

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS**  
**CAMPUS AVANÇADO DE POÇOS DE CALDAS**  
**INSTITUTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ**

THIAGO DE MELO AUGUSTO

**DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS EM ÁGUA**  
**USANDO CATALISADORES DE FERRO OBTIDOS DA INDÚSTRIA**  
**DE MINERAÇÃO**

POÇOS DE CALDAS/ MG

2018

THIAGO DE MELO AUGUSTO

**DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS EM ÁGUA  
USANDO CATALISADORES DE FERRO OBTIDOS DA INDÚSTRIA  
DE MINERAÇÃO**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal de Alfenas, Campus Poços de Caldas, MG.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Tatiana Cristina de Oliveira Mac Leod.

Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Cinthia de Castro Oliveira.

Poços de Caldas/ MG

2018

A923d Augusto, Thiago de Melo.

Degradação de contaminantes orgânicos em água usando catalisadores de ferro obtidos da indústria de mineração / Thiago de Melo Augusto. -- Poços de Caldas/MG, 2018.

96 f. –

Orientador(a): Tatiana Cristina de Oliveira Mac Leod.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2018.

Bibliografia.

1. Mineração - resíduos. 2. Oxidação. 3. Rodamina B. 4. Azul de metileno. 5. Acetaminofen. 6. Fenton heterogêneo. 7. Fotocatálise. I. Mac Leod, Tatiana Cristina de Oliveira. II. Título.

CDD – 660.2

**THIAGO DE MELO AUGUSTO**

**DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS EM ÁGUA  
USANDO CATALISADORES DE FERRO OBTIDOS DA INDÚSTRIA DE  
MINERAÇÃO**

A banca examinadora abaixo-assinada,  
aprova a Dissertação apresentada como  
parte dos requisitos para obtenção do  
título de mestre em Engenharia  
Química, pelo Programa de Pós-  
Graduação em Engenharia Química da  
Universidade Federal de Alfenas,  
campus Poços de Caldas.

Aprovada em: 08 de fevereiro de 2018.

Prof(a.) Dr(a). Cinthia Castro de Oliveira

Instituição: Universidade Federal de Minas Gerais/MG

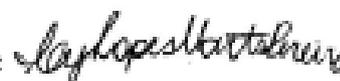
Assinatura:



Prof(a.) Dr(a). Cynthia Lopes Martins Pereira

Instituição: Universidade Federal de Minas Gerais/MG

Assinatura:



Prof Dr. Sérgio Andrés Villalba Morales

Instituição: Universidade Federal de Alfenas/MG

Assinatura:



*Dedico a Deus, aos meus pais, irmãos e amigos  
pelo apoio na realização deste trabalho.*

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, pelo dom da vida.

Aos meus pais, pelo constante incentivo e confiança em todos os momentos de dificuldades.

À Universidade Federal de Alfenas pela oportunidade oferecida.

A Profa<sup>o</sup> Dra. Tatiana Cristina de Oliveira Mac Leod, orientadora e profa<sup>o</sup> Dra. Cinthia de Castro Oliveira, coorientadora, pela dedicação, conhecimentos transmitidos e confiança depositada na realização deste trabalho.

Aos meus amigos conquistados na UNIFAL por apoiarem minhas decisões e me estimularem sempre.

Aos meus amigos, que mesmo distantes, possibilitaram a conquista desse sonho.

À Pedreira Um Valemix por todo o apoio e minha eterna gratidão.

Ao laboratório de Ciência e Engenharia de Materiais no Campus Poços de Caldas da Universidade Federal de Alfenas e ao departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais por permitir a utilização dos equipamentos para a construção do trabalho.

À Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química pela política de incentivo à produção acadêmica.

Ao Programa Institucional de Bolsas de Pós-Graduação (PIB-PÓS) da Universidade Federal de Alfenas pelo apoio no projeto.

*Lute com determinação, abrace a vida  
com paixão, perca com classe e vença  
com ousadia, porque o mundo pertence a quem  
se atreve e a vida é muito bela para ser  
insignificante.*

*(CHARLES CHAPLIN)*

## RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo principal avaliar a eficiência catalítica de amostras de minério de ferro na remoção dos corantes azul de metileno (AM) e rodamina B (RhB), além do fármaco paracetamol (PRC), por meio de reações do tipo Fenton heterogêneo. No capítulo 1, amostras coletadas em diferentes pontos na mina (alimentação, concentrado e rejeito (A, C e R)) foram caracterizadas por DRX, FTIR, Fisissorção de N<sub>2</sub>, análise química e TPR. As principais fases minerais presentes nas amostras são: hematita, magnetita, maghemita, goethita, quartzo e o teor de Fe difere de acordo com o ponto de coleta na planta mineradora. Os ensaios de degradação da RhB foram otimizados avaliando-se o pH do meio, quantidade de catalisador e oxidante, adição de promotores ácidos, bem como o estudo com sequestradores de radicais para avaliar o mecanismo de reação. Em pH 3,0 e 9,0 foram observadas as maiores taxas de remoção e a adição de ácido fórmico (HFor) favoreceu termodinamicamente a degradação por geração de radicais hidroxila. A maior remoção do corante (85%) foi obtida após 75 min de reação usando 50 mg de catalisador R, 0,1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e o mecanismo de reação ocorre por via radicalar. A remoção do AM apresentou valores inferiores (33%) na ausência de HFor e os catalisadores apresentaram potencial de oxidação do PRC usando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (66% de remoção para R). No segundo capítulo, a amostra do rejeito (R) foi modificada por tratamento térmico em atmosfera de metano (R-CH<sub>4</sub>) e na formação de um compósito (R-PET) por impregnação do R com um resíduo de PET em pó, seguido de tratamento térmico em atmosfera de N<sub>2</sub>. As amostras foram caracterizadas através das técnicas citadas no capítulo 1, além de TGA e espectroscopia de Mössbauer (EM). Os testes catalíticos foram realizados para avaliar a oxidação dos compostos AM, RhB e PRC e as amostras modificadas apresentaram maior remoção de contaminante que o rejeito, o que pode ser atribuído à formação de novas fases minerais contendo íons Fe<sup>+2</sup>, espécies mais ativas no processo tipo Fenton.

Palavras-chave: Rejeitos de mineração. Oxidação. Rodamina B. Azul de metileno. Paracetamol. Fenton heterogêneo

## ABSTRACT

This work aims the evaluation of the catalytic efficiency of iron ore samples in the removal of organic contaminants such as the methylene blue dye (MB), the rhodamine B dye (RhB) and the paracetamol drug (PRC) from water by the heterogeneous Fenton process. In the first chapter, samples were collected at different points in the mining industry: feed, concentrate and waste (A, C e R) and characterized by XRD, FTIR, N<sub>2</sub> Physisorption, chemical analysis and TPR. The main crystalline phases present in all the samples are hematite, magnetite, maghemite, goethite, quartz and the iron content differs accordingly with the collection point in the mining plant. The degradation of the RhB dye was optimized by evaluating the pH solution, amount of catalyst and oxidant, addition of acid promoters, as well as the study with radical scavengers to evaluate the reaction mechanism. High reaction rates were observed at pH 3,0 and 9,0 and the addition of formic acid (HFor) thermodynamically favored the organic degradation by the generation of hydroxyl radicals. The highest RhB removal (85% of removal) was reached using 50 mg of catalyst after 75 min of reaction for the waste and 0,1 mL of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and the reaction mechanism occurred through radical mechanism. A lower MB removal was obtained (33%), in the absence of HFor, and all the samples were active for PRC oxidation in presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (e.g. 66% of removal for the waste). In the second chapter, the waste sample (R) was modified by heat treatment under methane atmosphere (R-CH<sub>4</sub>) and impregnated with PET powder residue followed by a heat treatment under N<sub>2</sub> atmosphere to produce a composite material (R-PET). The samples were characterized by the techniques mentioned in chapter 1, besides TGA and Mössbauer spectroscopy (SM). The catalytic tests showed that the R-CH<sub>4</sub> and R-PET presented higher MB, RhB and PRC removals than the waste, which can be attributed to the formation of new mineral phases containing Fe<sup>+2</sup> ions, species more active for the Fenton process.

