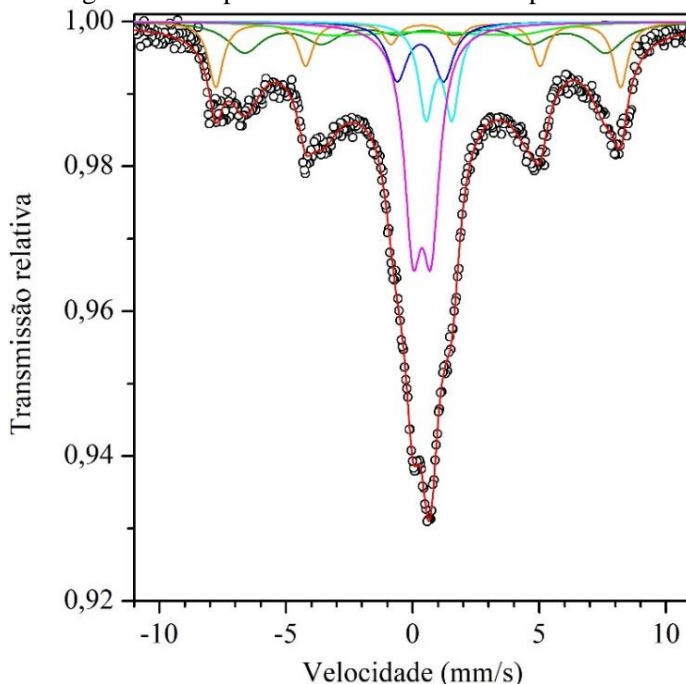
Para tentar minimizar a elevação na linha de base, resultado das características da amostra, e confirmar as fases cristalinas do material, um difratograma de raios X das nanopartículas foi obtido com tubo de cobalto (Figura 26b). Nele, observam-se picos majoritários de magnetita – Fe_3O_4 (ICSD 136040) e hematita – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ICSD 7799) e outros menos intensos de wustita – Fe_{1-x}O (ICSD 82233) e quartzo – SiO_2 (ICSD 154289).

Comparando os dois resultados, a análise conduzida com o tubo de cobalto (Figura 26b) exibiu picos cristalinos mais intensos e menor ruído na linha de base em relação à realizada com tudo de cobre (Figura 26a), possibilitando a identificação das fases com maior clareza. Apesar disso, ainda se observa a elevação na linha de base, característica de materiais em escala nanométrica.

A goethita não foi identificada nos difratogramas de raios X, possivelmente, por sua presença em baixo teor (Fraga *et al.*, 2014).

O espectro Mössbauer (Figura 27) e os parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais (Tabela 19) das nanopartículas também indicam a oxidação do material, pois a área do espectro correspondente à wustita reduziu para 7,3%, enquanto a da magnetita aumentou para 51,5%.

Figura 27 – Espectro Mössbauer das nanopartículas.



Fonte: Autora (2024).

Tabela 19 – Parâmetros hiperfinos do espectro Mössbauer das nanopartículas.

Subespectro	Γ (mm/s)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	B_{hf} (T)	Área (%)
Hematita	0,70	0,31	-0,18	49,6	10,5
Magnetita	1,64	0,52	-0,04	44,2	26,3
Magnetita	2,88	0,37	0,04	24,4	25,2
Wustita	0,70	1,04	1,03	-	7,3
Fe ³⁺	0,93	0,31	1,83	-	8,1
Fe ³⁺	0,83	0,37	0,72	-	22,6

Γ = Largura de linha

IS = Deslocamento isomérico

QS = Desdobramento quadrupolar

B_{hf} = Campo magnético hiperfino

Fonte: Autora (2024).

O alargamento das linhas e a diminuição do campo magnético hiperfino correspondentes aos sextetos indicam o comportamento com relaxação magnética, possivelmente associado aos tamanhos de partículas nanométricos.

Pela complexibilidade do espectro, comum para amostras cominuídas e em escala nanométrica, a identificação dos sítios referentes à magnetita não foi conclusiva, mas, provavelmente, a área espectral de 26,3% refere-se ao sítio A e a de 25,2% ao sítio B. Como a estequiometria não está respeitada, pode-se concluir que os subespectros de Fe³⁺ são provenientes da oxidação da wustita em magnetita. Com base nessas informações, é possível determinar que a razão entre Fe²⁺ e Fe³⁺ é de 0,25, valor significativamente inferior ao da Amostra 2 (1,72).

A análise química das nanopartículas (Tabela 20), realizada por fluorescência de raios X, apresentou uma expressiva redução na quantidade de SiO₂ em relação à amostra inicial. Como a densidade do quartzo, cerca de 2,65 g/cm³ (Gehring; Flachberger, 2021), é mais baixa que a do resíduo, a remoção do composto pode ter ocorrido durante a centrifugação do material após as etapas de cominuição.

Tabela 20 – Composição química da Amostra 2 (inicial) e das nanopartículas.

Elementos	Teor (%)	
	Amostra 2	Nanopartículas
Fe ₂ O ₃	93,94	91,25
SiO ₂	4,66	2,66
MnO	0,84	-
ZrO ₂	-	0,89
P ₂ O ₅	-	0,59
Cr ₂ O ₃	0,22	0,20
K ₂ O	0,20	-
CuO	0,08	-
CaO	-	0,06
Perda ao fogo	-	4,35

Fonte: Autora (2024).

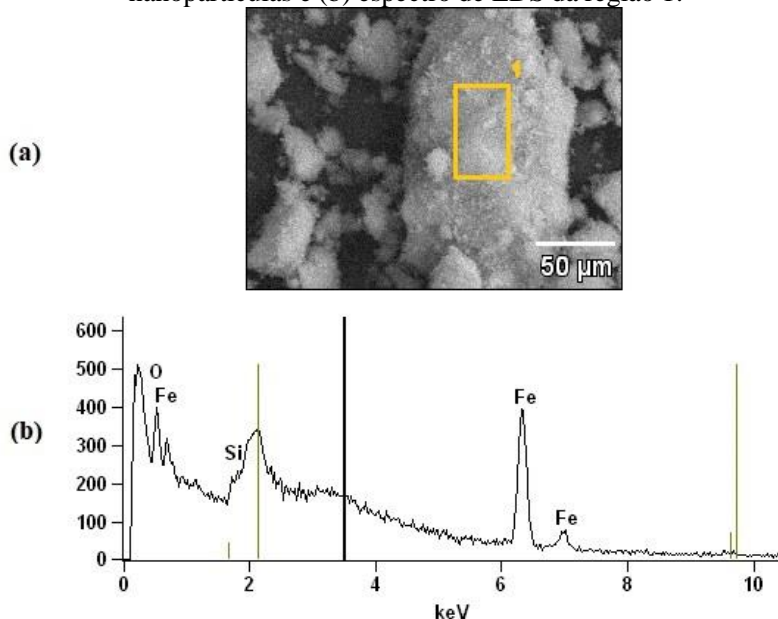
A presença de zircônia é consequência do desgaste das esferas utilizadas como elementos moedores e o fósforo pode ser resultado de contaminações durante a moagem ou até mesmo da amostragem do resíduo, pois na análise qualitativa da Amostra 2 (Tabela 8) este elemento apareceu como traço (< 0,09%).

Após as etapas de cominuição, o resíduo apresentou 4,35% de perda ao fogo, provavelmente em decorrência da formação de oxihidróxido durante a moagem, concordando com a curva termogravimétrica da Figura 24. Não se associa essa perda com a presença de dispersante (C₂₁H₃₈ClN.H₂O) porque o espectro de EDS da Figura 28 não aponta cloro nas nanopartículas. O espectro demonstra somente a presença de ferro, oxigênio e silício.

A área de superfície específica e volume total de poros após o processo de limpeza foi de 50,4 m²/g e 2,474 × 10⁻¹ cm³/g, respectivamente. O aumento em relação à Amostra 2 – inicial (1,3 m²/g e 4,161 × 10⁻³ cm³/g) é resultado da redução do tamanho de partícula.

Taqui *et al.* (2022) sintetizaram nanopartículas de ferro a partir de sucata obtendo como fase principal a magnetita, com área de superfície específica de 46,856 m²/g, volume total de poros de 0,2113 cm³/g e tamanho de 31 nm. Mpelane *et al.* (2022) também produziram nanopartículas de óxido de ferro com área de superfície específica de 50,3 m²/g, hematita como fase principal, identificada por difração de raios X, e tamanho de partícula de 54,4 nm.

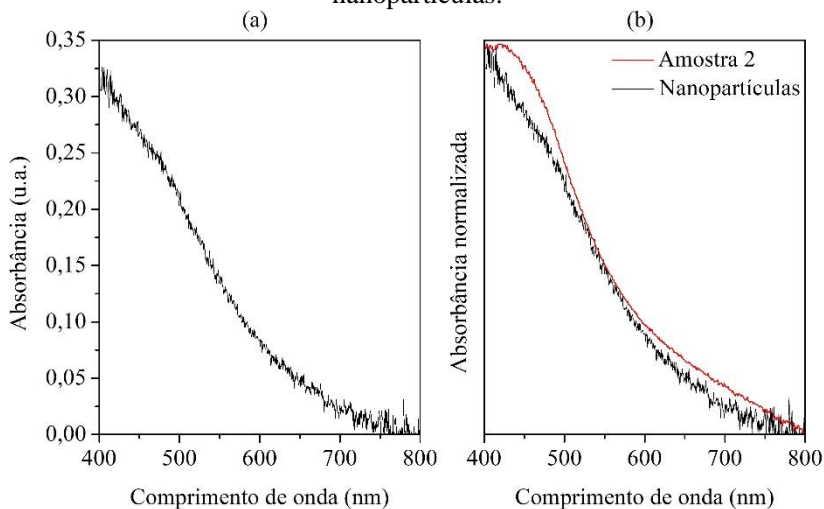
Figura 28 – (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura das nanopartículas e (b) espectro de EDS da região 1.



Fonte: Autora (2024).

O espectro de absorção das nanopartículas (Figura 29a) mostra que o máximo de absorção ocorre em comprimentos de onda próximos a 400 nm, inclinando-se para região do ultravioleta. Esse deslocamento em relação ao espectro da Amostra 2 (Figura 29b) pode ter relação com a redução do tamanho das partículas e a mudança na composição dos óxidos de ferro.

Figura 29 – (a) Espectro de absorção no estado sólido das nanopartículas e (b) espectros de absorção normalizados da Amostra 2 (inicial) e das nanopartículas.

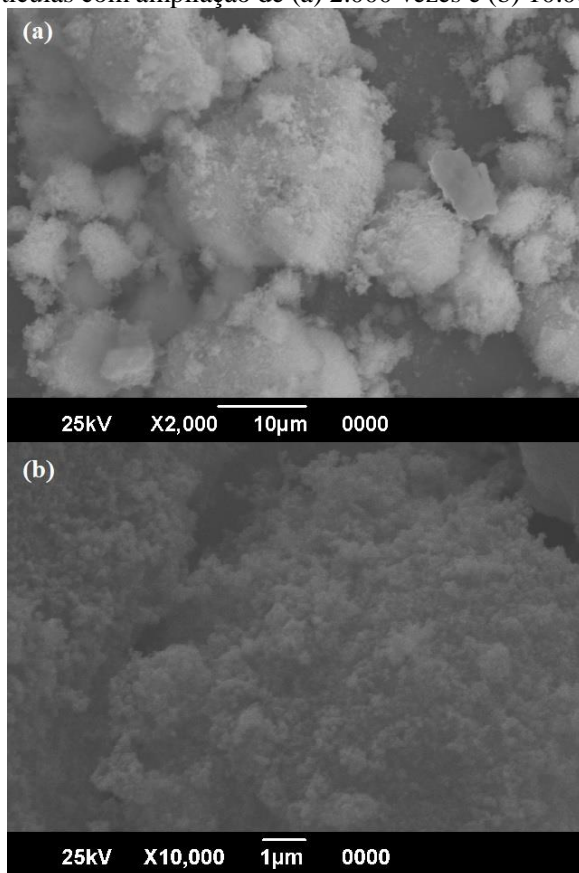


Fonte: Autora (2024).

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (Figura 30) exibem uma maior regularidade no formato das partículas. Em função do aumento da área de superfície específica, observa-se a aglomeração do material (Figura 30a), já que com maiores ampliações (Figura 30b) verifica-se a presença de partículas extremamente pequenas.

Para obtenção das nanopartículas a partir do resíduo carepa de laminação de aço, foram empregadas 13 h de moagem em um moinho de alta energia com potência de 0,8 kW, totalizando um consumo de 10,4 kWh. Considerando as perdas de material na primeira (4%), segunda (8%) e terceira (35%) etapa de cominuição e também na limpeza (11%), o rendimento do processo foi de aproximadamente 51%.

Figura 30 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das nanopartículas com ampliação de (a) 2.000 vezes e (b) 10.000 vezes.



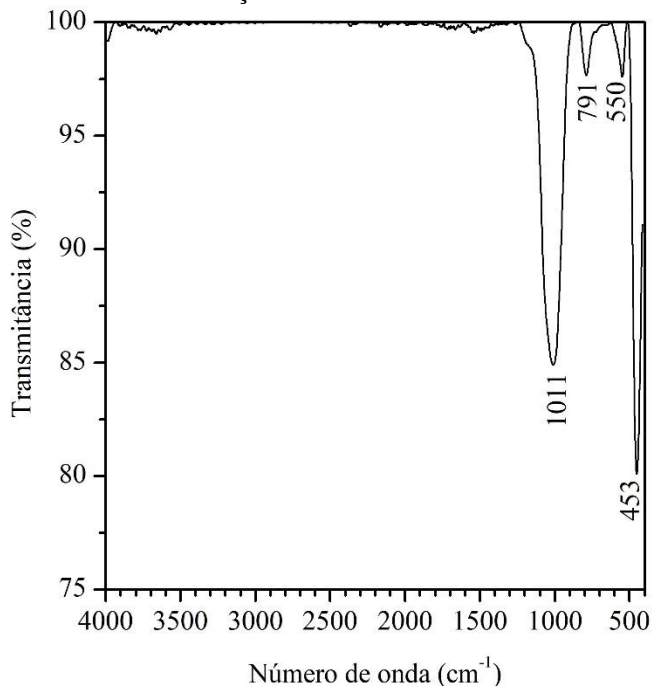
Fonte: Autora (2024).

5.6 TRATAMENTO DO EFLUENTE TÊXTIL POR PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO

O espectro de FTIR/ATR do material sólido removido do efluente bruto encontra-se na Figura 31, sendo que os picos em 1.011 cm^{-1} e 791 cm^{-1} são atribuídos as vibrações de estiramento de Si–O–Si assimétricas e simétricas, respectivamente, do dióxido de silício – SiO_2 (Wan *et al.*, 2021). Em 550 cm^{-1} e 453 cm^{-1} caracterizam-se as vibrações simétricas de flexão e de alongamento de Si–O–Si,

respectivamente (Eissa *et al.*, 2022). O SiO_2 é empregado na indústria de fabricação de jeans como material abrasivo (Ívedi; Çay, 2023).

Figura 31 – Espectro de FTIR/ATR do material sólido removido por filtração do efluente bruto.



Fonte: Autora (2024).

Na Tabela 21 estão os resultados dos ensaios de tratamento do efluente têxtil e na Tabela 22 encontram-se os valores de pH e massa residual obtidos nestes experimentos.

Tabela 21 – Resultados experimentais obtidos no tratamento do efluente têxtil pelo processo oxidativo avançado.

Experimento	Tempo no escuro (min)	Redução de cor total no escuro* (%)	Redução de cor total no claro** (%)	Redução de cor total (300-800 nm) (%)	Redução de cor no azul (664 nm) (%)
0,00N-0,00PH	60	43,84 ± 1,15	6,79 ± 1,48	50,63 ± 0,95	53,13 ± 0,83
0,00N-0,25PH	60	42,17 ± 1,39	5,91 ± 0,28	48,08 ± 1,66	43,32 ± 2,28
0,00N-0,50PH	90	47,48 ± 1,00	2,87 ± 0,91	50,35 ± 1,82	42,97 ± 2,35
0,75N-0,00PH	60	59,54 ± 1,14	6,91 ± 0,17	66,45 ± 1,00	77,38 ± 0,87
0,75N-0,25PH	60	37,67 ± 2,35	11,11 ± 0,59	48,77 ± 1,90	59,21 ± 0,85
0,75N-0,50PH	120	39,64 ± 0,33	6,95 ± 1,93	46,59 ± 1,53	55,95 ± 2,11
1,50N-0,00PH	60	73,54 ± 1,18	5,09 ± 0,76	78,63 ± 0,48	91,27 ± 0,68
1,50N-0,25PH	90	64,85 ± 4,57	5,45 ± 0,24	70,31 ± 4,75	78,49 ± 5,41
1,50N-0,50PH	90	62,26 ± 6,57	6,48 ± 2,34	68,74 ± 4,33	75,23 ± 3,87

* Sem a presença de radiação, até a estabilização do espectro de absorção no escuro

** Com a presença de radiação, após a estabilização do espectro de absorção no escuro

Fonte: Autora (2024).

Tabela 22 – Valores de pH e massa residual obtidos no tratamento do efluente têxtil pelo processo oxidativo avançado.