Keywords: Mining tailings. Oxidation. Rhodamine B. Methylene blue. Paracetamol. Fenton heterogeneous

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma típico de tratamento de minério.....	20
Figura 2 – Estrutura molecular dos compostos orgânicos rodamina B (a), azul de metileno (b) e paracetamol (c).....	23
Figura 3 – Solubilidade da goethita, hematita e lepidocrocita em função do pH.....	29
Figura 4 – Esquema da formação de cargas na superfície das partículas.....	30
Figura 5 - Amostras cedidas pela empresa Pedreira Um Valemix.....	40
Figura 6- Sistema utilizado no estudo da atividade das amostras A, C e R na decomposição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	43
Figura 7 - Esquema geral da sequência de realização do capítulo I.....	46
Figura 8 - Difratogramas de raios X das amostras naturais A, C e R .....	48
Figura 9 - Espectros na região do infravermelho das amostras naturais .....	49
Figura 10 - Isotermas de adsorção / dessorção de N <sub>2</sub> para as amostras A, C e R.....	50
Figura 11 - Perfis de redução à temperatura programada das amostras naturais .....	51
Figura 12 - Decomposição de peróxido de hidrogênio na presença do catalisador A, C e R e o efeito da adição de fenol como sequestrador de radicais.....	53
Figura 13 - Cinética de remoção de RhB na presença do catalisador A, C e R.....	55
Figura 14 - Cinética de remoção de RhB na presença do catalisador A, C e R com adição de ácidos inorgânicos e orgânicos.....	56
Figura 15 - Cinética de remoção de RhB em diferentes pHs do meio reacional na presença de catalisadores A,C e R em pH 3,0 (a), pH 5,0 (b), pH 7,0 (c) e pH 9,0 (d).....	58
Figura 16 - Cinética de remoção de RhB em diferentes quantidades de catalisador A, C e R.....	60
Figura 17 - Cinética de remoção de RhB em diferentes quantidades de oxidante H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na presença do catalisador A, C e R.....	61
Figura 18 - Cinética de remoção de AM na presença de presença dos catalisadores A, C e R (a) e na presença do promotor ácido fórmico (b).....	63
Figura 19 - Cinética de remoção de PRC na presença de presença do catalisadores A, C e R.....	65
Figura 20- Aparato utilizado no tratamento térmico do rejeito em atmosfera de CH <sub>4</sub> .....	75

Figura 21 - Aparato utilizado no tratamento térmico do compósito R-PET.....	76
Figura 22 - Esquema geral da sequência de realização do capítulo II.....	77
Figura 23 - Difractogramas da amostra do rejeito e rejeito modificadas.....	79
Figura 24- Características magnéticas das amostras do rejeito e modificadas e distribuição de tamanhos dos poros para R-PET.....	80
Figura 25 - Espectros FTIR da amostra do rejeito e modificadas.....	81
Figura 26- Isotermas de adsorção / dessorção de N <sub>2</sub> para as amostras R, R-PET e R-CH <sub>4</sub> .....	82
Figura 27 - Curvas TGA da amostra do rejeito e modificadas.....	83
Figura 28 - Espectro Mössbauer para a amostra R (a), R-PET (b) e R-CH <sub>4</sub> (c).....	84
Figura 29 - Decomposição de peróxido de hidrogênio na presença dos catalisadores R, R- CH <sub>4</sub> e R-PET (a) e o efeito da adição de fenol como sequestrador de radicais para R-CH <sub>4</sub> (b), para R-PET (c) e R (d).....	86
Figura 30 - Testes catalíticos para oxidação de AM na presença da amostra do rejeito e modificadas.....	87
Figura 31 - Testes catalíticos para oxidação de RhB na presença da amostra do rejeito e modificadas.....	89
Figura 32 - Testes catalíticos para oxidação de PRC na presença da amostra do rejeito e modificadas.....	90
Figura 33 – Representação esquemática dos catalisadores e as reações envolvidas na oxidação dos compostos RhB, AM e PRC.....	91

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Características gerais dos compostos Rodamina B, Azul de metileno e Paracetamol.....	23
Tabela 2 - Potencial de oxidação eletroquímica de alguns oxidantes .....	24
Tabela 3 - Análise química dos componentes elementares das amostras.....	47
Tabela 4 - Interconversões entre as fases de óxidos de ferro.....	73
Tabela 5 - Parâmetros hiperfinos obtidos para R, R-PET e R-CH <sub>4</sub> à 298 K.....	85

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>A</b>	- Amostra da alimentação da planta de beneficiamento de ferro
<b>AM</b>	- Azul de metileno
<b>ATR</b>	- Reflectância total atenuada
<b>BET</b>	- Método de Brunauer, Emmett e Teller
<b>C</b>	- Amostra do concentrado da planta de beneficiamento de ferro
<b>DRX</b>	- Difractometria de raios X
<b>EM</b>	- Espectroscopia Mössbauer (EM)
<b>FTIR</b>	- Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
<b>HAc</b>	- Ácido acético
<b>HFor</b>	- Ácido fórmico
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	- Peróxido de Hidrogênio
<b>LabMat</b>	- Laboratório de Ciência e Engenharia de Materiais
<b>POAs</b>	- Processos oxidativos avançados
<b>PRC</b>	- Paracetamol
<b>RhB</b>	- Rodamina B
<b>R</b>	- Amostra do rejeito da planta de beneficiamento
<b>R-PET</b>	- Compósito formado pela amostra do rejeito e PET em pó e tratada termicamente
<b>R- CH<sub>4</sub></b>	- Amostra do rejeito tratada em atmosfera de metano
<b>TGA</b>	- Análise Termogravimétrica
<b>TPR</b>	- Redução a temperatura programada
<b>UNIFAL</b>	- Universidade Federal de Alfenas
<b>UV</b>	- Ultravioleta
<b>Vis</b>	- Visível

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>16</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVO.....</b>	<b>18</b>
2.1	OBJETIVO GERAL.....	18
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
<b>3</b>	<b>JUSTIFICATIVA.....</b>	<b>18</b>
<b>4</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>19</b>
4.1	MINERAÇÃO E REJEITOS.....	19
4.2	POLUIÇÃO AMBIENTAL:CONTAMINANTES ORGÂNICOS EM ÁGUA.....	21
4.3	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs).....	24
4.3.1	Processos tipo Fenton .....	25
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>31</b>

### **CAPÍTULO I – AMOSTRAS DE MINÉRIO DE FERRO COMO CATALISADORES PARA DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS**

<b>I.1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>37</b>
<b>I.2</b>	<b>OBJETIVO.....</b>	<b>39</b>
I.2.1	OBJETIVO GERAL.....	39
I.2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	39
<b>I.3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>39</b>
I.3.1	AMOSTRAS DE MINÉRIO DE FERRO.....	39
I.3.2	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	40
I.3.2.1	Análise Química .....	40
I.3.2.2	Difratometria de raios-X (DRX) .....	41

I.3.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) .....	41
I.3.2.4 Adsorção / Dessorção de N <sub>2</sub> .....	41
I.3.2.5 Redução a Temperatura Programada (TPR).....	42
I.3.2.6 Testes Catalíticos .....	42
I.3.2.6.1 <u>Testes de decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></u> .....	42
I.3.2.6.2 <u>Degradação da rodamina B</u> .....	43
I.3.2.6.3 <u>Degradação do azul de metileno e paracetamol</u> .....	45
<b>I.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	47
I.4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	47
I.4.1.1 Análise Química.....	47
I.4.1.2 Difractometria de raios-X.....	48
I.4.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho.....	49
I.4.1.4 Adsorção / Dessorção de N <sub>2</sub> .....	50
I.4.1.5 Redução a Temperatura Programada (TPR).....	51
I.4.2 TESTES CATALÍTICOS.....	52
I.4.2.1 Decomposição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	53
I.4.2.2 Degradação de rodamina B.....	55
I.4.2.2.1 <u>Adição de diferentes ácidos</u> .....	56
I.4.2.2.2 <u>Efeito do pH no meio da reação</u> .....	58
I.4.2.2.3 <u>Efeito da quantidade de catalisador</u> .....	59
I.4.2.2.4 <u>Efeito da quantidade de oxidante</u> .....	61
I.4.2.3 Degradação de azul de metileno e paracetamol.....	62
I.4.2.3.1 <u>Degradação de azul de metileno</u> .....	62
I.4.2.3.2 <u>Oxidação do paracetamol</u> .....	65

<b>I.5</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	66
<b>I.6</b>	<b>TRABALHOS FUTUROS</b> .....	67
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	68
 <b>CAPÍTULO II – REJEITO DA MINERAÇÃO DE FERRO COMO CATALISADOR PARA DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS</b>		
<b>II.1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	72
<b>II.2</b>	<b>OBJETIVO</b> .....	74
II.2.1	<b>OBJETIVO GERAL</b> .....	74
II.2.2	<b>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b> .....	74
<b>II.3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	74
II.3.1	<b>PREPARAÇÃO DO REJEITO DE MINERAÇÃO ATIVADO R-CH<sub>4</sub></b> .....	74
II.3.2	<b>PREPARAÇÃO DO COMPÓSITO R-PET</b> .....	75
II.3.3	<b>CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS MODIFICADOS</b> .....	76
II.3.3.1	<b>Análise termogravimétrica (TGA)</b> .....	76
II.3.3.2	<b>Espectroscopia Mössbauer (EM)</b> .....	77
II.3.3.3	<b>Testes Catalíticos</b> .....	77
<b>II.4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	79
II.4.1	<b>CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS</b> .....	79
II.4.1.1	<b>Difratometria de raios-X</b> .....	79
II.4.1.2	<b>Espectroscopia na região do infravermelho</b> .....	81
II.4.1.3	<b>Adsorção / Dessorção de N<sub>2</sub></b> .....	82
II.4.1.4	<b>Termogravimetria (TGA)</b> .....	83
II.4.1.5	<b>Espectroscopia Mössbauer (EM)</b> .....	84
II.4.2	<b>TESTES CATALÍTICOS</b> .....	86
II.4.2.1	<b>Decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b> .....	86

II.4.2.2	Oxidação do azul de metileno, rodamina B e paracetamol.....	87
<b>II.5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>92</b>
<b>II.6</b>	<b>TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>93</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>94</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O Brasil é o terceiro maior produtor de minério de ferro com 13% da produção mundial, sendo o primeiro da América Latina e apresenta um teor médio de 49% de ferro em suas reservas, quase na sua totalidade utilizado na indústria siderúrgica (Sumário Mineral, 2015). O processo de mineração é uma atividade importante e lucrativa na geração de produtos minerais em todo o mundo. Entretanto, a mineração gera uma grande quantidade de resíduos, sendo geralmente associada à poluição ambiental. A mineração de ferro gera um rejeito (R) que contém na sua composição os chamados minérios de ganga, ou seja, a parte não aproveitada da fragmentação de minérios. Esse rejeito possui principalmente sílica, compostos de enxofre, fósforo e diversos tipos de óxidos, que variam dependendo das características da mina e das operações empregadas na extração e beneficiamento. Em 2014, foram produzidas 411 milhões de toneladas de minério de ferro, quantidade que gera milhões de toneladas de rejeitos que são descartados em barragens, uma estrutura usada para a contenção de rejeitos, água e lama gerados na mineração (FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE, 2015).

Nesse contexto, o reaproveitamento de resíduos minerais têm surgido como uma nova tecnologia que permite a redução de impactos ambientais. Rejeitos de mineração de ferro podem ser utilizados, por exemplo, como precursores na produção de baterias (STEVIC et al., 2016), materiais de construção na fabricação de argamassa (CARRASCO et al., 2017; FONTES et al., 2016), produção de concreto (SHETTIMA et al., 2016; YUNHONG et al., 2016) e outros (JADHAV et al., 2015). Além disso, uma aplicação promissora pode ser seu uso como catalisadores em processos de descontaminação ambiental por processos oxidativos avançados (POA) (Andreozzi et al., 2002; FENG et al., 2012; HARTMANN et al., 2010;; HUANG et al., 2001). A remoção da coloração das águas é um dos principais objetivos do tratamento de água e os POAs apresentam uma crescente importância, devido a sua aplicação em casos específicos, como na oxidação de contaminantes não biodegradáveis como os corantes têxteis e organoclorados (COSTA, 2005). Uma característica dos POAs é que esses podem ser aplicados a efluentes cuja concentração de contaminantes seja muito baixa, algumas vezes em escala de  $\mu\text{g.L}^{-1}$  (DOMÉNECH et al., 2001).

Um grande número de processos podem ser usados para a geração *in situ* de radical hidroxila, como os sistemas Fenton, ozonólise e a fotocátalise (KWAN et al., 2003). O sistema

Fenton envolve a decomposição de peróxido de hidrogênio, oxidante forte, a formas intermediárias de radicais livres ( $\bullet\text{OH}$  e  $\text{HOO}\bullet$ ) e pode ser aplicado no tratamento de diversos efluentes contaminados com poluentes orgânicos. Porém, o uso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sozinho não é eficiente, necessitando de um catalisador que torne o processo satisfatório (NEYENS et al., 2003). Ao combinar peróxido de hidrogênio e íons ferro ( $\text{Fe}^{2+}$ ), o  $\text{H}_2\text{O}_2$  se decompõe para produzir radicais hidroxila. Entretanto, o sistema Fenton homogêneo apresenta uma série de desvantagens como a necessidade de acidificação do meio ( $\text{pH} \approx 3,0$ ) e posterior neutralização para o descarte, geração de lodo e produtos de oxidação desconhecidos (CARREIRA, 2006). Dessa forma, os sistemas catalíticos heterogêneos à base de compostos sólidos de ferro são estudados em processos de remediação ambiental (OLIVEIRA et al., 2013).

Vários óxidos de ferro como magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) têm sido usados em substituição ao sistema com  $\text{Fe}^{+2}$  solúvel (KWAN et al., 2003).

Devido à importância em contribuir com a reciclagem e reaproveitamento de materiais visando a sustentabilidade dos recursos minerais existentes, além da necessidade de minimizar os impactos ambientais gerados pelo descarte inadequado de resíduos, o presente trabalho apresenta um estudo da degradação de vários poluentes orgânicos (rodamina B, azul de metileno e paracetamol) utilizando um rejeito de uma mineradora de ferro como catalisador do tipo Fenton heterogêneo.

## **2 OBJETIVO**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Este trabalho teve como objetivo geral investigar o potencial catalítico de amostras de minério de ferro tal como geradas na mineradora ou modificadas por tratamento térmico em processos de degradação do tipo Fenton heterogêneo de poluentes orgânicos em meio aquoso.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Determinar as propriedades físico-químicas de amostras de minério de ferro coletadas em diferentes locais de uma mineradora (Pedreira Um Valemix) por diferentes técnicas de caracterização e análise química dos constituintes elementares.

- Avaliar a atividade catalítica das amostras de mineração de ferro através da degradação dos contaminantes orgânicos rodamina B (RhB), azul de metileno (AM) e paracetamol (PRC), por meio do sistema Fenton heterogêneo.

## **3 JUSTIFICATIVA**

Sabe-se que a mineração é uma atividade extremamente danosa para o meio ambiente, pela escavação da terra, usar grandes quantidades de água e construir megabarragens para o armazenamento de rejeitos. A atividade mineral pode acarretar tragédias ambientais como a ocorrida em 2015 em Mariana- MG, onde o rompimento da barragem ocasionou a morte de 17 pessoas e sérios danos ecológicos, cuja recuperação pode levar décadas com custo inestimável. Além disso, a geração de grande volume de efluentes contendo compostos orgânicos provenientes dos setores têxtil e indústria farmacêutica merecem destaque. Buscando minimizar esses problemas, vários sistemas têm sido estudados para degradar contaminantes orgânicos em água, como os corantes e fármacos (contaminantes emergentes), com o uso de catalisadores à base de óxidos de ferro através do sistema Fenton heterogêneo.