Experimento	pH efluente filtrado	pH inicial	pH final	pH após a centrifugação	pH tratado**	Material residual*** (g)	Material residual (%)
0,00N-0,00PH	6,62	6,80 ± 0,06	8,65 ± 0,03	8,64 ± 0,03	6,80	0,0076 ± 0,0007	-
0,00N-0,25PH	6,82	7,20 a 7,40*	8,91 ± 0,02	8,93 ± 0,02	6,86	0,0069 ± 0,0010	-
0,00N-0,50PH	6,83	7,25 a 7,40*	8,94 ± 0,00	8,92 ± 0,01	6,15	0,0040 ± 0,0009	-
0,75N-0,00PH	6,74	6,89 ± 0,04	8,79 ± 0,01	8,77 ± 0,03	7,13	0,0453 ± 0,0016	120,89 ± 4,34
0,75N-0,25PH	6,66	7,10 a 7,20*	8,89 ± 0,01	8,84 ± 0,01	5,95	0,0388 ± 0,0005	103,56 ± 1,26
0,75N-0,50PH	6,64	7,20 a 7,30*	8,79 ± 0,02	8,73 ± 0,03	7,59	0,0411 ± 0,0027	109,60 ± 7,26
1,50N-0,00PH	6,54	6,69 ± 0,08	8,64 ± 0,01	8,59 ± 0,01	6,87	0,0782 ± 0,0024	104,31 ± 3,20
1,50N-0,25PH	6,76	7,25 a 7,40*	8,93 ± 0,04	8,89 ± 0,03	6,66	0,0749 ± 0,0025	99,87 ± 3,35
1,50N-0,50PH	6,71	7,15 a 7,35*	8,88 ± 0,02	8,82 ± 0,01	6,04	0,0808 ± 0,0012	107,73 ± 1,54

* Devido à instabilidade nos valores de pH durante a leitura, optou-se por apresentar a faixa de variação

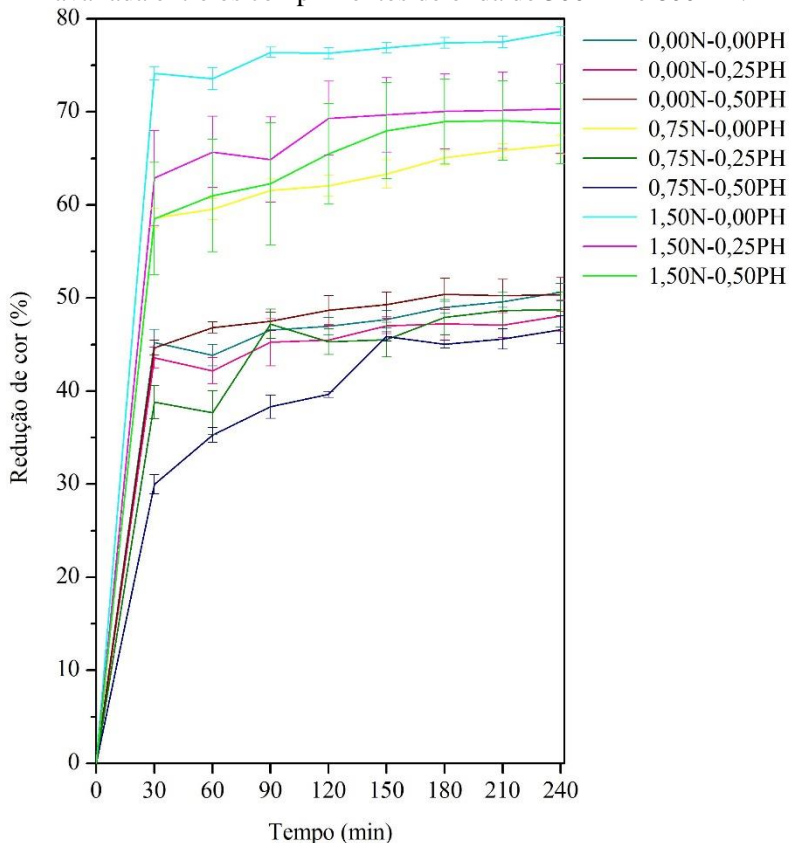
** Valor de pH medido após 48 h do experimento

*** Material removido ao final do experimento

Fonte: Autora (2024).

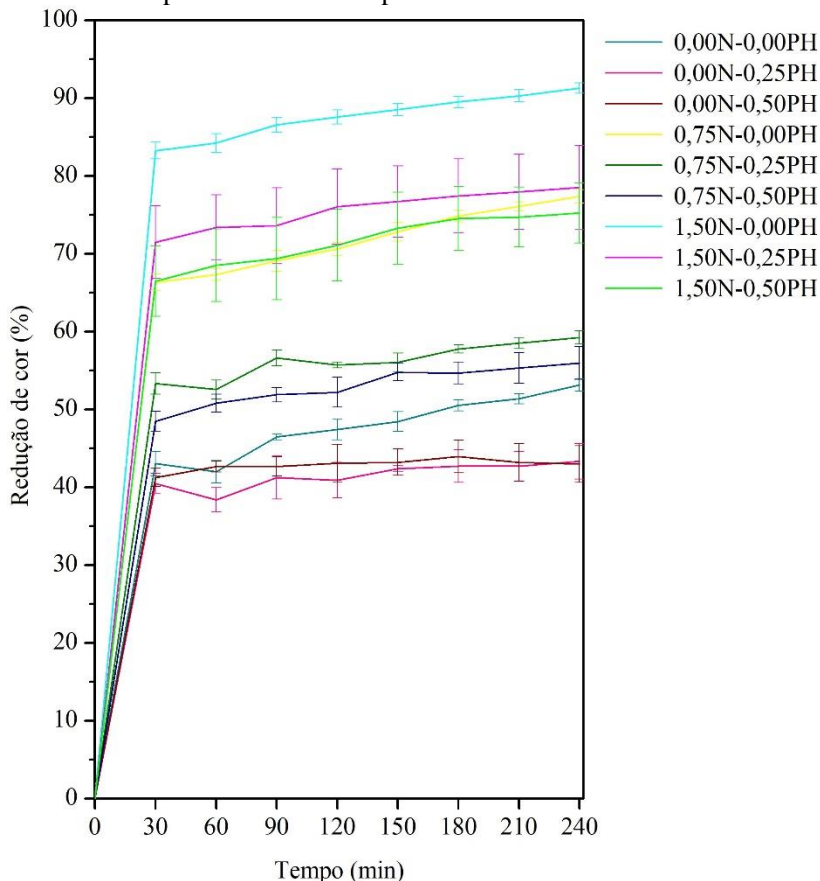
A partir dos dados experimentais do tratamento do efluente têxtil, avalia-se que a redução de cor ocorre principalmente no escuro (Tabela 21) e nos primeiros 30 min de processo (Figuras 32 e 33). Porém, com a exposição à radiação ultravioleta, observa-se uma mudança mais acentuada na inclinação das curvas de redução de cor total (Figura 32) dos pontos experimentais que contêm as nanopartículas e o peróxido de hidrogênio, principalmente no teor de 0,75 g/L e volume de 0,25 ml (0,75N-0,25PH), respectivamente, indicando a reação foto-Fenton. A degradação de compostos orgânicos gera água, gás carbônico e ácidos minerais (Kurian, 2021), concordando com o menor valor de pH (5,95) para a condição 0,75N-0,25PH.

Figura 32 – Redução de cor total do efluente têxtil em função do tempo avaliada entre os comprimentos de onda de 300 nm e 800 nm.



Fonte: Autora (2024).

Figura 33 – Redução de cor no azul do efluente têxtil em função do tempo avaliada no comprimento de onda de 664 nm.



Fonte: Autora (2024).

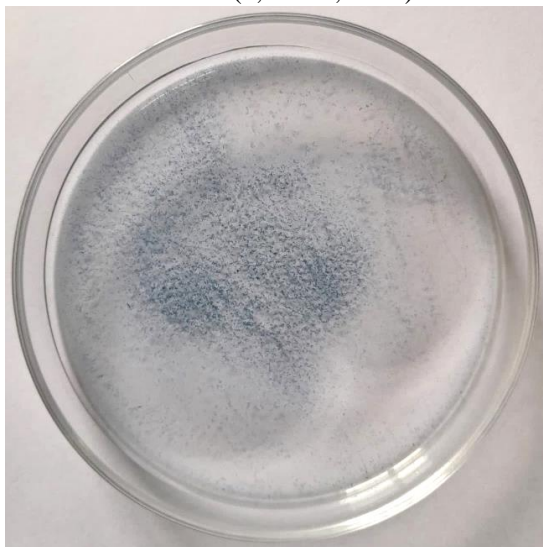
O maior percentual de redução de cor foi alcançado ao se trabalhar somente com 1,5 g/L de catalisador, atingindo ~79% na análise da região do espectro de absorção do efluente entre 300 nm e 800 nm e 91% ao se considerar o comprimento de onda de 664 nm.

Outra característica importante é que o efluente sem nenhum tipo de adição alcançou $50,63 \pm 0,95\%$ de redução de cor total. Essa redução pode estar associada com o material sólido não solubilizado presente no efluente, mesmo após a filtração em peneira com abertura de 200 mesh.

Entre os principais produtos aplicados na produção de jeans estão o desengomante, antimigrante, cloro, metabissulfito, corante e barrilha.

Ao final do tratamento na condição 0,00N-0,00PH, foram removidos cerca de 7,6 mg de material sólido pelo processo de centrifugação, como pode ser visualizado na Figura 34, o que também explica o ganho de massa de material residual nos experimentos contendo as nanopartículas de carepa de laminação de aço (Tabela 22).

Figura 34 – Material sólido removido após o tratamento somente com o efluente (0,00N-0,00PH).



Fonte: Autora (2024).

Analisando os valores de pH descritos na Tabela 22, pode-se determinar que o peróxido de hidrogênio é o que promove o aumento inicial e que as nanopartículas de carepa de laminação não interferem de maneira expressiva, pois os valores finais de todos os experimentos ficaram próximos, inclusive do ensaio sem nenhuma adição.

A Tabela 21 apresenta os valores médios de redução de cor total e no azul para cada ponto experimental do planejamento do tratamento do efluente têxtil. Os resultados utilizados nas análises estatísticas encontram-se nos apêndices A e B.

A Tabela 23 mostra a análise de variância ANOVA para a redução de cor total no tratamento do efluente têxtil.

Tabela 23 – Análise de variância ANOVA para a redução de cor total no tratamento do efluente têxtil.

Fator	SS	df	MS	F	p
Volume de peróxido de hidrogênio (L)	451,201	1	451,201	76,6188	0,000000
Volume de peróxido de hidrogênio (Q)	122,101	1	122,101	20,7340	0,000217
Teor de nanopartículas (L)	2354,352	1	2354,352	399,7945	0,000000
Teor de nanopartículas (Q)	309,697	1	309,697	52,5900	0,000001
1L x 2L	69,264	1	69,264	11,7618	0,002810
1L x 2Q	218,005	1	218,005	37,0196	0,000008
1Q x 2Q	31,439	1	31,439	5,3387	0,032247
Erro	111,889	19	5,889		
Total SS	3667,949	26			
R ²	0,9695				
R ² ajustado	0,95826				
α	0,05				
L = Linear					
Q = Quadrático					
1 = Volume de peróxido de hidrogênio					
2 = Teor de nanopartículas					

Fonte: Autora (2024).

Os melhores valores de R² (0,9695) e R² ajustado (0,95826) foram alcançados ao se desconsiderar a interação volume de peróxido de hidrogênio (Q) x teor de nanopartículas (L), que não foi significativa para a variável resposta redução de cor total ($p > \alpha$, para $\alpha = 0,05$).

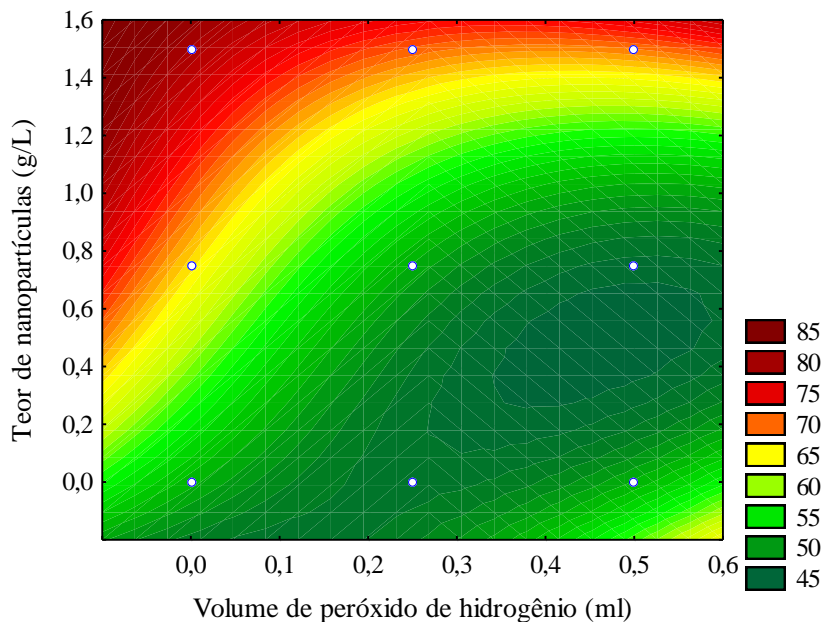
A curva de contorno da Figura 35 indica que valores de redução de cor mais elevados ocorrem com a adição de maiores teores de nanopartículas e que o aumento da quantidade de peróxido de hidrogênio prejudica o tratamento. Isso pode estar relacionado com a fragmentação do material particulado pelo H₂O₂, visualizada durante os experimentos e que, além de modificar a cor da solução, também dificulta a sua separação durante a centrifugação para posterior leitura do espectro.

Em relação ao teste somente com o efluente filtrado, o aumento da redução de cor total quando inserido o catalisador pode estar

associado à sua interação/adsorção com o material sólido do efluente, favorecida pelo tamanho extremamente pequeno e elevada área de superfície das nanopartículas. Por isso, devido à dificuldade da reação entre o ferro e o peróxido de hidrogênio, os processos Fenton e foto-Fenton demonstraram desempenho inferior.

Esse comportamento também foi observado por Abdul Rahim Arifin *et al.* (2017), que alcançaram 99% de remoção no pico máximo de absorção com a inserção de 4 g de nanopartículas de óxido de ferro em 150 ml de águas residuais têxteis.

Figura 35 – Curva de contorno para a redução de cor total no tratamento do efluente têxtil.



Fonte: Autora (2024).

A Tabela 24 expõe a análise de variância ANOVA para a redução de cor no azul do efluente. Entre os fatores que não foram significativos para essa variável resposta, excluíram-se apenas aqueles que não prejudicaram o ajuste do modelo quando desconsiderados, sendo eles o teor de nanopartículas (Q) e a interação entre o volume de peróxido de hidrogênio (Q) e o teor de nanopartículas (L).

Tabela 24 – Análise de variância ANOVA para a redução de cor no azul no tratamento do efluente têxtil.

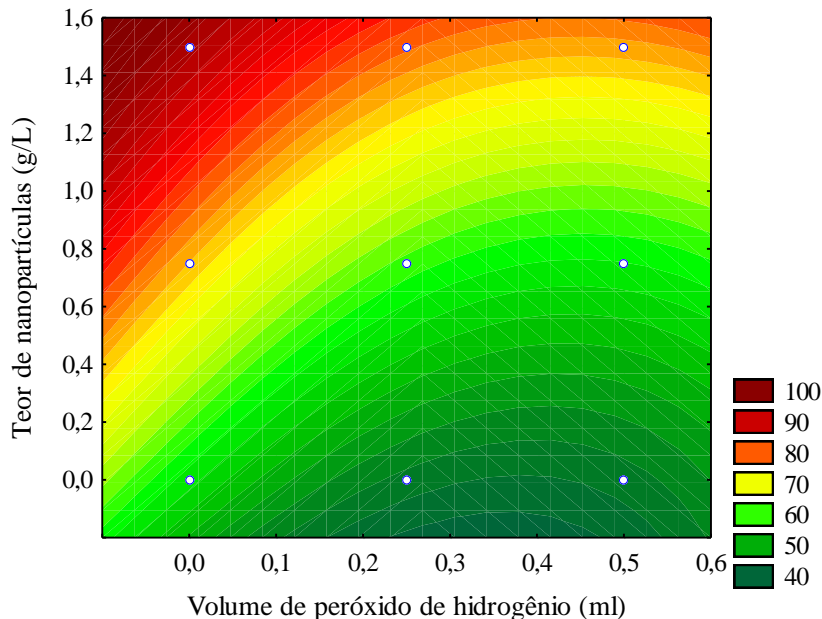
Fator	SS	df	MS	F	p
Volume de peróxido de hidrogênio (L)	1133,991	1	1133,991	182,7303	0,000000
Volume de peróxido de hidrogênio (Q)	191,422	1	191,422	30,8456	0,000020
Teor de nanopartículas (L)	5573,920	1	5573,920	898,1766	0,000000
1L x 2L	25,960	1	25,960	4,1832	0,054208
1L x 2Q	69,361	1	69,361	11,1768	0,003239
1Q x 2Q	9,774	1	9,774	1,5750	0,223952
Erro	124,116	20	6,206		
Total SS	7128,545	26			
R ²	0,98259				
R ² ajustado	0,97737				
α	0,05				
L = Linear					
Q = Quadrático					
1 = Volume de peróxido de hidrogênio					
2 = Teor de nanopartículas					

Fonte: Autora (2024).

Analisando a curva de contorno da Figura 36, verifica-se que a redução de cor avaliada no comprimento de onda de 664 nm é mais eficiente quanto maior o teor de nanopartículas e menor a quantidade de peróxido de hidrogênio, comportamento semelhante ao observado para a redução de cor total.

Como o desempenho dos testes em 664 nm também foi semelhante ao atingido para a área do espectro de absorção entre 300 nm e 800 nm, conclui-se que o catalisador de ferro não provoca o amarelamento da solução.

Figura 36 – Curva de contorno para a redução de cor no azul no tratamento do efluente têxtil.



Fonte: Autora (2024).

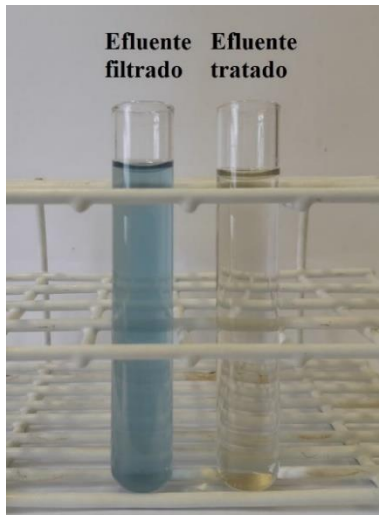
De acordo com os dados do tratamento do efluente têxtil, a máxima redução de cor é alcançada com 1,5 g/L de nanopartículas, como pode ser visualizada na Figura 37. Com base nisso, optou-se por realizar também um experimento com a adição de 2,0 g/L de carepa de laminação de aço nanoparticulada, sendo os resultados apresentados na Tabela 25.

Ao aumentar o teor de nanopartículas, atingiu-se aproximadamente 79% de redução de cor total e 96% se avaliado somente o azul, valores próximos aos obtidos com 1,5 g/L (79% e 91%, respectivamente), comprovando que essa é a quantidade ideal de catalisador a ser empregada.

Para avaliar a influência do tamanho de partícula, testou-se 1,5 g/L da Amostra 2 no tratamento do efluente nas mesmas condições de processo aplicadas para as nanopartículas. Considerando os dados da Tabela 25, a redução de cor total foi de $46,63 \pm 0,93\%$ e de $51,28 \pm 1,10\%$ no azul, valores semelhantes aos encontrados no

experimento somente com o efluente (0,00N-0,00PH), que foram próximos de 51% e 53%, respectivamente.

Figura 37 – Fotografia dos efluentes filtrado e tratado (1,50N-0,00PH).



Fonte: Autora (2024).

Tabela 25 – Resultados do tratamento do efluente têxtil com a Amostra 2 (inicial) e as nanopartículas.

Parâmetros	2,00 g/L Nanopartículas	1,50 g/L Amostra 2
pH efluente filtrado	6,93	6,80
pH inicial	7,25 ± 0,08	7,17 ± 0,03
pH final	9,05 ± 0,03	8,95 ± 0,01
pH após a centrifugação	9,01 ± 0,01	8,94 ± 0,02
pH tratado*	6,12	7,17
Material residual** (g)	0,1011 ± 0,0017	0,0708 ± 0,0024
Material residual (%)	101,07 ± 1,72	94,40 ± 3,14
Tempo no escuro (min)	60	60
Redução de cor no escuro (%)	79,43 ± 0,22	46,06 ± 0,20
Redução de cor no claro (%)	-0,52 ± 0,34	0,58 ± 0,89
Redução de cor total (%)	78,91 ± 0,32	46,63 ± 0,93
Redução de cor no azul (%)	96,32 ± 0,37	51,28 ± 1,10

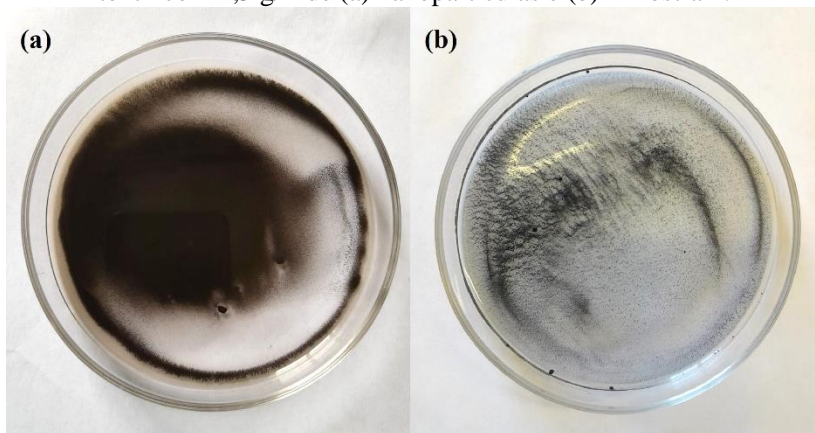
* Valor de pH medido após 48 h do experimento

** Material removido ao final do experimento

Fonte: Autora (2024).

Essas informações confirmam que a redução de cor está relacionada com o tamanho de partícula e com a área de superfície específica do catalisador. Partículas maiores dificultam os processos de interação/adsorção com os sólidos presentes no efluente e, como este é o principal mecanismo de ação, não conseguem promover resultados satisfatórios, fato comprovado pela baixa quantidade de material residual removida após o tratamento do efluente (Figura 38).

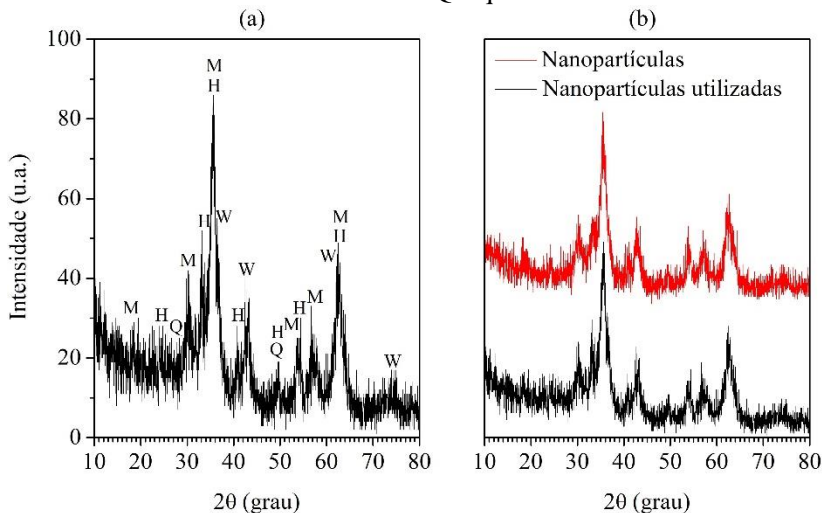
Figura 38 – Material sólido removido após o tratamento do efluente têxtil com 1,5 g/L de (a) nanopartículas e (b) Amostra 2.



Fonte: Autora (2024).

A Figura 39a mostra o difratograma de raios X das nanopartículas após o tratamento do efluente têxtil na concentração de 1,5 g/L. Ainda que a intensidade dos picos não sofra alteração em relação ao catalisador não utilizado (Figura 39b), nota-se uma maior presença de ruídos, principalmente para valores em 2θ abaixo de 30° , como resultado de uma possível amorfização ou da influência do material particulado que é removido junto com as nanopartículas no processo de centrifugação.

Figura 39 – Difratogramas de raios X das nanopartículas de carepa de laminação após o tratamento do efluente têxtil (a) e sua comparação com a amostra sem estar utilizada (b), onde W – wustita, M – magnetita, H – hematita e Q – quartzo.



Fonte: Autora (2024).

A Tabela 26 e a Figura 40 trazem os resultados e os espectros de absorção, respectivamente, do ensaio de reutilização das nanopartículas.

Tabela 26 – Resultados do ensaio de reutilização das nanopartículas no tratamento do efluente têxtil.

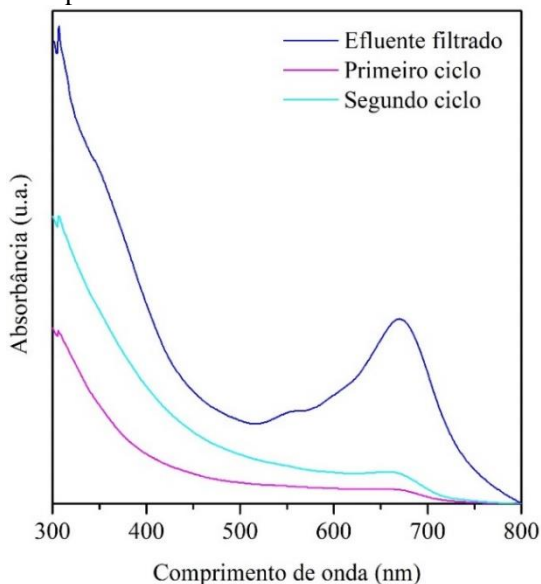
Parâmetros	Primeiro ciclo	Segundo ciclo
pH efluente filtrado	6,63	6,50
pH inicial	6,87 ± 0,01	6,87 ± 0,03
pH final	8,72 ± 0,03	8,74 ± 0,02
pH após a centrifugação	8,63 ± 0,00	8,65 ± 0,02
pH tratado*	6,91	6,85
Material residual** (g)	0,0813 ± 0,0043	0,0691 ± 0,0044
Material residual (%)	108,44 ± 5,78	84,97 ± 0,88
Redução de cor total (%)	76,58 ± 1,07	50,44 ± 5,33
Redução de cor no azul (%)	92,05 ± 0,76	82,32 ± 2,33

* Valor de pH medido após 48 h do experimento

** Material removido ao final do experimento

Fonte: Autora (2024).

Figura 40 – Espectros de absorção do ensaio de reutilização das nanopartículas no tratamento do efluente têxtil.



Fonte: Autora (2024).

O primeiro ciclo de tratamento alcançou valores semelhantes aos encontrados na execução do planejamento experimental, comprovando sua reprodutibilidade. Já a redução de cor no azul atingida na reutilização foi de $82,32 \pm 2,33\%$, pouco inferior ao primeiro ciclo. Porém, quando a redução de cor é avaliada pelo espectro total, o resultado ficou próximo ao conseguido somente com o efluente, $\sim 50\%$ e com um elevado desvio padrão.

Essa variação no segundo ciclo pode ter relação com a saturação da superfície das nanopartículas, que passam a não interagir com o material particulado e somente com o corante, ou também pela ressolubilização desses sólidos, provenientes do primeiro ciclo, o que explica a menor quantidade de material removida ao final do processo.

Os resultados permitem afirmar que o reaproveitamento das nanopartículas não é indicado, uma vez que há perda de eficiência na redução de cor para as condições testadas.

Para validar o tratamento com o material produzido por meio da moagem de alta energia, analisaram-se os efluentes bruto e tratados com as nanopartículas e pela empresa. Os dados estão expostos na Tabela 27 e os parâmetros estabelecidos pelas resoluções na Tabela 28.

Tabela 27 – Caracterização dos efluentes amostrados na indústria têxtil e do efluente tratado com as nanopartículas.

Ensaio	Efluente bruto	Efluente tratado pela empresa	Efluente tratado com as nanopartículas
Alumínio total (mg/L)	0,682	0,366	< 0,1
Carbono orgânico total (mg/L)	145,90	47,10	32,60
Chumbo total (mg/L)	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Demanda bioquímica de oxigênio (mg/L)	276,00	115,00	61,90
Demanda química de oxigênio (mg/L)	642,00	224,29	212,46
Ensaio de toxicidade aguda com <i>Daphnia magna</i> (FT)	4	4	2
Fenóis totais (mg/L)	0,064	0,181	< 0,054
Ferro solúvel (mg/L)	0,150	< 0,1	0,327
Fósforo total (mg/L)	1,429	0,115	0,072
Manganês total (mg/L)	0,346	0,862	0,462
Nitrogênio amoniacal (mg/L)	< 1	< 1	4,13
Óleos e graxas totais (mg/L)	38,40	< 10	< 10
Sólidos dissolvidos totais (mg/L)	1.314,00	1.555,00	1.392,50
Sólidos sedimentáveis (mg/L)	1,3	< 0,1	< 0,1
Sólidos suspensos totais (mg/L)	1.010,00	30,00	9,00
Sólidos totais (mg/L)	2.675,00	1.639,50	1.471,00
Sulfeto (mg/L)	6,500	0,282	0,070
Surfactantes (mg/L)	0,678	0,108	0,431
Turbidez (NTU)	281,10	14,73	13,30
Redução de cor total (%)	-	68,54%	80,84%
pH	7,12	6,84	6,77

Fonte: Autora (2024).

Tabela 28 – Parâmetros estabelecidos pelas resoluções do CONAMA e do CONSEMA.

Ensaio	CONAMA	CONSEMA
Chumbo total (mg/L)	0,5	-
Demanda bioquímica de oxigênio (mg/L)	Remoção mínima de 60%	60,0
Fenóis totais (mg/L)	0,5	0,2
Ferro solúvel (mg/L)	15,0	-
Fósforo total (mg/L)	-	4,0 ou remoção mínima de 75%
Manganês total (mg/L)	1,0	1,0
Nitrogênio amoniacal (mg/L)	20,0	-
Óleos e graxas totais (mg/L)	Óleos minerais: 20,0	30,0
	Óleos vegetais e gorduras animais: 50,0	
Sólidos sedimentáveis (mg/L)	Visualmente ausente	-
Sólidos suspensos totais (mg/L)	Remoção mínima de 20%	-
Sulfeto (mg/L)	1,0	1,0
Surfactantes (mg/L)	-	2,0
pH	5 a 9	6 a 9

Fonte: Baseado em CONAMA (2011) e CONSEMA (2021).

Comparando os resultados obtidos com as resoluções nº 431 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2011) e com a nº 181 do Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA, 2021), todos os parâmetros foram atendidos, exceto a demanda bioquímica de oxigênio, já que o limite estabelecido pela resolução estadual é de 60 mg/L. Porém, destaca-se que o valor atingido para o efluente tratado com o resíduo (61,90 mg/L) foi muito mais baixo que o da empresa (115,00 mg/L).

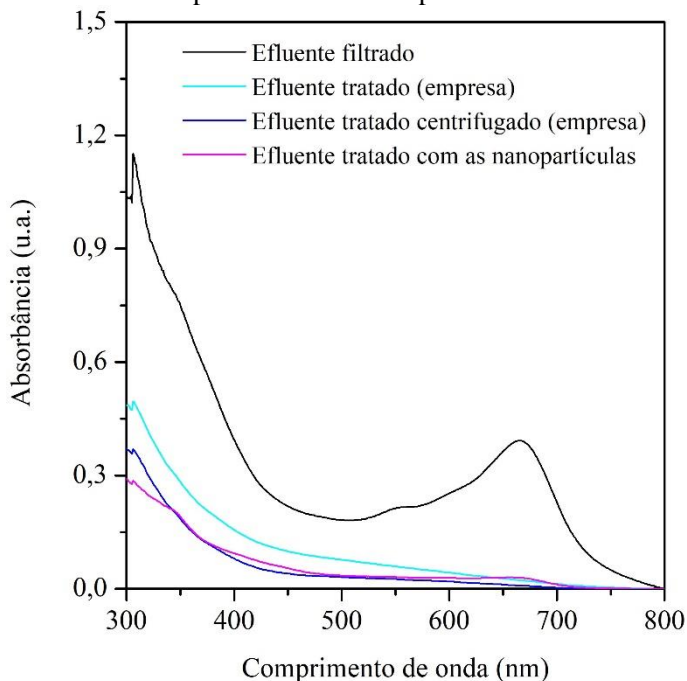
Em relação aos efluentes amostrados na empresa, o efluente submetido ao tratamento com as nanopartículas demonstrou valores inferiores de COT, DBO e DQO e superior de nitrogênio amoniacal, indicando a remoção ou degradação de matéria orgânica. Além disso, o tratamento com a carepa de laminação reduziu o fator de toxicidade no ensaio com *Daphnia magna*, o que não foi alcançado com o tratamento aplicado pela indústria de confecção.

Sendo o ferro o elemento principal da composição do resíduo, o aumento do seu teor no efluente tratado com as nanopartículas já era esperado, mas ficou abaixo do limite estabelecido na resolução nacional, que é de 15 mg/L (CONAMA, 2011). Já o manganês, embora não tenha aparecido na análise química das nanopartículas (Tabela 20), foi relatado na composição da Amostra 2, o que provocou um pequeno aumento no efluente tratado. Esse elemento também deve estar presente nos produtos utilizados pela empresa em seu tratamento.

Analisando os espectros de absorção expostos na Figura 41, é possível determinar que mesmo após o tratamento aplicado pela empresa, ainda se tem material particulado no efluente, pois há redução da área do espectro com a centrifugação, sendo a redução de cor total antes e após esse processo de 68,54% e 82,00%, respectivamente, e, quando avaliada em 664 nm, de 93,88% e 97,70%, respectivamente.

A redução de cor total e no azul do efluente tratado com as nanopartículas foi de 80,84% e 92,35%, respectivamente, valores próximos aos do efluente tratado pela empresa e centrifugado, validando a eficiência do processo proposto neste trabalho.

Figura 41 – Espectros de absorção dos efluentes filtrado e tratados pela empresa e com as nanopartículas.



Fonte: Autora (2024).

Avaliando o cenário nacional, a produção têxtil média foi de 2,1 milhões de toneladas em 2022 (ABIT, 2024) e de 31,9 milhões de toneladas de aço bruto em 2023 (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2024). Para cada quilo de produto têxtil confeccionado são necessários, em média, duzentos litros de água (Ambigadevi *et al.*, 2021) e 2% do aço é transformado em carepa (Jikar; Dhokey, 2021). Logo, considerando o teor ideal de fotocatalisador nanoparticulado de carepa de laminação de 1,5 g/L e o rendimento do processo para sua obtenção em torno de 51%, deduz-se que seria possível tratar aproximadamente 52% dos efluentes gerados anualmente nas indústrias têxteis.