## 4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 MINERAÇÃO E REJEITOS

A mineração compreende um conjunto de atividades destinadas a pesquisar, descobrir, mensurar, extrair, tratar ou beneficiar e transformar recursos minerais de forma a torná-los benéficos econômicos e sociais. Na mineração, as principais alterações físicas à paisagem decorrentes de suas atividades são encontradas na abertura das cavas, disposição de material estéril (inerte ou não aproveitável) proveniente do decapeamento superficial e da disposição de rejeitos decorrentes dos processos de tratamento ou beneficiamento (IBRAM, 2016).

Segundo a Norma Reguladora de Mineração (NRM - 18 - Beneficiamento), o processo de beneficiamento consiste no tratamento industrial que prepara granulometricamente, concentra ou purifica minérios por métodos físicos ou químicos, sem alteração da constituição química dos minerais. De acordo com Luz et al. (2004), normalmente o beneficiamento de minérios abrange as seguintes operações unitárias: britagem e moagem, peneiramento (separação por tamanhos) e classificação (ciclonação, classificador espiral), concentração (gravítica, eletro-magnética, eletrostática, flotação), desaguamento (deslamagem), hidrociclonação, espessamento, filtração, secagem (secador rotativo, spray dryer, secador de leito fluidizado) e disposição do rejeito. A Figura 1 apresenta um fluxograma típico de tratamento de minério.

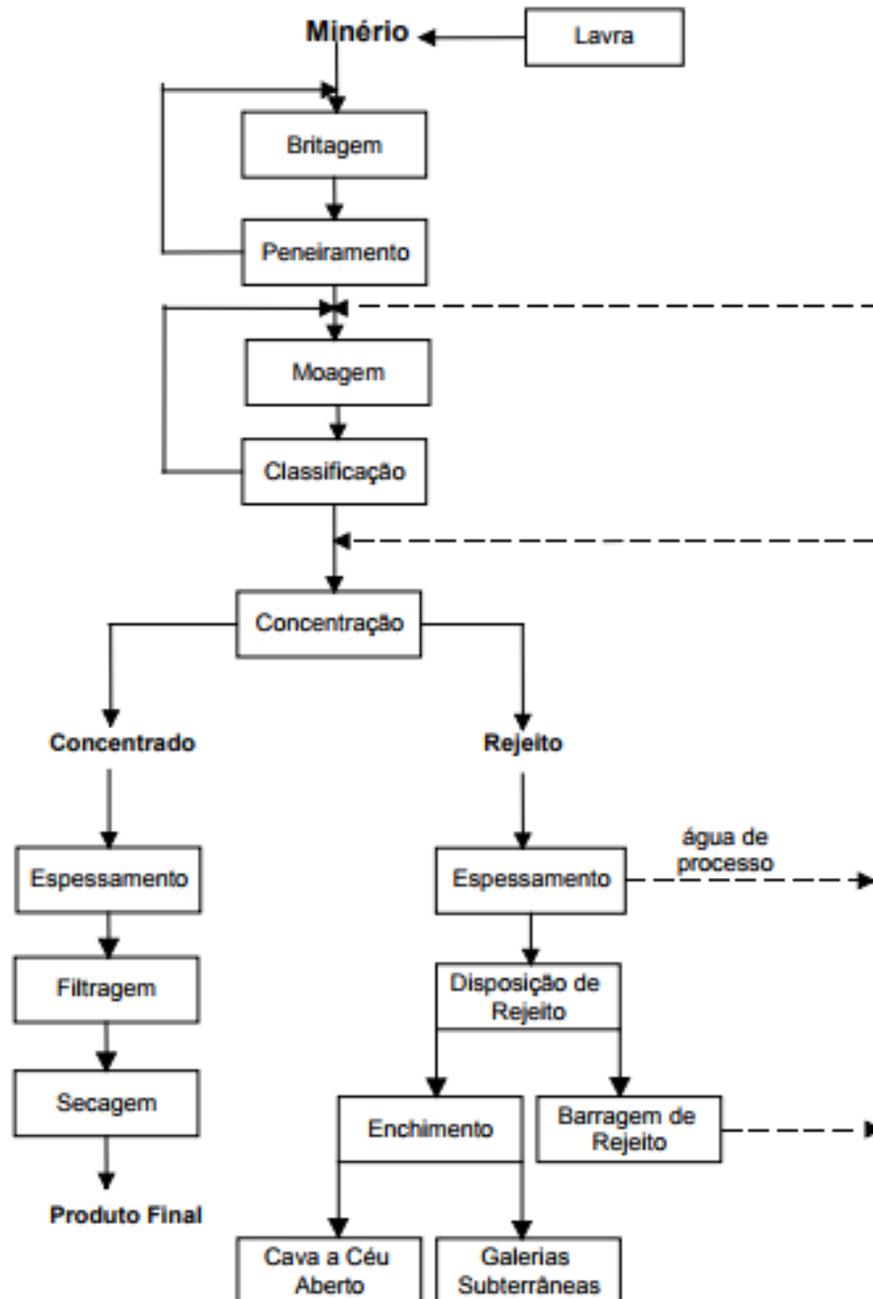


Figura 1 - Fluxograma típico de tratamento de minério.

Fonte: LUZ (2004).

Na geração de resíduos da mineração, destaca-se a existência dos resíduos sólidos de extração (estéril) e do tratamento/beneficiamento (rejeitos). Estes resíduos, de modo geral, podem ser pilhas de minérios pobres, estéreis, rochas, sedimentos, solos, aparas e lamas das

serrarias de mármore e granito, as polpas de decantação de efluentes, as sobras da mineração artesanal de pedras preciosas e semipreciosas, principalmente em região de garimpos, e finos e ultrafinos não aproveitados no beneficiamento (IBRAM, 2016).

A disposição de rejeitos em barragens tem sido um dos principais aspectos focalizados nos estudos para elaboração do plano de negócio de uma empresa de mineração, devido às dificuldades para obtenção das licenças ambientais e seu custo com manejos. A segurança e o perfeito funcionamento destes sistemas são fundamentais para a contínua realização das atividades minerárias. A mineração é uma atividade que libera um grande volume de resíduos sólidos, devido à pequena concentração de metal encontrada na maior parte dos minerais brutos. De forma geral, os resíduos provenientes de disposição em barragens de minério de ferro exibem características mineralógicas, geotécnicas e físico-químicas bastante variáveis, tanto em função do tipo de minério explorado quanto do próprio processo de beneficiamento. São compostos predominantemente por sílica, alumina e óxido de ferro, cujas partículas se encontram tipicamente na faixa granulométrica de areias finas e siltes (particulados passantes na malha de 100 mesh ou 150  $\mu\text{m}$ ). Para as novas minas e projetos minerários, a quantidade de rejeitos produzidos deve ser significativamente maior, devido ao esgotamento das jazidas de alto e médio teor, largamente disponíveis em épocas passadas. Com a intensificação do beneficiamento desses minérios de baixo e médio teor de óxidos de ferro devem aumentar as frações de sílica e alumina e com granulometria abaixo de 270 mesh ou 53  $\mu\text{m}$  (SANTANA FILHO, 2013).

Diversas formas de recuperação e aproveitamento dos minerais de ferro presentes nos rejeitos têm surgido com aplicação de novas tecnologias economicamente viáveis que permitam um aumento da recuperação metalúrgica, além de uma redução do impacto ambiental e diminuição do passivo ambiental (LEAL, 2015).