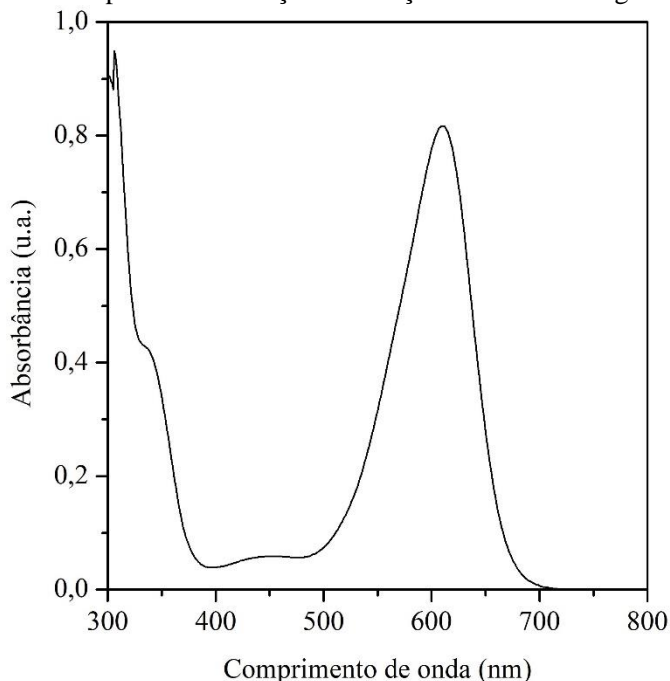
Frente ao que foi apresentado, as nanopartículas de carepa de laminação de aço produzidas por moagem de alta energia são materiais promissores para o tratamento de efluentes têxteis. Em escala industrial, sua separação pode ser realizada com o auxílio de um campo magnético ou de formas alternativas, como imobilização sobre um suporte de

sílica, alumina, materiais zeolíticos, polímeros, entre outros (Wang; Liu; Sun, 2012).

5.7 TRATAMENTO DA SOLUÇÃO DE CORANTE POR PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO

Como a presença de material particulado no efluente têxtil dificultou a aplicação do processo oxidativo avançado, optou-se por avaliar também a redução de cor de uma solução de corante índigo carmin empregando as nanopartículas de carepa de laminação de aço como catalisador, reproduzindo as mesmas condições do planejamento experimental (Tabela 7). A Figura 42 mostra que o máximo de absorção do corante localiza-se em 610 nm.

Figura 42 – Espectro de absorção da solução de corante índigo carmin.



Fonte: Autora (2024).

Segundo a Tabela 29, a máxima redução de cor total ($89,94 \pm 1,09\%$) e no azul ($98,78 \pm 0,49\%$) foi alcançada com o volume máximo de peróxido de hidrogênio e maior teor de nanopartículas –

1,50N-0,50PH. Porém, com 0,25 mL de H₂O₂, 1,50N-0,25PH, se atingiu valores próximos, ~87% e ~97%, respectivamente.

Tabela 29 – Redução de cor total e no azul obtidas no tratamento da solução de corante pelo processo oxidativo avançado.

Experimento	Redução de cor total (300-800 nm) (%)	Redução de cor no azul (610 nm) (%)
0,00N-0,00PH	1,28 ± 0,33	1,43 ± 0,35
0,00N-0,25PH	25,29 ± 0,76	28,44 ± 0,83
0,00N-0,50PH	34,89 ± 0,68	40,06 ± 0,74
0,75N-0,00PH	1,47 ± 1,13	2,85 ± 1,04
0,75N-0,25PH	73,66 ± 0,45	82,37 ± 0,32
0,75N-0,50PH	75,13 ± 0,80	86,57 ± 0,61
1,50N-0,00PH	0,77 ± 0,83	2,48 ± 0,69
1,50N-0,25PH	87,09 ± 0,51	96,85 ± 0,31
1,50N-0,50PH	89,94 ± 1,09	98,78 ± 0,49

Fonte: Autora (2024).

A massa de material sólido residual removida ao final do tratamento está descrita na Tabela 30. Em todos os pontos experimentais observa-se a perda de material, variando de 17,17% a 28,25%. Esse resultado era esperado, pois como as partículas são extremamente pequenas e com alta área de superfície específica, aderem às superfícies dos materiais. Por isso, avaliá-las em ciclos de reutilização torna-se complexo.

Analisando os valores de pH das suspensões (Tabela 30), observa-se a acidificação à medida que aumenta a quantidade de peróxido de hidrogênio utilizada, uma vez que se trata de um ácido fraco (Pędziwiatr *et al.*, 2018), e que o resíduo não provoca grandes mudanças. Além disso, os valores de pH não sofreram grandes variações no decorrer do processo oxidativo avançado, mantendo-se praticamente estáveis.

Tabela 30 – Valores de pH e massa residual obtidos no tratamento da solução de corante pelo processo oxidativo avançado.

Experimento	pH solução	pH inicial	pH final	pH após a centrifugação	Material residual* (g)	Material residual (%)
0,00N-0,00PH	6,43	6,66 ± 0,05	7,01 ± 0,07	7,03 ± 0,05	-	-
0,00N-0,25PH	6,43	5,99 ± 0,03	6,24 ± 0,04	6,23 ± 0,06	-	-
0,00N-0,50PH	6,29	5,25 ± 0,06	5,45 ± 0,06	5,41 ± 0,04	-	-
0,75N-0,00PH	6,37	6,81 ± 0,03	7,13 ± 0,04	6,97 ± 0,02	0,0279 ± 0,0001	74,31 ± 0,31
0,75N-0,25PH	6,35	6,23 ± 0,03	6,31 ± 0,01	6,19 ± 0,06	0,0289 ± 0,0003	77,16 ± 0,81
0,75N-0,50PH	6,39	5,95 ± 0,05	5,81 ± 0,10	5,69 ± 0,10	0,0279 ± 0,0010	74,49 ± 2,74
1,50N-0,00PH	6,48	6,97 ± 0,02	7,14 ± 0,03	6,96 ± 0,04	0,0601 ± 0,0011	80,13 ± 1,44
1,50N-0,25PH	6,39	6,38 ± 0,03	6,29 ± 0,07	6,29 ± 0,05	0,0581 ± 0,0025	77,51 ± 3,28
1,50N-0,50PH	6,43	5,75 ± 0,04	5,65 ± 0,04	5,54 ± 0,06	0,0610 ± 0,0011	81,33 ± 1,50

* Material removido ao final do experimento

Fonte: Autora (2024).

A Tabela 29 apresenta os valores médios de redução de cor total e no azul para cada ponto experimental do planejamento do tratamento da solução de corante. Os resultados utilizados nas análises estatísticas encontram-se nos apêndices C e D.

A Tabela 31 traz a análise de variância ANOVA para a redução de cor total da solução de corante. Nesse caso, todos os fatores e interações foram significativos para a variável resposta, com o valor de 0,99969 para o R^2 e 0,99956 para o R^2 ajustado.

Tabela 31 – Análise de variância ANOVA para a redução de cor total no tratamento da solução de corante.

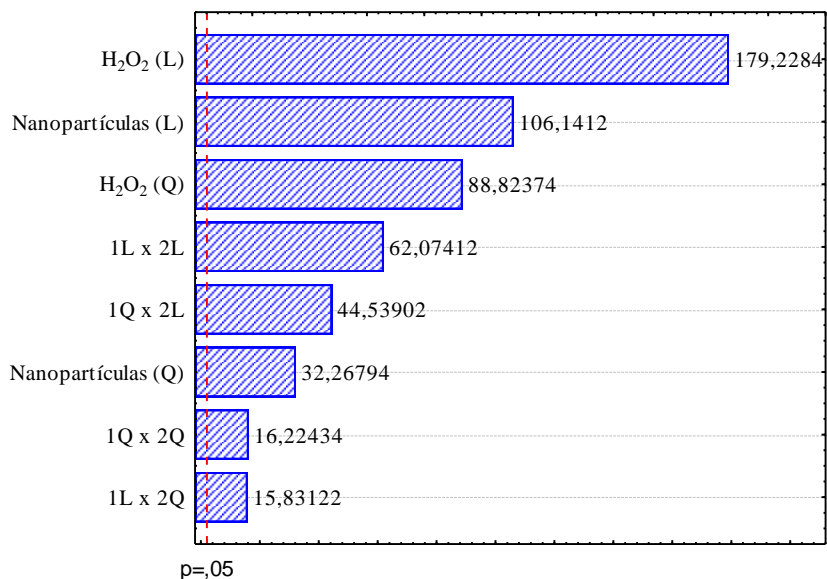
Fator	SS	df	MS	F	p
Volume de peróxido de hidrogênio (L)	19296,30	1	19296,30	32122,83	< 0,001
Volume de peróxido de hidrogênio (Q)	4739,35	1	4739,35	7889,66	< 0,001
Teor de nanopartículas (L)	6767,50	1	6767,50	11265,95	< 0,001
Teor de nanopartículas (Q)	625,46	1	625,46	1041,22	< 0,001
1L x 2L	2314,63	1	2314,63	3853,20	< 0,001
1L x 2Q	150,55	1	150,55	250,63	< 0,001
1Q x 2L	1191,63	1	1191,63	1983,72	< 0,001
1Q x 2Q	158,12	1	158,12	263,23	< 0,001
Erro	10,81	18	0,60		
Total SS	35254,36	26			
R^2	0,99969				
R^2 ajustado	0,99956				
α	0,05				
L = Linear					
Q = Quadrático					
1 = Volume de peróxido de hidrogênio					
2 = Teor de nanopartículas					

Fonte: Autora (2024).

Com os valores de $p < 0,001$, analisando o diagrama de Pareto da Figura 43, verifica-se que os fatores e as interações têm efeito positivo sobre a variável resposta e o volume de peróxido de hidrogênio (L) e

teor de nanopartículas (L) são os que têm maior influência sobre a redução de cor total.

Figura 43 – Diagrama de Pareto para a redução de cor total no tratamento da solução de corante.



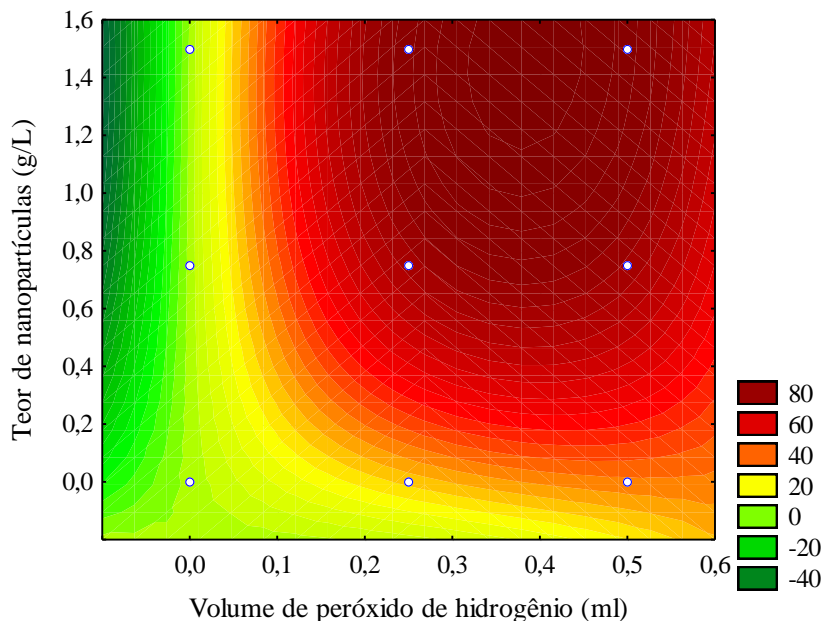
Estimativa do efeito padronizado (valor absoluto)

Fonte: Autora (2024).

Observando a curva de contorno da Figura 44, identifica-se que os maiores percentuais de redução de cor total são atingidos com a máxima quantidade de nanopartículas e que somente o peróxido de hidrogênio é capaz de reduzir uma parcela da cor da solução.

Ao zerar o volume de H₂O₂, não há variação na taxa de descoloração com o aumento da quantidade de catalisador, indicando que as nanopartículas de carepa de laminação de aço não são um material adsorvente e que apenas elas não têm efeito sobre o resultado. Essa característica também foi observada por Ravelo-Nieto *et al.* (2023) ao utilizarem nanopartículas de óxido de ferro suportadas em fibras naturais como catalisadores na remoção de cor do corante índigo carmin em processo Fenton. Na ausência de peróxido de hidrogênio, a quantidade de bionanocompósito não influenciou no resultado, tornando-se significativa somente com a adição do oxidante.

Figura 44 – Curva de contorno para a redução de cor total no tratamento da solução de corante.



Fonte: Autora (2024).

Já com adição de H_2O_2 , a redução de cor aumenta com a quantidade de resíduo, mas não demonstra grandes diferenças ao se fixar o teor de catalisador. Porém, como se visualiza na Figura 45, ao inserir 1,5 g/L de nanopartículas, a taxa de descoloração é mais acentuada com 0,50 ml de peróxido de hidrogênio.

No processo oxidativo avançado do tipo Fenton ocorrem dois tipos de reações, exemplificados nas Equações 1 e 2 (Li *et al.*, 2021a), e sua eficiência está relacionada com a concentração de Fe^{2+} e H_2O_2 (Chen *et al.*, 2021). Como grande parte do ferro presente nas nanopartículas está na forma de íons férricos, pela oxidação da carepa de laminação durante a moagem de alta energia, maiores quantidades de peróxido de hidrogênio permitem que a redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} (Equação 2) ocorra mais rapidamente e, conseqüentemente, a geração dos radicais hidroxila para a decomposição dos compostos orgânicos (Equação 1).

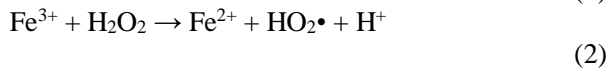
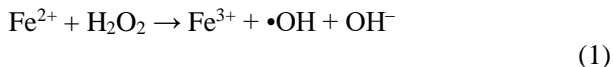
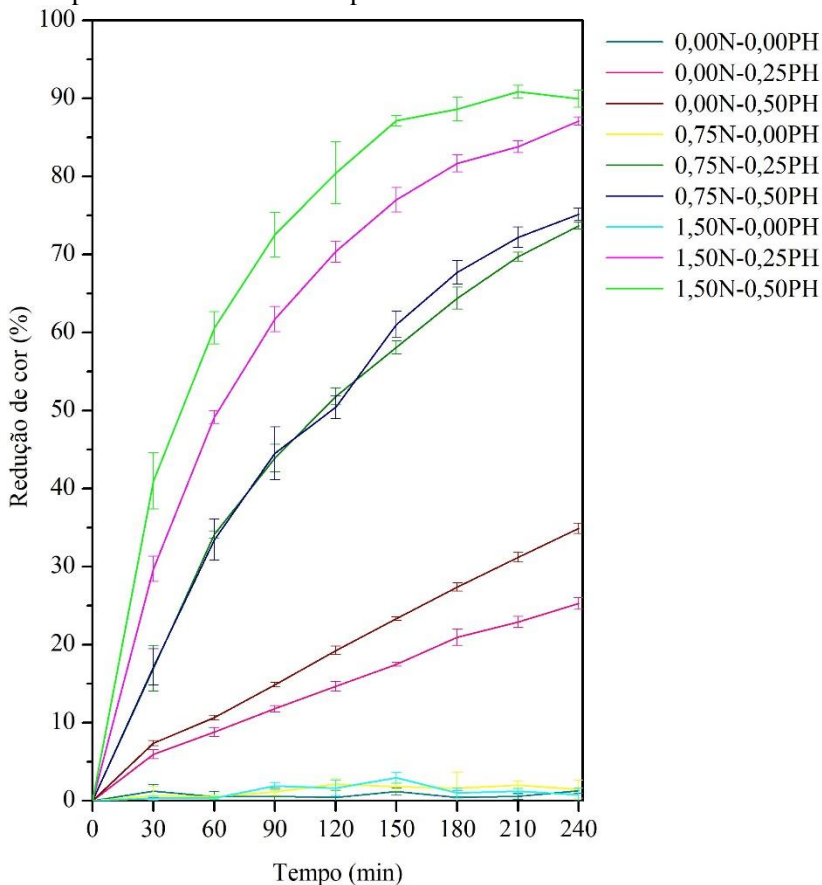


Figura 45 – Redução de cor total da solução de corante em função do tempo avaliada entre os comprimentos de onda de 300 nm e 800 nm.



Fonte: Autora (2024).

A partir do que foi exposto, é possível afirmar que as nanopartículas produzidas a partir da moagem de alta energia do resíduo carepa de laminação de aço podem ser empregadas em processos Fenton. Como nos experimentos conduzidos com o peróxido de

hidrogênio não ocorreu a estabilização do percentual de redução de cor (Figura 45), todos os pontos experimentais seguiram sem a presença de radiação.

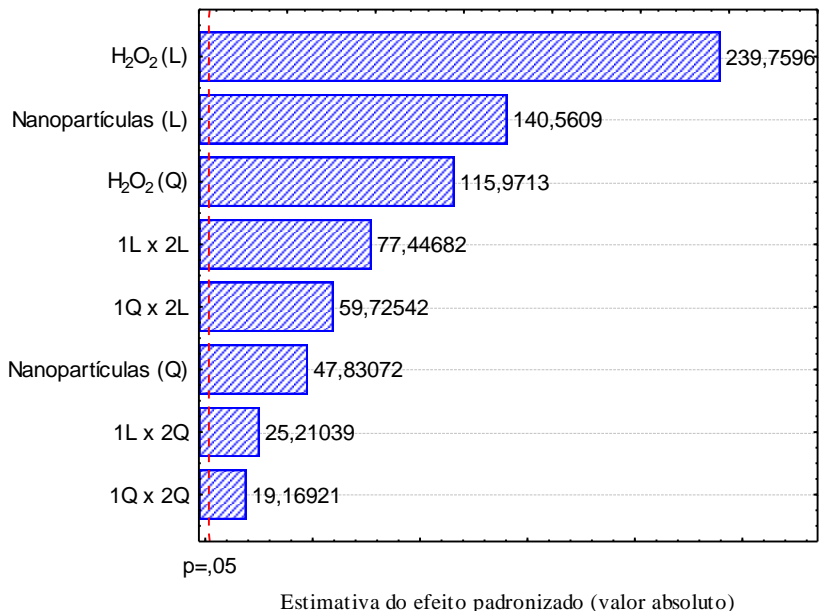
A Tabela 32 apresenta a análise de variância ANOVA para a redução de cor no azul da solução de corante. Todos os fatores e interações foram significativos para a variável resposta ($p < 0,001$), principalmente o volume de peróxido de hidrogênio (L) e o teor de nanopartículas (L), segundo o diagrama de Pareto da Figura 46.

Tabela 32 – Análise de variância ANOVA para a redução de cor no azul no tratamento da solução de corante.

Fator	SS	df	MS	F	p
Volume de peróxido de hidrogênio (L)	23903,18	1	23903,18	57484,65	< 0,001
Volume de peróxido de hidrogênio (Q)	5592,49	1	5592,49	13449,34	< 0,001
Teor de nanopartículas (L)	8215,48	1	8215,48	19757,38	< 0,001
Teor de nanopartículas (Q)	951,30	1	951,30	2287,78	< 0,001
1L x 2L	2494,08	1	2494,08	5998,01	< 0,001
1L x 2Q	264,28	1	264,28	635,56	< 0,001
1Q x 2L	1483,28	1	1483,28	3567,13	< 0,001
1Q x 2Q	152,80	1	152,80	367,46	< 0,001
Erro	7,48	18	0,42		
Total SS	43064,37	26			
R ²	0,99983				
R ² ajustado	0,99975				
α	0,05				
L = Linear					
Q = Quadrático					
1 = Volume de peróxido de hidrogênio					
2 = Teor de nanopartículas					

Fonte: Autora (2024).

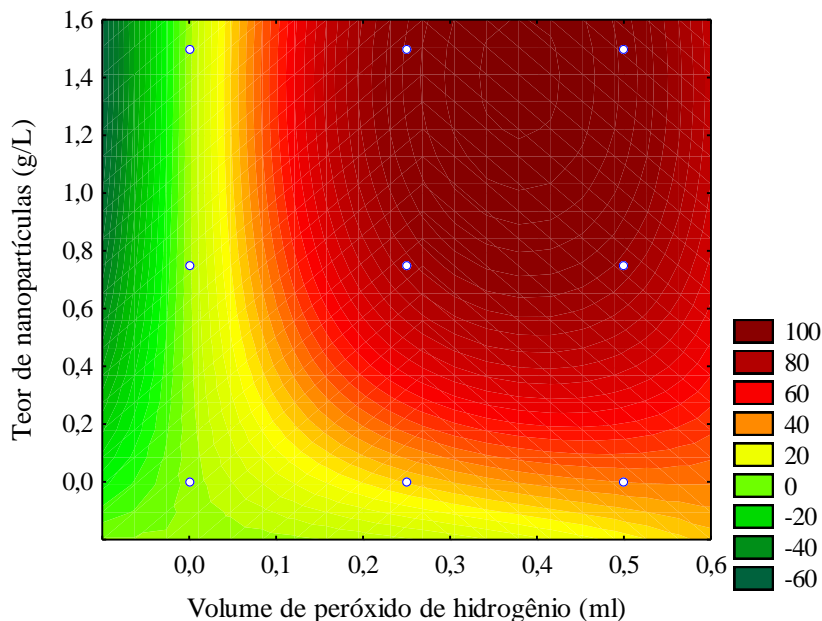
Figura 46 – Diagrama de Pareto para a redução de cor no azul no tratamento da solução de corante.



Fonte: Autora (2024).

Assim como para a redução de cor total, a curva de contorno da Figura 47 indica que o tratamento é mais eficiente com maiores teores de nanopartículas e com uma quantidade mínima de peróxido de hidrogênio. Além disso, mostra que somente o H₂O₂ é capaz de reduzir uma parcela da cor da solução.

Figura 47 – Curva de contorno para a redução de cor no azul no tratamento da solução de corante.

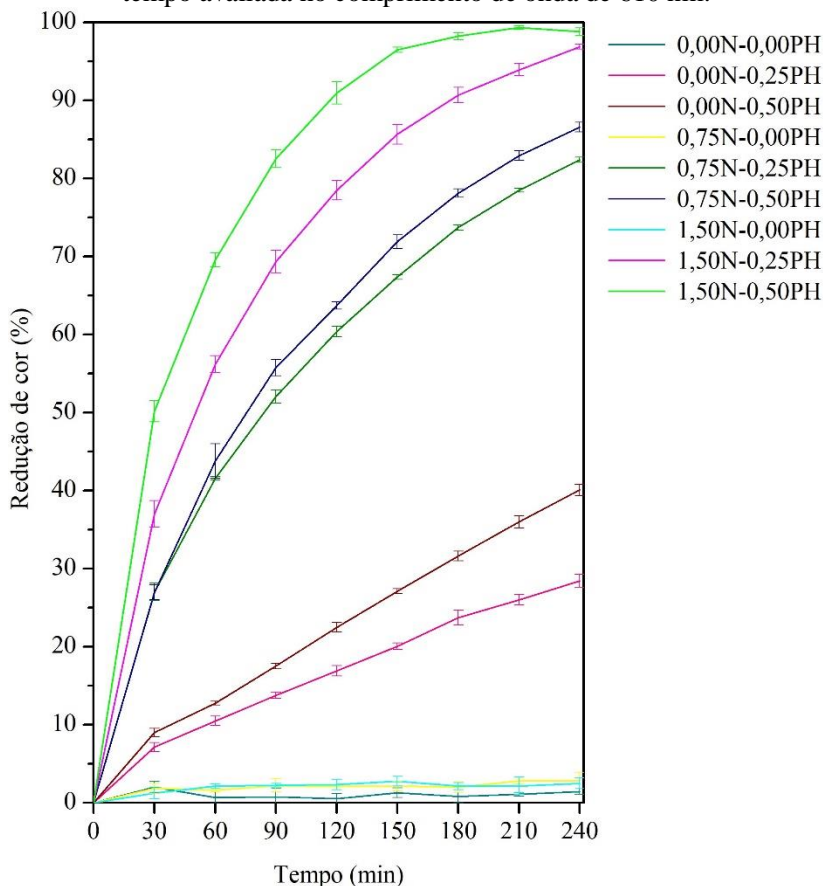


Fonte: Autora (2024).

Essa característica fica mais clara ao acompanhar a redução de cor ao longo do tempo na Figura 48. Apesar de atingirem resultados próximos, nos experimentos com 1,5 g/L de nanopartículas e 0,25 ml e 0,50 ml de H₂O₂, a taxa de descoloração é um pouco mais acentuada com o maior volume de peróxido de hidrogênio, alcançando o resultado final próximo a 180 min de processo.

Sendo assim, para a redução de cor da solução de corante, considerou-se ideal a condição de tratamento com 1,5 g/L de resíduo e 0,25 mL de peróxido de hidrogênio, que também foi testada com as partículas de dimensões micrométricas (Amostra 2). Embora a velocidade de reação desse ponto experimental seja um pouco menor em relação àquele com o volume de 0,50 ml de H₂O₂, a quantidade de peróxido de hidrogênio é reduzida pela metade. Além disso, sabe-se que somente o H₂O₂ é capaz de remover parte da cor da solução.

Figura 48 – Redução de cor no azul da solução de corante em função do tempo avaliada no comprimento de onda de 610 nm.



Fonte: Autora (2024).

A Tabela 33 mostra os resultados do processo do tipo Fenton aplicado à solução de corante e com a Amostra 2 como catalisador. A redução de cor alcançada foi de $26,75 \pm 0,90\%$ e $29,91 \pm 1,19\%$, quando avaliada a área total do espectro e o comprimento de onda de 610 nm (azul), respectivamente. Esses valores são muito mais baixos que os resultados atingidos com as nanopartículas, ficando próximos aos obtidos somente com 0,25 ml de H_2O_2 (Tabela 29), indicando que o processo Fenton não ocorre com as partículas maiores ou que ele é extremamente lento, necessitando de mudanças durante o tratamento,

como redução do pH da solução (Bopda *et al.*, 2022) e a presença de radiação (Hansson *et al.*, 2012; Minella *et al.*, 2014).

Tabela 33 – Resultados do tratamento da solução de corante com a Amostra 2 (inicial).

Parâmetros	1,50 g/L (Amostra 2) – 0,25 ml de peróxido de hidrogênio
pH solução	6,33
pH inicial	5,97 ± 0,04
pH final	6,42 ± 0,04
pH após a centrifugação	6,36 ± 0,02
Material residual* (g)	0,0600 ± 0,0014
Material residual (%)	79,96 ± 1,81
Redução de cor total (%)	26,75 ± 0,90
Redução de cor no azul (%)	29,91 ± 1,19

* Material removido ao final do experimento

Fonte: Autora (2024).

Ravelo-Nieto *et al.* (2023) também obtiveram resultados promissores de remoção de cor do corante índigo carmin ao avaliarem bionanocompósitos como catalisadores em processo Fenton. Para isso, sintetizaram nanopartículas de magnetita (30-100 nm) que foram depositadas em superfícies de fibras naturais de celulose com diâmetro variando entre 150 µm e 250 µm.

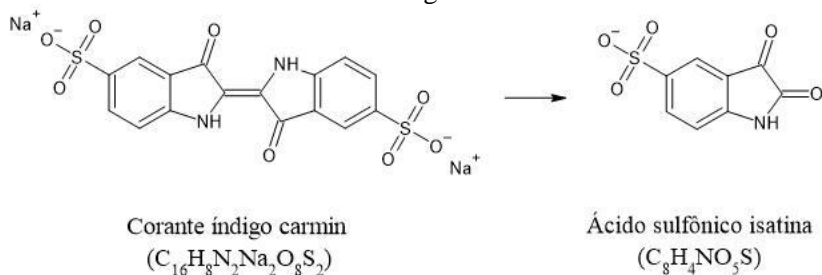
Primeiramente, os autores verificaram a influência dos valores de pH na remoção de cor em $\lambda = 610$ nm, que variaram de 2 a 9 e foram ajustados com H₂SO₄ (0,01 M) e NaOH (0,01 M). Para os ensaios, conduzidos por 10 min e sob agitação, 0,2 g de bionanocompósitos foram inseridos em 20 ml de solução de corante (20 mg/L) com 10 µl de peróxido de hidrogênio (4,7 mM). Em suspensões com pH superior a 5, a redução de cor foi de apenas 30%, pois o H₂O₂ decompõe-se em oxigênio e água, afetando a formação do radical hidroxila. O processo apresenta eficiência acima de 90% em pH mais baixo, devido à geração de •OH, importante para as reações Fenton. Porém, valores inferiores a 2 favorecem a lixiviação do ferro e afetam o desempenho do catalisador. Com base nisso, o pH 3 foi considerado ideal (Ravelo-Nieto *et al.*, 2023).

A partir desse parâmetro, testaram a variação dos teores de peróxido de hidrogênio (0-4,7 mM) e de bionanocompósitos (0,1 g e 0,2 g) em uma solução de corante índigo carmin (20 ml) com concentração de 20 mg/L e pH 3. A remoção de cor foi superior a 90%

ao se trabalhar com maiores quantidades de catalisador (0,2 g) e de H_2O_2 (4,7 mM) pelo aumento de superfícies ativas e da formação de $\bullet\text{OH}$, respectivamente (Ravelo-Nieto *et al.*, 2023).

Segundo trabalhos presentes na literatura que avaliaram a remoção de cor do corante índigo carmin por diferentes processos oxidativos avançados, a reação se inicia com a sua oxidação para produzir espécies de baixo peso molecular, ocorrendo a clivagem homolítica na ligação C=C, resultando em ácido sulfônico isatina ($\text{C}_8\text{H}_4\text{NO}_5\text{S}$) (Crema *et al.*, 2020; Ravelo-Nieto *et al.*, 2023), conforme a Figura 49.

Figura 49 – Representação do processo inicial de remoção de cor do corante índigo carmin.



Fonte: Autora (2024).

6 CONCLUSÃO

A carepa de laminação de aço estudada neste trabalho é composta, majoritariamente, pelos óxidos de ferro, que totalizam ~94% de sua composição química, estando presentes na forma de wustita, magnetita e hematita.

Após a cominuição a seco, as partículas do resíduo alcançaram um diâmetro médio de 6,26 μm , área de superfície específica de 1,3 m^2/g e volume total de poros de $4,161 \times 10^{-3} \text{cm}^3/\text{g}$.

Na moagem de alta energia a úmido, a cristalinidade das fases que compõem a carepa de laminação de aço foi reduzida, principalmente ao se trabalhar com a velocidade de rotação do moinho de 3.500 rpm.

As partículas nanométricas foram alcançadas com 13 horas de moagem de alta energia a 2.500 rpm, atingindo 50,4 m^2/g de área de superfície específica e $2,474 \times 10^{-1} \text{cm}^3/\text{g}$ de volume total de poros.

Durante as etapas de cominuição, os difratogramas de raios X apontaram a oxidação do material (wustita) para fases mais estáveis, como a hematita e magnetita. Esse resultado foi confirmado também por espectroscopia Mössbauer.

Com as nanopartículas avaliadas como fotocatalisadores em processos oxidativos avançados para o tratamento de efluente têxtil real, a maior redução de cor total ($78,63 \pm 0,48\%$) e no azul ($91,27 \pm 0,68\%$) foi atingida somente com 1,5 g/L de nanopartículas, que reduziu também a DBO, DQO e COT com mais eficiência que o tratamento aplicado na empresa de confecção de jeans.

A complexidade do efluente dificulta os processos oxidativos e, no tratamento com a carepa de laminação de aço em escala nanométrica, o principal mecanismo identificado de descoloração foi a interação entre as nanopartículas e o material particulado presente em grande quantidade na água residual amostrada. Essa interação é facilitada pelo tamanho extremamente pequeno do catalisador e sua elevada área de superfície específica. Essa hipótese foi validada ao se testar a amostra de carepa em tamanho micrométrico, que não gerou resultados satisfatórios, e também na tentativa de reaproveitamento do fotocatalisador, que perdeu eficiência no segundo ciclo em que foi utilizado em função da saturação de sua superfície.

Nos ensaios conduzidos com a solução de corante índigo carmin, comum na indústria têxtil, as nanopartículas não foram capazes de remover a cor da solução, demonstrando que não são um material adsorvente. Já na presença de peróxido de hidrogênio, atingiram valores de descoloração superiores a 90% na análise da região entre 300 nm e

800 nm do espectro de absorção, sendo eficientes em processos oxidativos avançados do tipo Fenton.

Pensando em futuras aplicações, principalmente em escala industrial, os bons resultados de fotocatalisadores e catalisadores na redução de cor de soluções de corantes não são suficientes para garantir a eficiência quando aplicados no tratamento de efluentes reais, pois as águas residuais possuem características completamente distintas, com a presença de outros compostos.

Por sua importância tecnológica e científica, é crescente o interesse por materiais nanométricos à base de ferro. Quando a fonte desses materiais é um resíduo, torna o processo mais sustentável, principalmente para a utilização em grande escala, onde o custo operacional deve ser baixo.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugerem-se como temas de pesquisa para outros trabalhos:

- Estudar diferentes dispersantes no processo de moagem de alta energia da carepa de laminação de aço;
- Analisar a eficiência das nanopartículas no tratamento de outros tipos de efluentes;
- Buscar alternativas para recuperar o corante associado às partículas do resíduo;
- Avaliar as nanopartículas em outras aplicações.

REFERÊNCIAS

- ABBAS, Shahbaz; CHIANG HSIEH, Lin Han; TECHATO, Kuaanan; TAWEEKUN, Juntakan. Sustainable production using a resource–energy–water nexus for the Pakistani textile industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 271, p. 122633, 2020.
- ABDUL RAHIM ARIFIN, Azdiya Suhada; ISMAIL, Ismayadi; ABDULLAH, Abdul Halim; SHAFIEE, Farah Nabilah; NAZLAN, Rodziah; IBRAHIM, Idza Riati. Iron Oxide Nanoparticles Derived from Mill Scale Waste as Potential Scavenging Agent in Dye Wastewater Treatment for Batik Industry. **Solid State Phenomena**, v. 268, p. 393–398, 2017.
- ABIT. **Dados gerais do setor**. Disponível em: <<http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em: 26 fev. 2024.
- AHMAD NAZRI, Nur Asyikin; AZIS, Raba’ah Syahidah; MUSTAFFA, Muhammad Syazwan; SHAARI, Abdul Halim; ISMAIL, Ismayadi; CHE MAN, Hasfalina; MOHD SAIDEN, Norlailly; ABDULLAH, Nor Hapishah. Magnetite Nanoparticles (MNPs) Used as Cadmium Metal Removal from the Aqueous Solution from Mill Scales Waste Sources. **Sains Malaysiana**, v. 49, n. 4, p. 847–858, 2020.
- AL-AMSHAWEE, S K; YUNUS, M Y; AZODDEIN, A A. A Review on Aerobic Biological Processes for Palm Oil Mill Effluent: Possible Approaches. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 736, n. 2, p. 022035, 2020.
- AL-AMSHAWEE, Sajjad Khudhur Abbas; YUNUS, Mohd Yusri Bin Mohd; LYNAM, Joan G. Non-catalytic ozonation of palm oil mill effluent (POME). **Chemical Engineering Research and Design**, v. 167, p. 169–182, 2021.
- ALI, Attarad; GUL, Ayesha; AMBREEN, Sidra; PHULL, Abdur Rehman; ZIA, Muhammad. Effective photocatalysis of direct dyes under sunlight by silver, iron, and zinc nanoparticles doped on cotton. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 5, p. 5915–5919, 2018.
- ALSALKA, Yamen; GRANONE, Luis I.; RAMADAN, Wegdan;

HAKKI, Amer; DILLERT, Ralf; BAHNEMANN, Detlef W. Iron-based photocatalytic and photoelectrocatalytic nano-structures: Facts, perspectives, and expectations. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 244, p. 1065–1095, 2019.

ÁLVAREZ, Maria-Dolores; BUSCIO, Valentina; LÓPEZ-GRIMAU, Víctor; GUTIÉRREZ-BOUZÁN, Carmen. LCA study of a new electrochemical and ultraviolet (EC-UV) combined system to decolourise and reuse textile saline effluents: Environmental evaluation and proposal to improve the production process. **Chemical Engineering Journal**, v. 392, p. 123696, 2020.