#### 4.2 POLUIÇÃO AMBIENTAL: CONTAMINANTES ORGÂNICOS EM ÁGUA

O descarte de um efluente em um corpo receptor deve se enquadrar em padrões estabelecidos por um órgão ambiental. No Brasil, existem vários órgãos que estabelecem limites para o descarte de efluentes em corpos hídricos como, por exemplo, as Legislações Ambientais

Federais, Estaduais e ainda as Municipais com a definição de diversos parâmetros para o descarte desses efluentes.

Dentre as atividades industriais, o setor têxtil tem se destacado pelo seu alto grau poluidor, por meio de corantes provenientes das etapas de tingimento e que são descartados após o tratamento biológico, com uma intensa coloração. O forte grau de coloração pode ser interferente nos processos fotossintéticos naturais nos leitos dos rios provocando alterações na biota aquática (CERON-RIVERA et al., 2004). As contaminações e a ocorrência de acidentes ambientais tem intensificado as buscas por novas tecnologias e materiais capazes de degradar totalmente estas moléculas. Dentre os diversos corantes orgânicos utilizados na indústria têxtil, deve-se destacar o azul de metileno, o índigo de carmin, o verde de malaquita, o vermelho congo e a rodamina B devido a sua alta quantidade aplicada e/ou a sua toxicidade (COSTA, 2009).

Além dos corantes, vários tipos de fármacos tais como antibióticos, hormônios, anestésicos, antilipêmicos, anti-inflamatórios, têm sido detectados em esgoto doméstico, em efluentes, solos e águas naturais, o que pode representar um possível problema para a saúde humana e o ambiente (VALCARCEL et al., 2013). Esses compostos são considerados “contaminantes emergentes” já que não se tem clareza da extensão de seus efeitos negativos e ainda não são controlados por leis ou regulamentos. A ocorrência de fármacos residuais no esgoto doméstico e águas naturais é assunto de relevância internacional. Pesquisas demonstram que estes fármacos e seus metabólitos estão presentes em ambientes aquáticos em vários locais do mundo (BILA; DEZOTTI, 2003). As Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) não são eficientes na remoção destes compostos e a contaminação se torna ainda mais preocupante já que estes efluentes são lançados diretamente em rios provocando a contaminação das águas superficiais (BAUTITZ, 2006).

A Figura 2 apresenta a estrutura molecular do corante rodamina B, azul de metileno e paracetamol e a Tabela 1 apresenta as suas principais características.

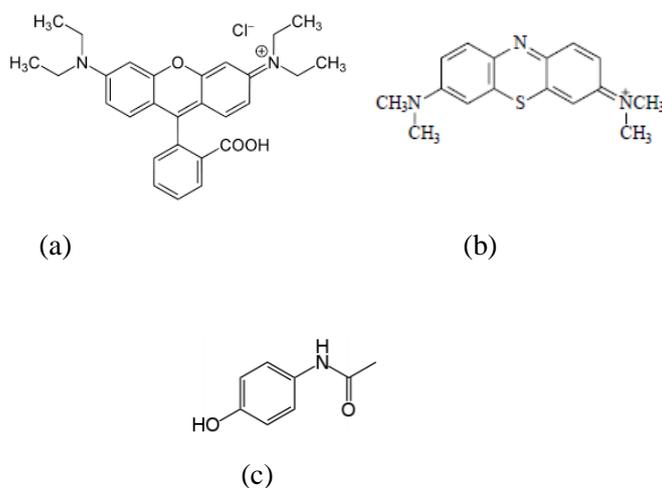


Figura 2 - Estrutura molecular dos compostos orgânicos: (a) rodamina B, (b) azul de metileno, (c) Paracetamol.

Fonte: Adaptado de NASCIMENTO (2015).

Tabela 1 - Características gerais dos compostos Rodamina B, Azul de metileno e Paracetamol.

Composto orgânico	Rodamina B	Azul de metileno	Paracetamol
Número genérico	CI 45107*	CI 52015*	N.A
Grupos Cromóforos	-C=C- / -C=N- / Anel quinóide	NH=C= / =C=N /	N.A
Absorbância máxima	543-557 nm	660- 665 nm	257 -273 nm
Massa Molecular	479,02 g/mol	373,90 g/mol	151,20 g/mol
Fórmula Química	$C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$	$C_{16}H_{18}N_3S.Cl.3H_2O$	$C_8H_9NO_2$
Classe Ionização	Básico	Básico	N.A
Classe química	Xanteno	Tiazina	N.A

\*CI = Número de classificação em Português (Color Index em inglês). N.A = Não se aplica.

Fonte: Adaptado de ALCÂNTARA et al (2005).

### 4.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

Os processos oxidativos avançados (POAs) são aqueles em que radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) são gerados para atuar como agentes oxidantes químicos e, devido à alta reatividade destes radicais, podem reagir com uma grande variedade de compostos orgânicos. Os POAs se apresentam como uma alternativa de tratamento de águas subterrâneas e solo devido ao alto potencial de mineralização dos poluentes orgânicos, transformando-os em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos. As reações envolvidas nestes processos baseiam-se na geração de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ). Devido a sua alta reatividade ( $E^\circ = 2,8 \text{ V}$ ), o radical hidroxila pode reagir com uma grande variedade de classes de compostos promovendo sua total mineralização para compostos inócuos como  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (PAZ, 2006). A Tabela 2 apresenta o potencial de oxidação eletroquímica de alguns oxidantes.

Tabela 2 - Potencial de oxidação eletroquímica de alguns oxidantes.

Agente Oxidante	Potencial de Oxidação [V]
Flúor (F)	3,03
Radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ )	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio ( $\text{O}_3$ )	2,07
Peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )	1,78
Radical hidroperóxido ( $\text{HO}_2\bullet$ )	1,70

Fonte: TEIXEIRA et al. (2004).

Os POAs são limpos e não seletivos, podendo degradar inúmeros compostos, independentemente da presença de outros. Além disso, podem ser usados para destruir compostos orgânicos tanto em fase aquosa, como em fase gasosa ou adsorvidos numa matriz sólida. Os radicais hidroxila podem ser gerados através de reações envolvendo oxidantes fortes, como ozônio ( $\text{O}_3$ ), peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e semicondutores como o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) e irradiação ultravioleta (UV) (MANSILLA et al., 1997). Os POAs podem ser classificados em sistemas homogêneos ou heterogêneos, conforme a ausência

ou a presença de catalisadores na forma sólida (ZIOLLI et al., 1998) e apresentam uma série de vantagens:

- Mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase;
- São muito usados para a degradação de compostos refratários transformando-o em compostos biodegradáveis;
- Podem ser usados combinados com outros processos (pré e pós-tratamento);
- Tem forte poder oxidante, com rápida cinética de reação;
- Geralmente não necessitam de um pós-tratamento ou disposição final;
- São capazes de mineralizar os contaminantes e não formar subprodutos, se quantidades adequadas de oxidante forem utilizadas;
- Geralmente melhoram as propriedades organolépticas da água tratada;
- Em muitos casos, consomem menos energia, acarretando menor custo.

#### 4.3.1 Processos Tipo Fenton

Em 1894, H.J.H Fenton descreveu que íons ferrosos, na presença de peróxido de hidrogênio, promoviam a oxidação do ácido málico (HUANG et al., 1993). Esse relato promoveu o início do estudo contínuo da reação de Fenton. No entanto, somente a partir da década de 60 do século XX que tal processo passou a ser aplicado como um Processo Oxidativo Avançado para a remoção de compostos orgânicos recalcitrantes (NEYENS; BAEYENS, 2003).

O peróxido de hidrogênio pode produzir radicais hidroxila em processo utilizando íons ferro ( $\text{Fe}^{2+}$ ) em meio ácido. Neste caso, tem-se o chamado reagente de Fenton (CHEN et al., 2007; FENTON, 1984). O mecanismo básico de tratamento por Fenton é atribuído à oxidação por radicais e coagulação química de compostos orgânicos. Se peróxido de hidrogênio é adicionado a um sistema contendo um substrato orgânico (RH), em meio ácido, e com excesso de íons ferrosos, uma complexa reação redox ocorrerá (SZPYRKOWICZ et al., 2001; WALLING et al., 1971; ARAÚJO, 2002):



Os íons  $\text{Fe}^{2+}$  reagem com o peróxido de hidrogênio para gerar radicais  $\bullet\text{OH}$  (1), os quais então reagem com os poluentes orgânicos RH, causando sua decomposição química.