AMBIGADEVI, J.; SENTHIL KUMAR, P.; VO, Dai-Viet N.; HARI HARAN, S.; SRINIVASA RAGHAVAN, T.N. Recent developments in photocatalytic remediation of textile effluent using semiconductor based nanostructured catalyst: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, p. 104881, 2021.

AMOR, Carlos; FERNANDES, José R.; LUCAS, Marco S.; PERES, José A. Hydroxyl and sulfate radical advanced oxidation processes: Application to an agro-industrial wastewater. **Environmental Technology & Innovation**, v. 21, p. 101183, 2021.

ARCELORMITTAL. **Guia do aço**, 2019.

ARGURIO, Pietro; FONTANANOVA, Enrica; MOLINARI, Raffaele; DRIOLI, Enrico. Photocatalytic Membranes in Photocatalytic Membrane Reactors. **Processes**, v. 6, n. 9, p. 162, 2018.

ASTM A36/A36M. **Standard Specification for Carbon Structural Steel**. West Conshohocken, 2019.

BEHERA, Meerambika; NAYAK, Jayato; BANERJEE, Shirsendu; CHAKRABORTTY, Sankha; TRIPATHY, Suraj K. A review on the treatment of textile industry waste effluents towards the development of efficient mitigation strategy: An integrated system design approach. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105277, 2021.

BHAT, Akash P.; GOGATE, Parag R. Degradation of nitrogen-containing hazardous compounds using advanced oxidation processes:

A review on aliphatic and aromatic amines, dyes, and pesticides.

Journal of Hazardous Materials, v. 403, p. 123657, 2021.

BOLADE, Oladotun P.; WILLIAMS, Akan B.; BENSON, Nsikak U. Green synthesis of iron-based nanomaterials for environmental remediation: A review. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 13, p. 100279, 2020.

BOPDA, Aurelien; MAFO, Sandrale Grace Mokue; NDONGMO, Josiane Nguimatsia; KENDA, Georges Teikam; FOTSOP, Cyrille Ghislain; KUETE, Idris-Hermann Tiotso; NGAKOU, Christian Sadeu; TCHUIFON, Donald Raoul Tchuifon; TAMO, Arnaud Kamdem; NCHE, George Ndifor-Angwafor; ANAGHO, Solomon Gabche. Ferromagnetic Biochar Prepared from Hydrothermally Modified Calcined Mango Seeds for Fenton-like Degradation of Indigo Carmine. **C**, v. 8, n. 4, p. 81, 2022.

BRESSANI-RIBEIRO, T.; ALMEIDA, P. G. S.; VOLCKE, E. I. P.; CHERNICHARO, C. A. L. Trickling filters following anaerobic sewage treatment: state of the art and perspectives. **Environmental Science: Water Research & Technology**, v. 4, n. 11, p. 1721–1738, 2018.

CACUA, Karen; ORDOÑEZ, Fredy; ZAPATA, Camilo; HERRERA, Bernardo; PABÓN, Elizabeth; BUITRAGO-SIERRA, Robison. Surfactant concentration and pH effects on the zeta potential values of alumina nanofluids to inspect stability. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 583, p. 123960, 2019.

CAI, Hualing; LIANG, Jieying; NING, Xun-an; LAI, Xiaojun; LI, Yang. Algal toxicity induced by effluents from textile-dyeing wastewater treatment plants. **Journal of Environmental Sciences**, v. 91, p. 199–208, 2020.

CALLISTER, William D. Jr.; RETHWISCH, David G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 845 p.

CARVALHO, Pedro Sérgio Landim De; MESQUITA, Pedro Paulo Dias; ARAÚJO, Elizio Damião Gonçalves De. Sustentabilidade da siderurgia brasileira: eficiência energética, emissões e competitividade. **BNDES SETORIAL**, v. 41, p. 181–236, 2015.

CERETTA, María Belén; VIEIRA, Yasmin; WOLSKI, Erika A.; FOLETTO, Edson L.; SILVESTRI, Siara. Biological degradation coupled to photocatalysis by ZnO/polypyrrole composite for the treatment of real textile wastewater. **Journal of Water Process Engineering**, v. 35, p. 101230, 2020.

CHAIM, Marcos Souza. **Guia técnico ambiental da indústria têxtil**. Belo Horizonte: 2014.

CHANG, Jingjie; WANG, Hui; ZHANG, Jia; XUE, Qiang; CHEN, Honghan. New insight into adsorption and reduction of hexavalent chromium by magnetite: Multi-step reaction mechanism and kinetic model developing. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 611, p. 125784, 2021.

CHAUHAN, Rohit; DINESH, G. Kumaravel; ALAWA, Bablu; CHAKMA, Sankar. A critical analysis of sono-hybrid advanced oxidation process of ferrioxalate system for degradation of recalcitrant pollutants. **Chemosphere**, v. 277, p. 130324, 2021.

CHELGANI, S. Chehreh; PARIAN, M.; PARAPARI, P. Semsari; GHORBANI, Y.; ROSENKRANZ, J. A comparative study on the effects of dry and wet grinding on mineral flotation separation—a review. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 5, p. 5004–5011, 2019.

CHEN, Jiabin; ZHOU, Xuefei; ZHU, Yumin; ZHANG, Yalei; HUANG, Ching-Hua. Synergistic activation of peroxydisulfate with magnetite and copper ion at neutral condition. **Water Research**, v. 186, p. 116371, 2020a.

CHEN, Xingying; ZENG, Yanyang; CHEN, Zehua; WANG, Shuo; XIN, Chengzhou; WANG, Lixia; SHI, Changliang; LU, Liang; ZHANG, Chuanxiang. Synthesis and Electrochemical Property of FeOOH/Graphene Oxide Composites. **Frontiers in Chemistry**, v. 8, p 1–8, 2020b.

CHEN, Yi-di; DUAN, Xiaoguang; ZHOU, Xu; WANG, Rupeng; WANG, Shaobin; REN, Nan-qi; HO, Shih-Hsin. Advanced oxidation processes for water disinfection: Features, mechanisms and prospects. **Chemical Engineering Journal**, v. 409, p. 128207, 2021.

CHHUON, Rachana; SHAHID, Muhammad Kashif; KIM, Seonghong; CHOI, Younggyun. Mill scale as a ballasted flocculant for enhancing the settleability of activated sludge. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104237, 2020.

CONAMA. **Resolução Nº 430/2011**, 2011.

CONSEMA. **Resolução Nº 181/2021**, 2021.

COSTA, Tamires C.; SOARES, Petrick A.; CAMPOS, Carlos E.M.; SOUZA, Antonio A.U.; ĐOLIĆ, Maja B.; VILAR, Vítor J.P.; SOUZA, Selene M.A. Guelli U. Industrial steel waste as an iron source to promote heterogeneous and homogeneous oxidation/reduction reactions. **Journal of Cleaner Production**, v. 211, p. 804–817, 2019.

CREMA, Anna Paula Safenraider; PIAZZA BORGES, Lucas Diamantaras; MICKE, Gustavo Amadeu; DEBACHER, Nito Angelo. Degradation of indigo carmine in water induced by non-thermal plasma, ozone and hydrogen peroxide: A comparative study and by-product identification. **Chemosphere**, v. 244, p. 125502, 2020.

DA SILVA, Alisson Henrique Marques; 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, 2016.

DAI, Chunhui; LIU, Bin. Conjugated polymers for visible-light-driven photocatalysis. **Energy & Environmental Science**, v. 13, n. 1, p. 24–52, 2020.

DAS, Subrata. **Role of Textile Effluent Treatment Plants (ETP) to Control Environmental Pollution**. Disponível em: <<https://www.textileschool.com/5335/role-of-textile-effluent-treatment-plants-etp-to-control-environmental-pollution/1/>>. Acesso em: 29 mar. 2024.

DE CARVALHO, J.F.; DE MEDEIROS, S.N.; MORALES, M.A.; DANTAS, A.L.; CARRIÇO, A.S. Synthesis of magnetite nanoparticles by high energy ball milling. **Applied Surface Science**, v. 275, p. 84–87, 2013.

DEMIR-DUZ, H.; AKTÜRK, A.S.; AYYILDIZ, O.; ÁLVAREZ, M.G.; CONTRERAS, S. Reuse and recycle solutions in refineries by ozone-based advanced oxidation processes: A statistical approach. **Journal of Environmental Management**, v. 263, p. 110346, 2020.

DIAS, Marcos de Carvalho. INOVAÇÃO, APRENDIZAGEM E COOPERAÇÃO NA CADEIA DE SUPRIMENTO TÊXTIL DA REGIÃO DE AMERICANA/SP. **Gestão & Regionalidade**, v. 34, n. 100, p. 127–144, 2018.

DRZYMAŁA, Elżbieta; GRUZEL, Grzegorz; PAJOR-ŚWIERZY, Anna; DEPCIUCH, Joanna; SOCHA, Robert; KOWAL, Andrzej; WARSZYŃSKI, Piotr; PARLINSKA-WOJTAN, Magdalena. Design and assembly of ternary Pt/Re/SnO₂ NPs by controlling the zeta potential of individual Pt, Re, and SnO₂ NPs. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 20, n. 5, p. 144, 2018.

DUTTA, Arun Kumar; GHORAI, Uttam Kumar; CHATTOPADHYAY, Kalyan Kumar; BANERJEE, Diptonil. Removal of textile dyes by carbon nanotubes: A comparison between adsorption and UV assisted photocatalysis. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 99, p. 6–15, 2018.

EISSA, Doaa; HEGAB, Rehab H.; ABOU-SHADY, Ahmed; KOTP, Yousra H. Green synthesis of ZnO, MgO and SiO₂ nanoparticles and its effect on irrigation water, soil properties, and Origanum majorana productivity. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 5780, 2022.

EL-SHATER, R.; FAKHRY, F.; MEAZ, T.; AMER, M.A.; MATSUDA, A. Structural and optical properties of chromium-doped hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles. **Optik**, v. 231, p. 166372, 2021.

ESSIFI, Kamal; NOR, Mohammed; BERRAAOUAN, Doha; AKICHOUH, El Houssien; EL BACHIRI, Ali; CHALLIOUI, Allal; TAHANI, Abdesselam. Identification and quantification of the adsorption mechanisms of the cationic surfactant the cetylpyridinium chloride on Moroccan Na-montmorillonite. **Moroccan Journal of Chemistry**, v. 9, n. 1, p. 142–155, 2021.

FAN, Junyu; ZHAO, Zhiwei; DING, Zhaoxia; LIU, Jie. Synthesis of different crystallographic FeOOH catalysts for peroxymonosulfate

activation towards organic matter degradation. **RSC Advances**, v. 8, n. 13, p. 7269–7279, 2018.

FARVADI, F.; TAMADDOM, A. M.; ABOLMAALI, S. S.; SOBHANI, Z.; YOUSEFI, G. H. Micellar stabilized single-walled carbon nanotubes for a pH-sensitive delivery of doxorubicin. **Research in Pharmaceutical Sciences**, v. 9, n. 1, p. 1–10, 2014.

FCEM FEBRATEX GROUP. **Indústria têxtil catarinense: entenda a importância desse polo**. Disponível em: <<https://fcm.com.br/noticias/industria-textil-catarinense-entenda-a-importancia-desse-polo/>>. Acesso em: 16 mar. 2024.

FRAGA, Anderson de Oliveira; MARTINS, Tarso de Souza; BIASI, Cesar Radalle; DICK, Luís Frederico Pinheiro. CARACTERIZAÇÃO E PROCESSAMENTO DE CAREPAS DE DECAPAGEM MECÂNICA DE AÇOS CARBONO PARA APROVEITAMENTO COMO PIGMENTOS EM TINTAS. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, v. 11, n. 3, p. 210–215, 2014.

GAO, Peng; YANG, Yuning; YIN, Ze; KANG, Fengxin; FAN, Waner; SHENG, Jiayi; FENG, Li; LIU, Yongze; DU, Ziwen; ZHANG, Liqu. A critical review on bismuth oxyhalide based photocatalysis for pharmaceutical active compounds degradation: Modifications, reactive sites, and challenges. **Journal of Hazardous Materials**, v. 412, p. 125186, 2021.

GARCIA, Vanessa S.G.; ROSA, Jorge M.; BORRELY, Sueli I. Toxicity and color reduction of a textile effluent containing reactive red 239 dye by electron beam irradiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 172, p. 108765, 2020.

GEHRINGER, Sabrina; FLACHBERGER, Helmut. Analysis of the Triboelectrostatic Charging Behaviour of a Synthetic Sulfidic Copper Ore. **BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte**, v. 166, n. 8, p. 390–396, 2021.

GHALY, AE; ANANTHASHANKAR, R; ALHATTAB, M; RAMAKRISHNAN, VV. Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. **Journal of Chemical Engineering & Process Technology**, v. 5, n. 1, p. 1–18, 2014.

GHOLAMIAN, Soheila; HAMZEHLOO, Majid; FARROKHANIA, Abdolhadi. Enhanced visible-light photocatalysis of $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BiOI}$ nanocomposites as magnetically recoverable for the degradation of dye pollutants. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, p. 104937, 2021.

GHUMRA, Dishit P.; AGARKOTI, Chandrodai; GOGATE, Parag R. Improvements in effluent treatment technologies in Common Effluent Treatment Plants (CETPs): Review and recent advances. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 147, p. 1018–1051, 2021.

GLARIA, Arnaud; KAHN, Myrtil L.; CHAUDRET, Bruno; LECANTE, Pierre; CASANOVE, Marie-José; BARBARA, Bernard. Study of the role of the ligands coordinated at the surface of pure Wüstite nanoparticles prepared following a room temperature organometallic method: Evidence of ferromagnetic – in shell- and antiferromagnetic – in core magnetic behaviors. **Materials Chemistry and Physics**, v. 129, n. 1–2, p. 605–610, 2011.

HAMID, E. M. Abdel; SHALABI, M. E. H. Kinetic Reduction of Pellets of Mill Scale Waste and El-Dekheila Pellets Fine Waste using Coke Breeze. **International Journal of Engineering and Advanced Technology**, v. 9, n. 3, p. 3089–3095, 2020.

HAMZA, Rania Ahmed; IORHEMEN, Oliver Terna; TAY, Joo Hwa. Advances in biological systems for the treatment of high-strength wastewater. **Journal of Water Process Engineering**, v. 10, p. 128–142, 2016.

HANSSON, Henrik; KACZALA, Fabio; MARQUES, Marcia; HOGLAND, William. Photo-Fenton and Fenton Oxidation of Recalcitrant Industrial Wastewater Using Nanoscale Zero-Valent Iron. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, p. 1–11, 2012.

HANUM, Farida; YUAN, Lee Chang; KAMAHARA, Hirotosugu; AZIZ, Hamidi Abdul; ATSUTA, Yoichi; YAMADA, Takeshi; DAIMON, Hiroyuki. Treatment of Sewage Sludge Using Anaerobic Digestion in Malaysia: Current State and Challenges. **Frontiers in Energy Research**, v. 7, p 1–7, 2019.

HIDAYAT, Taufiq; SHISHIN, Denis; JAK, Evgueni; DECTEROV,

Sergei A. Thermodynamic reevaluation of the Fe–O system. **Calphad**, v. 48, p. 131–144, 2015.

HIRAMOTO, Maki; OKINAKA, Noriyuki; AKIYAMA, Tomohiro. Self-propagating high-temperature synthesis of nonstoichiometric wüstite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 520, p. 59–64, 2012.

HOLDER, Cameron F.; SCHAAK, Raymond E. Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials. **ACS Nano**, v. 13, n. 7, p. 7359–7365, 2019.

İÇİN, Kürşat; ÖZTÜRK, Sultan; ÇAKIL, Damla Dilara; SÜNBÜL, Sefa Emre. Effect of the stoichiometric ratio on phase evolution and magnetic properties of SrFe₁₂O₁₉ produced with mechanochemical process using mill scale. **Ceramics International**, v. 46, n. 9, p. 14150–14160, 2020.

IMRICH, T.; ZAZPE, R.; KRÝSOVÁ, H.; PAUŠOVÁ, Š.; DVORAK, F.; RODRIGUEZ-PEREIRA, J.; MICHALICKA, J.; MAN, O.; MACAK, J.M.; NEUMANN-SPALLART, M.; KRÝSA, J. Protection of hematite photoelectrodes by ALD-TiO₂ capping. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 409, p. 113126, 2021.

INSTITUTO AÇO BRASIL. **Relatório de Sustentabilidade 2010**, 2010a.

INSTITUTO AÇO BRASIL. **Emissões de Gases de Efeito Estufa nos Processos Industriais: Produção de Metais – Ferro e Aço**, 2010b.

INSTITUTO AÇO BRASIL. **Situação atual do setor**. Disponível em: <<https://acobrasil.org.br/site/estatistica-mensal/>>. Acesso em: 26 fev. 2024.

ISLAM, Sheik Md.Kazi Nazrul; KURNY, A. S. W.; GULSHAN, Fahmida. Degradation of Commercial Dyes Using Mill Scale by photo-Fenton. **Environmental Processes**, v. 2, n. 1, p. 215–224, 2015.

ISMAIL, Ismayadi; ABDULLAH, Abdul Halim; ABDUL ARIFIN, Azdiya Suhada; IBRAHIM, Idza Riati; SHAFIEE, Farah Nabilah; AZIS, Raba'ah Syahidah. Phase, morphological, and magnetic

properties of iron oxide nanoparticles extracted from mill scale waste and its surface modification with CTAB surfactant. **Journal of the Australian Ceramic Society**, v. 56, n. 2, p. 729–743, 2020.

İVEDİ, İsmail; ÇAY, Ahmet. Use of Natural and Synthetic Materials in Denim Washing Process as an Alternative to Pumice Stone. **Tekstil ve Konfeksiyon**, v. 33, n. 1, p. 68–76, 2023.

JAVANBAKHT, Vahid; MOHAMMADIAN, Marzieh. Photo-assisted advanced oxidation processes for efficient removal of anionic and cationic dyes using Bentonite/TiO₂ nano-photocatalyst immobilized with silver nanoparticles. **Journal of Molecular Structure**, v. 1239, p. 130496, 2021.

JIAO, Tinting; LU, Cheng; FENG, Kun; DENG, JiuJun; LONG, Dan; ZHONG, Jun. N and Sn Co-Doped hematite photoanodes for efficient solar water oxidation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 585, p. 660–667, 2021.

JIKAAR, P.C.; DHOKEY, N.B. Overview on production of reduced iron powder from mill scale waste. **Materials Today: Proceedings**, v. 44, p. 4324–4329, 2021.

KAN, C.W. Washing techniques for denim jeans. In: **Denim**. Elsevier, 2015. p. 313–356.

KHOSRAVI, Hamid; CARRERAS-GALLO, Oscar; CASALS-TERRÉ, Jasmina. Mill Scale-Derived Magnetite Nanoparticles: A Novel Substrate for Lactate Oxidase-Based Biosensors. **Biosensors**, v. 13, n. 11, p. 957, 2023.

KOIKE, C.; MATSUNO, J.; CHIHARA, H. Variations in the Infrared Spectra of Wüstite with Defects and Disorder. **The Astrophysical Journal**, v. 845, n. 2, p. 115, 2017.

KORPE, Sneha; RAO, P.Venkateswara. Application of advanced oxidation processes and cavitation techniques for treatment of tannery wastewater—A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 3, p. 105234, 2021.

KOZLENKO, D. P.; DUBROVINSKY, L. S.; KICHANOV, S. E.;

LUKIN, E. V.; CERANTOLA, V.; CHUMAKOV, A. I.; SAVENKO, B. N. Magnetic and electronic properties of magnetite across the high pressure anomaly. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 4464, 2019.

KUMAR, Deepak; BHARDWAJ, Raveena; JASSAL, Sunena; GOYAL, Tanya; KHULLAR, Aastha; GUPTA, Naveen. Application of enzymes for an eco-friendly approach to textile processing. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 30, n. 28, p. 71838–71848, 2021a.

KUMAR, Narendra; AMRITPHALE, Sudhir S.; MATTHEWS, John C.; LYNAM, Joan G.; ALAM, Shaurav; ABDULKAREEM, Omar A. Synergistic utilization of diverse industrial wastes for reutilization in steel production and their geopolymerization potential. **Waste Management**, v. 126, p. 728–736, 2021b.

KUNTAIL, Jyoti; PAL, Shaili; SINHA, Indrajit. Interfacial phenomena during Fenton reaction on starch stabilized magnetite nanoparticles: Molecular dynamics and experimental investigations. **Journal of Molecular Liquids**, v. 318, p. 114037, 2020.

KURIAN, Manju. Advanced oxidation processes and nanomaterials -a review. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 2, p. 100090, 2021.

LEON, Vitória Brocardo De; NEGREIROS, Bruno Azevedo Ferraz De; BRUSAMARELLO, Claiton Zanini; PETROLI, Gustavo; DI DOMENICO, Michele; SOUZA, Fernanda Batista De. Artificial neural network for prediction of color adsorption from an industrial textile effluent using modified sugarcane bagasse: Characterization, kinetics and isotherm studies. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 14, p. 100387, 2020.

LI, Keyan; LIANG, Yan; YANG, Hong; AN, Sufeng; SHI, Hainan; SONG, Chunshan; GUO, Xinwen. New insight into the mechanism of enhanced photo-Fenton reaction efficiency for Fe-doped semiconductors: A case study of Fe/g-C₃N₄. **Catalysis Today**, v. 371, p. 58–63, 2021a.

LI, Lei; XU, Qi; LI, Shaolin; ZHANG, Wei-xian. Wet Milling of Zerovalent Iron in Sulfide Solution: Preserving and Securing the Metallic Iron. **ACS ES&T Engineering**, v. 2, n. 4, p. 703–712, 2022a.

- LI, Yangju; DONG, Haoran; LI, Long; TANG, Lin; TIAN, Ran; LI, Rui; CHEN, Jie; XIE, Qianqian; JIN, Zilan; XIAO, Junyang; XIAO, Shuangjie; ZENG, Guangming. Recent advances in waste water treatment through transition metal sulfides-based advanced oxidation processes. **Water Research**, v. 192, p. 116850, 2021b.
- LI, Ying; DU, Na; SONG, Shue; HOU, Wanguo. Adsorption of Cetylpyridinium Chloride at Silica Nanoparticle/Water Interfaces (II): Dependence of Surface Aggregation on Particle Size. **Langmuir**, v. 38, n. 13, p. 4048–4058, 2022b.
- LI, Youji; CHEN, Feitai; WANG, Yingchun; TANG, Ningmei; HE, Rongan. Semiconductor Photocatalysis for Water Purification. In: **Nanoscale Materials in Water Purification**. Elsevier, 2019. p. 689–705.
- LI, Yuhan; REN, Ziteng; HE, Zhengjiang; OUYANG, Ping; DUAN, Youyu; ZHANG, Wendong; LV, Kangle; DONG, Fan. Crystallinity-defect matching relationship of g-C₃N₄: Experimental and theoretical perspectives. **Green Energy & Environment**, v. 9, n. 4, p. 623–658, 2024.
- LIANG, Yu; XU, Jinling; KOOPAL, Luuk K.; WANG, Mingxia; XIONG, Juan; HOU, Jingtao; TAN, Wenfeng. Facet-dependent surface charge and Pb²⁺ adsorption characteristics of hematite nanoparticles: CD-MUSIC-eSGC modeling. **Environmental Research**, v. 196, p. 110383, 2021.
- LIN, Boqiang; BAI, Rui. Dynamic energy performance evaluation of Chinese textile industry. **Energy**, v. 199, p. 117388, 2020.
- LIN, Szu-Ning; HUANG, Chao-Chi; WU, Min-Tao; WANG, Wei-Lin; HSIEH, Ker-Chang. Crucial Mechanism to the Eutectoid Transformation of Wüstite Scale on Low Carbon Steel. **steel research international**, v. 88, n. 11, p. 1700045, 2017.
- LIU, Bingbing; ZHANG, Li; ZHANG, Yuanbo; HAN, Guihong; ZHANG, Bei. Innovative methodology for co-treatment of mill scale scrap and manganese ore via oxidization roasting-magnetic separation for preparation of ferrite materials. **Ceramics International**, v. 47, n. 5, p. 6139–6153, 2021a.

LIU, Huazhang; HAN, Wenfeng; HUO, Chao; CEN, Yaqing. Development and application of wüstite-based ammonia synthesis catalysts. **Catalysis Today**, v. 355, p. 110–127, 2020.

LIU, Lumin; CHEN, Zhao; ZHANG, Jianwei; SHAN, Dan; WU, Yang; BAI, Liming; WANG, Baiqi. Treatment of industrial dye wastewater and pharmaceutical residue wastewater by advanced oxidation processes and its combination with nanocatalysts: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 42, p. 102122, 2021b.

LUCA, Alexandra-Veronica; PETRESCU, Letitia. Membrane technology applied to steel production: Investigation based on process modelling and environmental tools. **Journal of Cleaner Production**, v. 294, p. 126256, 2021.

LUM, P. T.; FOO, K. Y.; ZAKARIA, N. A.; PALANIANDY, P. Ash based nanocomposites for photocatalytic degradation of textile dye pollutants: A review. **Materials Chemistry and Physics**, v. 241, p. 122405, 2020.

MA, Dengsheng; YI, Huan; LAI, Cui; LIU, Xigui; HUO, Xiuqin; AN, Ziwen; LI, Ling; FU, Yukui; LI, Bisheng; ZHANG, Mingming; QIN, Lei; LIU, Shiyu; YANG, Lu. Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 275, p. 130104, 2021.

MAJUMDAR, Abhijit; GARG, Himanshu; JAIN, Rohan. Managing the barriers of Industry 4.0 adoption and implementation in textile and clothing industry: Interpretive structural model and triple helix framework. **Computers in Industry**, v. 125, p. 103372, 2021.

MANHOLER, Daniele Domingos; DE SOUZA, Maísa Tatiane Ferreira; AMBROSIO, Elizângela; FREITAS, Thábata Karoliny Fornicoloy de Souza; GERALDINO, Henrique César Lopes; GARCIA, Juliana Carla. Coagulation/flocculation of textile effluent using a natural coagulant extracted from *Dillenia indica*. **Water Science and Technology**, v. 80, n. 5, p. 979–988, 2019.

MARKANDEYA; MOHAN, Devendra; SHUKLA, Sheo Prasad. Hazardous consequences of textile mill effluents on soil and their remediation approaches. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 7,

p. 100434, 2022.

MEERBERGEN, Ken; WILLEMS, Kris A.; DEWIL, Raf; VAN IMPE, Jan; APPELS, Lise; LIEVENS, Bart. Isolation and screening of bacterial isolates from wastewater treatment plants to decolorize azo dyes. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 125, n. 4, p. 448–456, 2018.

MILNITZ, Diego; LUNA, Mônica Maria Mendes. CARACTERIZAÇÃO DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÕES DO ESTADO DE SANTA CATARINA: PRINCIPAIS ELOS, PARCEIROS E PRODUTOS COMERCIALIZADOS. **Revista da UNIFEBE**, v. 1, n. 22, p. 166–182, 2017.

MINELLA, Marco; MARCHETTI, Giulia; DE LAURENTIIS, Elisa; MALANDRINO, Mery; MAURINO, Valter; MINERO, Claudio; VIONE, Davide; HANNA, Khalil. Photo-Fenton oxidation of phenol with magnetite as iron source. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 154–155, p. 102–109, 2014.

MOKIF, Layla Abdulkareem. Removal Methods of Synthetic Dyes from Industrial Wastewater: A review. **Mesopotamia Environmental Journal**, v. 5, n. 1, p. 23–40, 2019.

MONTES-HERNANDEZ, German. Synthesis of magnetite, ceria and magnetite-ceria materials by calcination of nanostructured precursor-minerals. **Materials Letters**, v. 276, p. 128246, 2020.

MORESCO, Marcio Adriano; FALCHI, Paloma Patricia; FERREIRA, Edilson da Silva; SILVA, Davi Costa; BARRETO-RODRIGUES, Marcio. Aplicação de carepa de aço para degradação de 2,4-dinitrofenol por meio de sistema de oxidação avançada do tipo Fenton. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 26, n. 2, p. 201–210, 2021.

MORTADI, A.; CHAHID, El G.; ELMELOUKY, A.; CHAHBI, M.; EL GHYATI, N.; ZAIM, S.; CHERKAOUI, O.; EL MOZNINE, R. Complex electrical conductivity as a new technique to monitor the coagulation-flocculation processes in the wastewater treatment of the textile Industry. **Water Resources and Industry**, v. 24, p. 100130, 2020.

MOS, Yvonne M.; VERMEULEN, Arnold C.; BUISMAN, Cees J. N.; WEIJMA, Jan. X-Ray Diffraction of Iron Containing Samples: The Importance of a Suitable Configuration. **Geomicrobiology Journal**, v. 35, n. 6, p. 511–517, 2018.

MPELANE, Siyasanga; MKETO, Nomvano; BINGWA, Ndzondelelo; NOMNGONGO, Philiswa Nosizo. Synthesis of mesoporous iron oxide nanoparticles for adsorptive removal of levofloxacin from aqueous solutions: Kinetics, isotherms, thermodynamics and mechanism. **Alexandria Engineering Journal**, v. 61, n. 11, p. 8457–8468, 2022.

MUNIASAMY, Abaranjitha; SIVAPORUL, Gayathri; GOPINATH, Abarna; LAKSHMANAN, Rajendran; ALTAEE, Ali; ACHARY, Anant; VELAYUDHAPERUMAL CHELLAM, Padmanaban. Process development for the degradation of textile azo dyes (mono-, di-, poly-) by advanced oxidation process - Ozonation: Experimental & partial derivative modelling approach. **Journal of Environmental Management**, v. 265, p. 110397, 2020.

MURALIKRISHNA, Iyyanki V.; MANICKAM, Valli. Wastewater Treatment Technologies. In: **Environmental Management**. Elsevier, 2017. p. 249–293.

MURARO, Pâmela Cristine Ladwig; MORTARI, Sérgio Roberto; VIZZOTTO, Bruno Stefanello; CHUY, Gabriela; DOS SANTOS, Cristiane; BRUM, Luís Fernando Wentz; DA SILVA, William Leonardo. Iron oxide nanocatalyst with titanium and silver nanoparticles: Synthesis, characterization and photocatalytic activity on the degradation of Rhodamine B dye. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 3055, 2020.

NAYAK, Vanya; SINGH, Kshitij RB; VERMA, Ranjana; PANDEY, Mrituanjay D.; SINGH, Jay; PRATAP SINGH, Ravindra. Recent advancements of biogenic iron nanoparticles in cancer theranostics. **Materials Letters**, v. 313, p. 131769, 2022.

NIYONZIMA, Francois N.; MORE, Veena S.; NSANGANWIMANA, Florian; RAO, Archana S.; NAIR, Ajay; ANANTHARAJU, K.S.; MORE, Sunil S. Microbial enzymes used in textile industry. In: **Biotechnology of Microbial Enzymes**. Elsevier, 2023. p. 649–684.

PACHAMUTHU, P.; PRICILLA JEYAKUMARI, A.; SRINIVASAN, N.; CHANDRASEKARAN, R.; REVATHI, K.; KARUPPANNAN, P. Structure, surface analysis and bioactivity of Mn doped zinc oxide nanoparticles. **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 99, n. 2, p. 100342, 2022.

PADHIYAR, Hirendrasinh; THANKI, Arti; KUMAR SINGH, Nitin; PANDEY, Siddhartha; YADAV, Manish; CHAND YADAV, Tara. Parametric and kinetic investigations on segregated and mixed textile effluent streams using *Moringa oleifera* seed powders of different sizes. **Journal of Water Process Engineering**, v. 34, p. 101159, 2020.

PALAU, Jordi; BENAIGES-FERNANDEZ, Robert; OFFEDDU, Francesco; URMENETA, Jordi; SOLER, Josep M.; CAMA, Jordi; DOLD, Bernhard. Release of trace elements during bioreductive dissolution of magnetite from metal mine tailings: Potential impact on marine environments. **Science of The Total Environment**, v. 788, p. 147579, 2021.

PALMA, Gisella; BARRA, Fernando; REICH, Martin; SIMON, Adam C.; ROMERO, Rurik. A review of magnetite geochemistry of Chilean iron oxide-apatite (IOA) deposits and its implications for ore-forming processes. **Ore Geology Reviews**, v. 126, p. 103748, 2020.

PEŹDIWIATR, Paulina; MIKOŁAJCZYK, Filip; ZAWADZKI, Dawid; MIKOŁAJCZYK, Kinga; BEDKA, Agnieszka. Decomposition of hydrogen peroxide - kinetics and review of chosen catalysts. **Acta Innovations**, n. 26, p. 45–52, 2018.

POPOV, Nina; BOŠKOVIĆ, Marko; PEROVIĆ, Marija; NÉMETH, Zoltán; WANG, Junhu; KUANG, Zhichong; REISSNER, Michael; KUZMANN, Ernő; HOMONNAY, Zoltán; KUBUKI, Shiro; MARCIUŠ, Marijan; RISTIĆ, Mira; MUSIĆ, Svetozar; STANKOVIĆ, Dalibor; KREHULA, Stjepko. Influence of low-spin Co^{3+} for high-spin Fe^{3+} substitution on the structural, magnetic, optical and catalytic properties of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanorods. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 152, p. 109929, 2021.

PREDESCU, Andra Mihaela; MATEI, Ecaterina; BERBECARU, Andrei Constantin; RÂPĂ, Maria; SOHACIU, Mirela Gabriela; PREDESCU, Cristian; VIDU, Ruxandra. An Innovative Method of

Converting Ferrous Mill Scale Wastes into Superparamagnetic Nanoadsorbents for Water Decontamination. **Materials**, v. 14, n. 10, p. 2539, 2021.

RAVELO-NIETO, Eduardo; OVALLE-SERRANO, Sergio A.; GUTIÉRREZ-PINEDA, Eduart A.; BLANCO-TIRADO, Cristian; COMBARIZA, Marianny Y. Textile wastewater depuration using a green cellulose based Fe₃O₄ bionanocomposite. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 2, p. 109516, 2023.

REKHATE, Chhaya V.; SRIVASTAVA, J.K. Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater- A review. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 3, p. 100031, 2020.

REMUS, Rainer; MIGUEL A., Aguado-Monsonet; ROUDIER, Serge; SANCHO, Luis Delgado. **Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production: Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control)**. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2013.

ROJAS-MANTILLA, Hernán D.; AYALA-DURAN, Saïdy C.; PUPO NOGUEIRA, Raquel F. Nontronite mineral clay NAu-2 as support for hematite applied as catalyst for heterogeneous photo-Fenton processes. **Chemosphere**, v. 277, p. 130258, 2021.

RUEDA-MARQUEZ, Juan José; LEVCHUK, Irina; FERNÁNDEZ IBAÑEZ, Pilar; SILLANPÄÄ, Mika. A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters. **Journal of Cleaner Production**, v. 258, p. 120694, 2020.

SAE J403. **Chemical Compositions of SAE Carbon Steels**. SAE International, 2014.

SAE J404. **Chemical Compositions of SAE Alloy Steels**. SAE International, 2009.

SALAZAR-ARIAS, Ángela M.; GIRALDO-GÓMEZ, Gloria I.; SANABRIA-GONZÁLEZ, Nancy R. Degradation of phenol using mill scale as a Fenton-type catalyst. **Water and Environment Journal**, v.

34, n. S1, p. 183–191, 2020.

SANAD, Moustafa M.S.; FARAHAT, Mohsen M.; EL-HOUT, Soliman I.; EL-SHEIKH, Said M. Preparation and characterization of magnetic photocatalyst from the banded iron formation for effective photodegradation of methylene blue under UV and visible illumination. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 2, p. 105127, 2021.