Outras reações competitivas que podem também ocorrer são mostradas (ARAÚJO, 2002):



A decomposição do peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) pode também ser catalisada pelo íon  $\text{Fe}^{3+}$ . Neste processo, o peróxido é decomposto a moléculas de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) e oxigênio ( $\text{O}_2$ ), e uma concentração estacionária de  $\text{Fe}^{2+}$  é mantida durante a decomposição, como mostrada nas equações (8) e (9) (ARAÚJO, 2002):



A velocidade inicial de remoção de poluentes orgânicos pelo reagente  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  ( $k_8 = 0,01 - 0,02 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) é muito menor do que a do reagente  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  ( $k_1 = 76,5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) (SUN et al., 2007). Como a cinética de redução do  $\text{Fe}^{3+}$  é muito mais lenta que a de oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$ , predomina a presença de íons férrico no sistema Fenton (PIGNATELLO, 1992).

Por ser o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre, os minerais de ferro vêm sendo estudados como catalisadores em reações de Fenton. A reação é conhecida como Fenton catalisada por óxidos de minerais no qual formas comuns de óxidos de ferro (goethita, hematita, magnetita e ferrihidrita) catalisam a oxidação de compostos orgânicos na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  entre os pHs 3-7 (BRAY et al., 1932; CHAN et al., 2003; KWAN et al., 2002; NAMKUNG et al., 2005).

Experimentos têm mostrado que diferentes óxidos de ferro sob as mesmas condições exibem diferenças na taxa de degradação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  e dos contaminantes. A magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) foi o catalisador mais efetivo quando comparado a outros óxidos de ferro, possivelmente, devido a existência de espécies de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  em sua estrutura aumentando a velocidade de produção do  $\bullet\text{OH}$  (KWAN et al., 2002). Valentine et al., (1998) propuseram que a área superficial dos óxidos de ferro pode explicar diferenças na atividade da reação; Huang et al., (2001) mostraram que a taxa de decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  pela goethita, ferrihidrita e hematita foram todas similares quando a área superficial foi normalizada.

O mecanismo de decomposição de peróxido de hidrogênio sobre superfícies metálicas é baseado em dados cinéticos e foi proposto inicialmente por Weiss em 1977, sendo as equações mostradas a seguir:



Nas equações descritas,  $\text{M}_{\text{sup}}$  e  $\text{M}_{\text{sup}}^+$  representam o metal imobilizado na superfície de uma matriz ou presente na constituição de óxidos, em sua forma fundamental, não carregada, e após o processo de oxidação. Nos processos heterogêneos, a principal função do metal na superfície é a transferência de elétrons (GUIMARÃES, 2007).

Para os sistemas heterogêneos, um catalisador sólido é utilizado e, neste caso, o catalisador constitui uma fase separada dos reagentes e produtos (fase heterogênea). A reação química ocorre na interface entre as duas fases e a velocidade da reação é proporcional à área superficial (ARAÚJO, 2008).

A literatura apresenta alguns trabalhos relacionados ao sistema Fenton heterogêneo. A maioria faz referência a catalisadores de ferro suportado em zeólitas (CHOU et al., 2001; MAKHOTKINA et al., 2006), argilas (RAMIREZ et al., 2005), e carvão (DANTAS et al., 2006; MACHADO, 2007), que são eficientes na remoção da cor de efluentes têxteis, BTX, agrotóxicos, além da degradação de compostos fenólicos, organoclorados ou a remediação de

solos contaminados (KWON et al., 1999; VILLA et al., 2006 e WATTS et al., 2002). Muitos destes catalisadores, além de promoverem a reação de Fenton possuem propriedades adsorptivas removendo contaminantes da fase líquida. Liu e Sun (2006) doparam um catalisador a base de  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  com  $\text{CeO}_2$  e melhoraram a eficiência da remoção de corantes azo em 10% quando comparado ao catalisador natural. No trabalho de Machado (2007), foi investigado o uso da pirita em combinação com  $\text{H}_2\text{O}_2$  no tratamento de efluentes da indústria têxtil.

Diversos óxidos de ferro como magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) ou ferridrita ( $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) têm sido usados em substituição ao  $\text{Fe}^{2+}$  solúvel (KWAN; VOELKER, 2003; TYRE et al, 1991). Costa et al. (2006) desenvolveram e testaram um catalisador para o processo Fenton heterogêneo a base de magnetita baseado no sistema  $\text{Fe}_3\text{-M}_x\text{O}_4$ , onde o composto “M” pode ser os elementos ferro, cobalto, níquel e manganês e observaram que a utilização de manganês e cobalto melhora a eficiência do catalisador enquanto a presença de níquel é inibidora. Martins et al. (2014) demonstraram 80% de adsorção de mercaptobenzotiazol em 30 horas de experimento usando o resíduo de minério de ferro na forma de pó obtido da etapa de deslamagem (entre o espessamento e a filtração), que apresentou altos teores de ferro, carbono e argila.

A designação de óxidos de ferro engloba os óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de ferro. Cornell e Schwertmann (1996) relataram a existência de 16 diferentes tipos de óxidos de ferro, naturais e sintéticos. Os óxidos de ferro apresentam uma variedade de possíveis interconversões entre as diferentes fases. Sob condições apropriadas, quase todos os óxidos podem ser convertidos em pelo menos duas formas. Em condições oxidantes, hematita e goethita são os compostos termodinamicamente mais estáveis (GUIMARÃES, 2007).

Em geral, a solubilidade dos óxidos de  $\text{Fe}^{+3}$  é baixa e é menor que os óxidos de  $\text{Fe}^{+2}$ . Isso significa que, exceto em valores de pH extremos, esses compostos mantêm um nível muito baixo de ferro total ( $\text{Fe}_T$ ) em solução. Na faixa de pH 4-10, na ausência de agentes complexantes ou redutores, a concentração de  $\text{Fe}_T < 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . Os óxidos de ferro dissolvem-se lentamente em uma ampla faixa de pH. A semelhança do comportamento cinético e termodinâmico é rara e não existe uma relação geral entre a taxa em que um sólido se dissolve e sua solubilidade ( CORNELL ; SCHWERTMANN, 1996).

O diagrama de solubilidade da goethita, hematita e lepidocrocita (Fig. 3) indica que, para todos os óxidos de ferro citados, existe uma região de solubilidade mínima em torno de

pH 7-8, isto é, em torno do ponto de carga zero (PCZ). Como os óxidos de ferro são anfóteros, eles se dissolvem em meio ácido para formar espécies hidroxílicas catiônicas e em meio básico, para formar espécies hidroxílicas aniônicas. Assim, a solubilidade aumenta à medida que o pH se afasta em qualquer direção, a partir do PCZ.

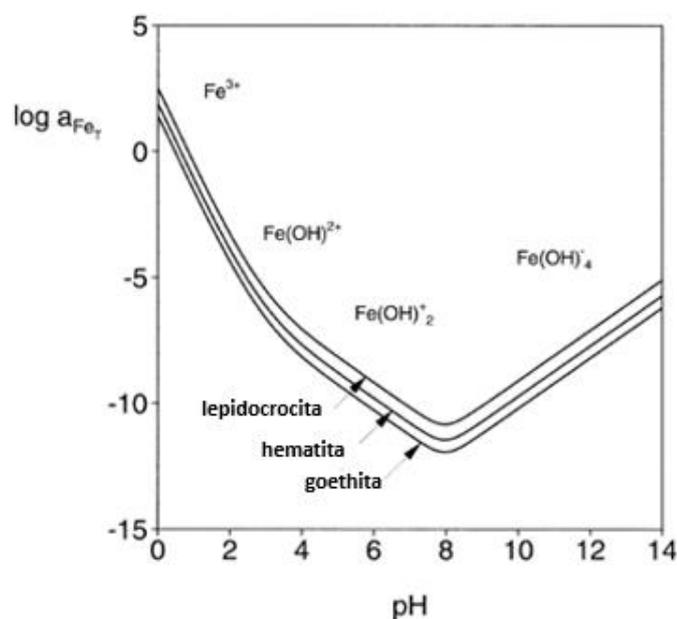


Figura 3- Solubilidade da goethita, hematita e lepidocrocita em função do pH.