SATHISHKUMAR, Kuppusamy; ALSALHI, Mohamad S.; SANGANYADO, Edmond; DEVANESAN, Sandhanasamy; ARULPRAKASH, Arumugam; RAJASEKAR, Aruliah. Sequential electrochemical oxidation and bio-treatment of the azo dye congo red and textile effluent. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 200, p. 111655, 2019.

SCHRETTLE, F.; KANT, Ch.; LUNKENHEIMER, P.; MAYR, F.; DEISENHOFER, J.; LOIDL, A. Wüstite: electric, thermodynamic and optical properties of FeO. **The European Physical Journal B**, v. 85, n. 5, p. 164, 2012.

SELVARAJ, V.; SWARNA KARTHIKA, T.; MANSIYA, C.; ALAGAR, M. An over review on recently developed techniques, mechanisms and intermediate involved in the advanced azo dye degradation for industrial applications. **Journal of Molecular Structure**, v. 1224, p. 129195, 2021.

SEN, Rahul; PANDEL, Upender. Closed crucible reduction of lump powdered mill scale or iron ore by coal: The sequential methodology and mechanism for optimization of process parameters. **Advanced Powder Technology**, v. 31, n. 9, p. 3760–3773, 2020.

SEN, Rahul; PANDEL, Upender. Conceptual kinetic study for the catalytic effect of limestone on mill scale reduction by low grade coal. **Powder Technology**, v. 378, p. 510–520, 2021.

SGHAIER, Imtinen; GUEMBRI, Marwa; CHOUCANE, Habib; MOSBAH, Amor; OUZARI, Hadda; JAOUANI, Atef; CHERIF, Ameur; NEIFAR, Mohamed. Recent advances in textile wastewater treatment using microbial consortia. **Journal of Textile Engineering & Fashion Technology**, v. 5, n. 3, p. 134–146, 2019.

SHARMA, Gaurav; KUMAR, Amit; SHARMA, Shweta; NAUSHAD, Mu.; PRAKASH DWIVEDI, Ram; ALOTHMAN, Zeid A.; MOLA, Genene Tessema. Novel development of nanoparticles to bimetallic nanoparticles and their composites: A review. **Journal of King Saud University - Science**, v. 31, n. 2, p. 257–269, 2019.

SHATOKHA, Volodymyr I.; GOGENKO, Oleg O.; KRIPAK, Stanislav M. Utilising of the oiled rolling mills scale in iron ore sintering process. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 55, n. 4, p. 435–440, 2011.

SHEKHAWAT, Deepika; KUKSHAL, Vikas; BANERJEE, M.K.; PATNAIK, Amar. Study the kinetics involved in solid state reduction of mill scale with lean grade coal and optimization of process parameters involved in reduction through rotary kiln furnace. **Materials Today: Proceedings**, v. 44, p. 5004–5011, 2021.

SHPOTYUK, Oleh; BUJŇÁKOVÁ, Zdenka Lukáčová; BALÁŽ, Peter; SHPOTYUK, Yaroslav; DEMCHENKO, Pavlo; BALITSKA, Valentina. Impact of grinding media on high-energy ball milling-driven amorphization in multiparticulate $As_4S_4/ZnS/Fe_3O_4$ nanocomposites. **Advanced Powder Technology**, v. 31, n. 8, p. 3610–3617, 2020.

SINGH, P.; SHARMA, K.; HASIJA, V.; SHARMA, V.; SHARMA, S.; RAIZADA, P.; SINGH, M.; SAINI, A.K.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; THAKUR, V.K. Systematic review on applicability of magnetic iron oxides–integrated photocatalysts for degradation of organic pollutants in water. **Materials Today Chemistry**, v. 14, p. 100186, 2019.

SINGH, Pardeep; SINGH, Vipin Kumar; SINGH, Rishikesh; BORTHAKUR, Anwasha; MADHAV, Sugghosh; AHAMAD, Arif; KUMAR, Ajay; PAL, Dan Bahadur; TIWARY, Dhanesh; MISHRA, P.K. Bioremediation. In: **Abatement of Environmental Pollutants**. Elsevier, 2020. p. 1–23.

SISTA, Kameswara Srikar; DWARAPUDI, Srinivas; KUMAR, Deepak; SINHA, Gourav Ranjan. Physico-chemical Properties of Mill Scale Iron Powders. **ISIJ International**, v. 60, n. 8, p. 1669–1674, 2020.

SISTA, Kameswara Srikar; DWARAPUDI, Srinivas; NERUNE,

Virendra Prakash. Direct Reduction Recycling of Mill Scale Through Iron Powder Synthesis. **ISIJ International**, v. 59, n. 5, p. 787–794, 2019.

SKINNER, H.C.W.; EHRLICH, H. Biomineralization. In: TUREKIAN, K.; HOLLAND, H. (Eds.). **Treatise on Geochemistry**. 2. ed. Elsevier, 2014. p. 105–162.

SONG, Xiaowei; BOILY, Jean-François. Surface and Bulk Thermal Dehydroxylation of FeOOH Polymorphs. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 120, n. 31, p. 6249–6257, 2016.

SRIVASTAVA, Manish; SRIVASTAVA, Neha; SAEED, Mohd; MISHRA, P.K.; SAEED, Amir; GUPTA, Vijai Kumar; MALHOTRA, Bansi D. Bioinspired synthesis of iron-based nanomaterials for application in biofuels production: A new in-sight. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 147, p. 111206, 2021.

STAMBOLIADIS, Elias; PANTELAKI, Olga; PETRAKIS, Evangelos. Surface area production during grinding. **Minerals Engineering**, v. 22, n. 7–8, p. 587–592, 2009.

TADIC, Marin; KOPANJA, Lazar; PANJAN, Matjaz; LAZOVIC, Jelena; TADIC, Biljana Vucetic; STANOJEVIC, Boban; MOTTE, Laurence. Rhombohedron and plate-like hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles: synthesis, structure, morphology, magnetic properties and potential biomedical applications for MRI. **Materials Research Bulletin**, v. 133, p. 111055, 2021.

TAGA, Yuhei; KATAYAMA, Kenji; SOHN, Woon Yong. Time-resolved spectroscopic study of photo-excited charge carrier dynamics in hematite (α -Fe₂O₃): Effect of re-growth treatment. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 408, p. 113107, 2021.

TANVIR, Shazia; PULVIN, Sylviane; ANDERSON, William A. Toxicity Associated with the Photo Catalytic and Photo Stable Forms of Titanium Dioxide Nanoparticles Used in Sunscreen. **MOJ Toxicology**, v. 1, n. 3, p. 00011, 2015.

TAOUFIK, Nawal; BOUMYA, Wafaa; ACHAK, Mounia;

SILLANPÄÄ, Mika; BARKA, Nouredine. Comparative overview of advanced oxidation processes and biological approaches for the removal of pharmaceuticals. **Journal of Environmental Management**, v. 288, p. 112404, 2021.

TAQUI, Mohd; DAS, Sneha; KAMILYA, Tuhin; MONDAL, Sandip; CHAUDHURI, Surabhi. GREEN SYNTHESIS OF IRON-OXIDE NANOPARTICLES USING SCRAP IRON AS PRECURSOR FOR THE REMOVAL OF PB (II) FROM AQUEOUS MEDIUM. **Journal of Environmental Engineering and Landscape Management**, v. 30, n. 2, p. 308–320, 2022.

THE WORLD COUNTS. Disponível em: <<https://www.theworldcounts.com/challenges/planet-earth/mining/environmental-impact-of-steel-production/>>. Acesso em: 18 mar. 2024.

TRIGUEROS, Daniela Estelita Goes; MÓDENES, Aparecido Nivaldo; DE SOUZA, Patrícia Simões Carraro; DE PAULI, Aline Roberta; DE SOUZA, Ariádine Reder; ESPINOZA-QUIÑONES, Fernando Rodolfo; BORBA, Fernando Henrique. Statistical optimization of the photo-Fenton operational parameters with in situ ferrioxalate induction in the treatment of textile effluent. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 385, p. 112095, 2019.

ULLRICH, Aladin; RÖLLE, Niklas; HORN, Siegfried. From wustite to hematite: thermal transformation of differently sized iron oxide nanoparticles in air. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 21, n. 8, p. 168, 2019.

UNIVERSIDADE DE CAMBRIDGE. **Introduction to Deformation Processes**. Disponível em: <<https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/metal-forming-2/index.php>>. Acesso em: 12 abr. 2024.

VENKATARAGHAVAN, R.; THIRUCHELVI, R.; SHARMILA, D. Statistical optimization of textile dye effluent adsorption by *Gracilaria edulis* using Plackett-Burman design and response surface methodology. **Heliyon**, v. 6, n. 10, p. e05219, 2020.

VIEIRA, Wedja Timóteo; DE FARIAS, Marina Barbosa; SPAOLONZI, Marcela Pires; DA SILVA, Meuris Gurgel Carlos; VIEIRA, Melissa

Gurgel Adeodato. Latest advanced oxidative processes applied for the removal of endocrine disruptors from aqueous media – A critical report. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105748, 2021.

WAN, Jing; XU, Li-Hui; PAN, Hong; WANG, Li-Ming; SHEN, Yong. Green water-based fabrication of SiO₂–TiO₂ aerogels with superhydrophobic and photocatalytic properties and their application on cotton fabric. **Journal of Porous Materials**, v. 28, n. 5, p. 1501–1510, 2021.

WANG, Chuan; LIU, Hong; SUN, Zhimin. Heterogeneous Photo-Fenton Reaction Catalyzed by Nanosized Iron Oxides for Water Treatment. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, p. 1–10, 2012.

WATARI, Takahiro; HATA, Yuya; HIRAKATA, Yuga; NGUYET, Phan Nhu; NGUYEN, Thu Huong; MAKI, Shinya; HATAMOTO, Masashi; SUTANI, Daisuke; SETIA, Tjandra; YAMAGUCHI, Takashi. Performance evaluation of down-flow hanging sponge reactor for direct treatment of actual textile wastewater; Effect of effluent recirculation to performance and microbial community. **Journal of Water Process Engineering**, v. 39, p. 101724, 2021.

YAN, Zichun; FITZGERALD, Sara; CRAWFORD, Thomas M.; MEFFORD, O. Thompson. Oxidation of wüstite rich iron oxide nanoparticles via post-synthesis annealing. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 539, p. 168405, 2021.

YANG, Siwei; SUN, Qiang; SHEN, Yuanfang; HONG, Yixin; TU, Xuewei; CHEN, Yutong; ZHENG, Hui. Design, synthesis and application of new iron-based cockscomb-like photocatalyst for high effectively degrading water contaminant under sunlight. **Applied Surface Science**, v. 525, p. 146559, 2020.

YASEEN, D. A.; SCHOLZ, M. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 16, n. 2, p. 1193–1226, 2019.

YEW, Yen Pin; SHAMELI, Kamyar; MIYAKE, Mikio; AHMAD

KHAIRUDIN, Nurul Bahiyah Bt; MOHAMAD, Shaza Eva Bt; NAIKI, Takeru; LEE, Kar Xin. Green biosynthesis of superparamagnetic magnetite Fe₃O₄ nanoparticles and biomedical applications in targeted anticancer drug delivery system: A review. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 2287–2308, 2020.

YU, Xiangwei; SOMOZA-TORNOS, Ana; GRAELLS, Moisés; PÉREZ-MOYA, Montserrat. An experimental approach to the optimization of the dosage of hydrogen peroxide for Fenton and photo-Fenton processes. **Science of The Total Environment**, v. 743, p. 140402, 2020.

ZEGHIOUD, Hichem; ASSADI, Aymen Amine; KHELLAF, Nabila; DJELAL, Hayet; AMRANE, Abdeltif; RTIMI, Sami. Reactive species monitoring and their contribution for removal of textile effluent with photocatalysis under UV and visible lights: Dynamics and mechanism. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 365, p. 94–102, 2018.

ZEKKAOUI, Chemseddine; BERRAMA, Tarek; DUMOULIN, David; BILLON, Gabriel; KADMI, Yassine. Optimal degradation of organophosphorus pesticide at low levels in water using fenton and photo-fenton processes and identification of by-products by GC-MS/MS. **Chemosphere**, v. 279, p. 130544, 2021.

ZHAI, Min; LOCQUET, Alexandre; ROQUELET, Cyrielle; ALEXANDRE, Patrice; DAHERON, Laurence; CITRIN, D.S. Nondestructive measurement of mill-scale thickness on steel by terahertz time-of-flight tomography. **Surface and Coatings Technology**, v. 393, p. 125765, 2020.

ZHANG, Bingliang; SHAN, Chao; WANG, Shu; FANG, Zhuoyao; PAN, Bingcai. Unveiling the transformation of dissolved organic matter during ozonation of municipal secondary effluent based on FT-ICR-MS and spectral analysis. **Water Research**, v. 188, p. 116484, 2021a.

ZHANG, Ke; LI, Danqing; CAO, Hongyang; ZHU, Qihui; TRAPALIS, Christos; ZHU, Pengfei; GAO, Xinhua; WANG, Chuanyi. Insights into different dimensional MXenes for photocatalysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 424, p. 130340, 2021b.

ZHANG, Mei-Na; WU, Xiaohan; RIAUD, Antoine; WANG, Xiao-Lin; XIE, Fengxian; LIU, Wen-Jun; MEI, Yongfeng; ZHANG, David Wei; DING, Shi-Jin. Spectrum projection with a bandgap-gradient perovskite cell for colour perception. **Light: Science & Applications**, v. 9, n. 1, p. 162, 2020.

ZHANG, Zuoliang. The Characteristics and Reduction of Wustite. In: KUMAR, B. (Ed.). **Iron Ores and Iron Oxide**. IntechOpen, 2023. p. 1–14.

ZHOU, Dinghua; FAN, Ke. Recent strategies to enhance the efficiency of hematite photoanodes in photoelectrochemical water splitting. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 42, n. 6, p. 904–919, 2021.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Resultados de redução de cor total no tratamento do efluente têxtil com as nanopartículas de carepa de laminação de aço

Experimento	Resultados (%)	Média (%)	Desvio padrão (%)
0,00N-0,00PH	49,59	50,63	0,95
	50,86		
	51,45		
0,00N-0,25PH	46,18	48,08	1,66
	48,81		
	49,25		
0,00N-0,50PH	48,31	50,35	1,82
	51,78		
	50,95		
0,75N-0,00PH	65,42	66,45	1,00
	67,41		
	66,52		
0,75N-0,25PH	50,87	48,77	1,90
	47,16		
	48,29		
0,75N-0,50PH	45,86	46,59	1,53
	48,35		
	45,57		
1,50N-0,00PH	78,30	78,63	0,48
	79,18		
	78,42		
1,50N-0,25PH	65,10	70,31	4,75
	71,43		
	74,40		
1,50N-0,50PH	73,34	68,74	4,33
	68,14		
	64,73		

**APÊNDICE B – Resultados de redução de cor no azul no
tratamento do efluente têxtil com as nanopartículas de carepa de
laminação de aço**

Experimento	Resultados (%)	Média (%)	Desvio padrão (%)
0,00N-0,00PH	52,50	53,13	0,83
	52,81		
	54,06		
0,00N-0,25PH	40,69	43,32	2,28
	44,48		
	44,79		
0,00N-0,50PH	40,26	42,97	2,35
	44,48		
	44,16		
0,75N-0,00PH	76,72	77,38	0,87
	78,36		
	77,05		
0,75N-0,25PH	59,32	59,21	0,85
	58,31		
	60,00		
0,75N-0,50PH	54,02	55,95	2,11
	58,20		
	55,63		
1,50N-0,00PH	90,88	91,27	0,68
	92,06		
	90,88		
1,50N-0,25PH	72,52	78,49	5,41
	79,87		
	83,07		
1,50N-0,50PH	79,57	75,23	3,87
	73,99		
	72,14		

APÊNDICE C – Resultados de redução de cor total no tratamento da solução de corante com as nanopartículas de carepa de laminação de aço

Experimento	Resultados (%)	Média (%)	Desvio padrão (%)
0,00N-0,00PH	1,19	1,28	0,33
	1,64		
	0,99		
0,00N-0,25PH	24,45	25,29	0,76
	25,92		
	25,52		
0,00N-0,50PH	35,16	34,89	0,68
	35,39		
	34,12		
0,75N-0,00PH	2,62	1,47	1,13
	0,36		
	1,42		
0,75N-0,25PH	73,15	73,66	0,45
	73,84		
	74,00		
0,75N-0,50PH	75,13	75,13	0,80
	75,93		
	74,33		
1,50N-0,00PH	0,65	0,77	0,83
	1,66		
	0,00		
1,50N-0,25PH	87,61	87,09	0,51
	86,59		
	87,07		
1,50N-0,50PH	88,85	89,94	1,09
	91,02		
	89,95		

**APÊNDICE D – Resultados de redução de cor no azul no
tratamento da solução de corante com as nanopartículas de carepa
de laminação de aço**

Experimento	Resultados (%)	Média (%)	Desvio padrão (%)
0,00N-0,00PH	1,22	1,43	0,35
	1,84		
	1,22		
0,00N-0,25PH	27,51	28,44	0,83
	29,10		
	28,73		
0,00N-0,50PH	40,22	40,06	0,74
	40,70		
	39,25		
0,75N-0,00PH	3,91	2,85	1,04
	1,83		
	2,81		
0,75N-0,25PH	82,01	82,37	0,32
	82,50		
	82,62		
0,75N-0,50PH	86,86	86,57	0,61
	86,98		
	85,87		
1,50N-0,00PH	2,36	2,48	0,69
	3,23		
	1,86		
1,50N-0,25PH	96,56	96,85	0,31
	96,81		
	97,18		
1,50N-0,50PH	98,29	98,78	0,49
	99,27		
	98,78		