Fonte: Cornell ;Schwertmann (1996).

A superfície de uma partícula sólida em um líquido pode adquirir cargas através de dois mecanismos: ionização ou dissociação de grupos superficiais ou ainda por adsorção de íons da solução à superfície não carregada. Reações de ionização (protonação e desprotonação) podem ocorrer nos sítios da superfície dos óxidos metálicos. A protonação dos hidróxidos é reforçada em condições ácidas, enquanto a sua desprotonação é promovida em soluções alcalinas. A formação da interface eletrizada entre as partículas e o meio aquoso é controlada pelo pH, assim como a força iônica em que as partículas do óxido estão dispersas (CORNELL; SCHWERTMANN, 1996).

A Figura 4 exemplifica a presença de cargas na superfície de partículas através da desprotonação e a protonação da maghemita (Equações 15 e 16) e a desprotonação dos grupos

silanóis da superfície de uma partícula de sílica (Equação 17). Nestes casos, as cargas geradas na superfície dessas partículas podem ser positivas ou negativas de acordo com o pH do meio.

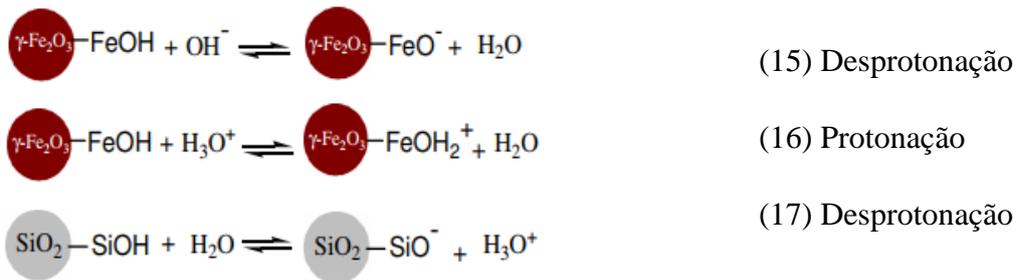


Figura 4- Esquema da formação de cargas na superfície das partículas.

Fonte: MICHELLY (2008).

## REFERÊNCIAS

- ALCÂNTARA, R. R.; IZIDORO, J. C.A, FUNGARO, D. A. Adsorção do corante rodamina B de solução aquosa sobre zeólita de cinzas pesadas de carvão modificada por surfactante. In: International Workshop, 5,2005, São Paulo. **Anais**. São Paulo: Advances in Cleaner Production, 2005.
- ANDREOZZI, V.; CAPRIO, R.; MAROTTA, L. Oxidation of 3,4-dihydroxybenzoic acid by means of hydrogen peroxide in aqueous goethite slurry. **Water Res**, v.36, p. 2761–2768, 2002.
- APLIN, R; WAITE, T. D. Comparison of three advanced oxidation processes for degradation of textile dyes. **Water Science Et Technology**, v. 42, p. 345-354, 2000.
- ARAÚJO, R. N. **Degradação do corante azul reativo 19 usando UV; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Fenton e foto-Fenton: aplicação em efluentes têxteis**. 2002. 135f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) -UNICAMP, Campinas, SP, 2002.
- ARAÚJO, F. V. F. **Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (Fe O) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo**. 2008. 183 f. Tese (Doutorado em Química) - UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.
- BAUTITZ, I. R. **Degradação de tetraciclina utilizando o processo foto-fenton**. 2006. 85f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual Paulista, UNESP, Araraquara, 2006.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**, São Paulo, v.30, n.3, p.651-666, 2007.
- BOSSMANN, S. H. et al. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. **J Phys Chem A**, v. 102, n. 28, p. 5542–5550, 1998.
- BRAY, W.C.; GORIN, M.H. Ferryl ion, a compound of tetravalent iron. **Journal of American Chemical Society**, v. 54, n. 24, p. 2124, 1932.
- CARRASCO, E.V.M.; MAGALHÃES, M.D.C.; SANTOS, W.J.D.; ALVES, R.C.; Mantilla, J.N.R. Characterization of mortars with iron ore tailings using destructive and nondestructive tests. **Construction and Building Materials** v.131, p.31–38, 2017.
- CERON-RIVERA, M.; DAVILA JIMENEZ M. M.; ELIZAL DEGONZALEZ, M. P. Degradation of the textile dyes Basic yellow 28 and Reactive black 5 using diamond and metal alloys electrodes. **Chemosphere**, v. 55, n. 1, p. 1-10, 2004.

CHAN, K.H.; CHU, W. modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. **Chemosphere**, v. 51, p. 305, 2003.

CHEN, W. R.; WU, C.; ELOVITZ, M. Reactions of thiocarbamate, triazine and urea herbicides, RDX and benzenes on EPA Contaminant Candidate List with ozone and with hydroxyl radicals. **Water Research**, v. 42, n. 1-2, p. 137-144, 2007

CHOU, S.; HUANG, C.; HUANG, Y.H. Heterogeneous and homogeneous catalytic oxidation by supported  $\gamma$ -FeOOH in a fluidized-bed reactor: kinetic approach. **Environmental Science & Technology**, v. 35, n. 6, p. 1247-1251, 2001.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: EdUSP, 1981.

COSTA, R. C. C. **Novos sistemas a base de óxidos de ferro para tratamento de contaminantes orgânicos em água**. 2005. 102f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.

COSTA, R. C. C. et al. Novel active heterogeneous Fenton system based on  $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$  (Fe, Co, Mn, Ni): the role of  $\text{M}^{2+}$  species on the reactivity towards  $\text{H}_2\text{O}_2$  reactions. **J. Hazard. Mater**, v. 129, p. 171, 2006.

COSTA, L. L. **Aplicação de nanotubos de titânia na fotodegradação de corantes**. 2009. 100f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de Brasília, 2009.

DANTAS, T.L.P. et al. Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  /carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 118, n. 1-2, p. 77-82, 2006.

DOMÉNECH, X.; JARDIM, W.F.; LITTER, M.L. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogênea. **Rede CYTED**, La Plata, 2001; Cap. 1.

FENTON, H.J.H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, v. 65, p. 899-910, 1894.

FENG, D.L.; WU, D.; DUAN, L.M. Fenton-like oxidation of refractory chemical wastewater using pyrite. **Advanced Materials Research**, v. 518, p. 2518– 2525, 2012.

FONTES, W.C. et al. Mortars for laying and coating produced with iron ore tailings from tailing dams. **Construction and Building Materials**, v. 112, p.988–995, 2016.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE (FEAM). **Banco de declarações ambientais**. Belo Horizonte, 2017. Disponível em: <<http://www.feam.br/declaracoes-ambientais/>>. Acesso em: 06 nov. 2017.

GAO, Y.; MUCCI, A. Acid base reactions, phosphate and arsenate complexation, and their competitive adsorption at the surface of goethite in 0.7 M NaCl solution. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 65, p. 2361, 2001

GUALTIERI, A. F.; VENTURELLI, P. In situ study of the goethite-hematite phase transformation by real time synchrotron powder diffraction. **American Mineralogist**, v. 84, p. 5-6, 1999.

GUIMARÃES, I.R. **Utilização de óxidos de ferro naturais para a oxidação de compostos orgânicos**, Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - UFLA, Lavras- MG, 2007.

HARTMANN, M.; KULLMANN, S.; KELLER, H. Wastewater treatment with heterogeneous Fenton-type catalysts based on porous materials. **Journal of Materials Chemistry**, v.20, p. 9002–9017, 2010.

HUANG, H.; LU, M.C.; CHEN, J.N. Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides. **Water Research**, v. 35, n. 9, p. 2291, 2001.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO (IBM). **Gestão e manejo de rejeitos de mineração**. Brasília, 2017. Disponível em: < <http://www.ibram.org.br>>. Acesso em: 03 nov. 2017.

JADHAV, D. A.; GHADGE, A. N.; GHANGREKAR, M.M. Enhancing the power generation in microbial fuel cells with effective utilization of goethite recovered from mining mud as anodic catalyst. **Bioresource Technology**, v.191, p.110–116, 2015.

KLEIN, C., Manual of **Mineral Science**, 2ª edição, New York, 2001.

KWAN, W.P.; VOELKER, B.M. Decomposition of Hydrogen Peroxide and Organic Compounds in the Presence of Dissolved Iron and Ferrihydrite. **Environmental Science & Technology**, v. 36, n. 7, p. 1467, 2002.

KWAN, W.P.; VOELKER, B.M. Rates of Hydroxyl Radical Generation and Organic Compound Oxidation in Mineral-Catalyzed Fenton-like Systems. **Environmental Science & Technology**, v. 37, p. 1150, 2003.

KWON, B. G. et al. Characteristics of *p*-chlorophenol Oxidation by Fenton's reagent. . **Water Research**, v. 33, n. 9, p. 2118- 2118, 1999.

LEAL, L. Veias ainda abertas. **Revista Poli: Saúde, Educação e Trabalho**, n. 38. p.4-14, 2015.

LUZ, A.B.; SAMPAIO, J.A.; ALMEIDA, S.L.M. **Tratamento de minérios**. 4.ed. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral - Ministério da Ciência e Tecnologia, 2004.

MACHADO, L. et al. Rhodamine B in the Agate Industry. **Water Air Soil Pollut**, v. 223, p. 1753–1764, 2012.

NAMKUNG, K.C.; BURGESS, A.E.; BREMNER, D.H. A Fenton-like oxidation process using corrosion of iron metal sheet surfaces in the presence of hydrogen peroxide: A batch process study using model pollutants. **Environmental Technology**, v. 26, p. 341, 2005.

NASCIMENTO, K. N. S. **Processos fotocatalíticos em corantes orgânicos**. 2015.91f. Dissertação Mestrado em Ciência dos Materiais- Universidade Federal do Vale do São Francisco, Juazeiro-BA, 2015.

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

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M.C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, v. 36, p. 1-14, 2013.

PAZ, Y. C. R. Preferential photodegradation – why and how? **Chimie**, v. 9, p. 774-787, 2006.

PIGNATELLO, J. J. Dark and photoassisted  $\text{Fe}^{3+}$  catalysed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. **Env. Sci. Technol.** v. 26, n. 5, p. 944-951, 1992.

SANTANA, J.N.F. **Estudos de Reaproveitamento dos resíduos das barragens de minério de ferro para uso na pavimentação de rodovias e fabricação de blocos intertravados**. 2013. 131f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

SCHEWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization. **Weinheim: Wiley-VCH**, p.137, 1991.

SHETTIMA, A.U. et al. Evaluation of iron ore tailings as replacement for fine aggregate in concrete. **Construction and Building Materials**, v. 120, p.72–79, 2016.

STEVIC, D. et al. Hematite core nanoparticles with carbon shell: Potential for Environmentally Friendly Production from Iron Mining Sludge. **JMEPEG**, v.25, p.3121–3127, 2016.

SZPYRKOWICZ, L.H. et al.. Performance of electrochemical reactor for treatment of tannery wastewaters. **Chemical Engineering Science**, v. 56, p. 1579-1586, 2001.

VALCARCEL, Y. et al. Seasonal variation of pharmaceutically active compounds in surface (Tagus River) and tap water (Central Spain). **Environmental Science and Pollution Research** , v.20, p.1396, 2013.

VALENTINE, R.L.; WANG, H.C.A. Iron oxide surface catalyzed oxidation of quinoline by hydrogen peroxide. **Journal of Environmental Engineering**, v. 124, p. 31, 1998.

VILLA, R. D.; NOGUEIRA, R.F.P. Oxidation of p, p'- DDT and p, p'- DDE in highly and long-term contaminated soil using Fenton reaction in a slurry system. **Science of The Total Environment**, v 371, p. 11-18, 2006.

WALLING, C.; KATO, S. Oxidation of alcohols by Fenton's reagent, Effect of copper ion. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 93, n. 17, p. 4275-4281, 1971.

YUNHONG, C. et al. Test research on the effects of mechanochemically activated iron tailings on the compressive strength of concrete. **Construction and Building Materials**, v.118, p.164-170, 2016.

## **CAPÍTULO I**

### **AMOSTRAS DE MINÉRIO DE FERRO COMO CATALISADORES PARA DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS**

## I.1 INTRODUÇÃO

A indústria mineral no Brasil se destaca por um crescimento de 550% na produção da indústria extrativa mineral (mineração e lavra garimpeira), nos últimos 10 anos. Essa produção acontece em 3.354 minas, a grande maioria a céu aberto, de pequeno porte e para uma ampla gama de minerais não metálicos, que produzem 72 substâncias minerais, das quais 23 são metálicas, 45 não metálicas e 4 energéticas. Por outro lado, a geração de resíduos da mineração tem sido um desafio para essas indústrias, que possuem um elevado potencial poluidor do meio ambiente (IBRAM, 2014). Nesse contexto, a busca por novas tecnologias efetivas no tratamento e reaproveitamento de resíduos tem sido intensificada por questões ambientais relacionadas com os impactos gerados pela indústria de mineração, a legislação ambiental e fiscalização.

O montante de rejeitos gerados nos processos de produção de substâncias minerais pode ser estimado a partir da diferença entre a produção bruta e a produção beneficiada. A quantidade de rejeitos, em alguns casos, é igual à da substância produzida. Para cada tonelada de minério de ferro processado, por exemplo, tem-se cerca de 0,4 toneladas de rejeitos. A projeção para o período 2010-2030 aponta que o beneficiamento de minério de ferro irá contribuir com cerca de 41% do total de rejeitos gerados pelas mineradoras no Brasil (IPT, 2016).

Alguns trabalhos têm investigado o reaproveitamento de resíduos da mineração de ferro e sua utilização no tratamento de efluentes contaminados, uma vez que os óxidos de ferro podem ser usados como catalisadores da reação do tipo Fenton (HUANG *et al.*, 2001; LU, 2000; LU *et al.*, 2002). Valentine e Wang (1998) investigaram a degradação da quinolina e nitrobenzeno em efluentes industriais usando  $H_2O_2$  como agente oxidante e goetita ( $\alpha$ - $FeOOH$ ) como catalisador. Um novo sistema Fenton que combina  $H_2O_2$  com ácido orgânico ( $HCOOH$ ) e óxido de ferro (limonita natural) foi desenvolvido pela Petrobras do Brasil SA (SOUZA, 2003). Esse novo sistema é capaz de atuar na oxidação de compostos orgânicos presentes em água e em cargas de óleo. Araújo *et al.*, (2008) estudaram o processo Fenton heterogêneo utilizando hematita ( $Fe_2O_3$ ) como catalisador na oxidação de Vermelho de Drimarem alcançando 99% de remoção após 120 min de reação.

Outros trabalhos relatam a degradação do corante Rodamina B (RhB), bastante usado como modelo de contaminante orgânico em processos de oxidação. Hou *et al.* (2011) investigaram a degradação do corante RhB utilizando  $Fe^0$  baseado no processo Fenton através

da variação da quantidade de oxidante  $H_2O_2$ , quantidade de catalisador e diferentes pHs do meio reacional. Eles concluíram que o corante pode ser efetivamente degradado (95%), em 30 minutos, com baixas quantidades de oxidante em  $pH = 4,0$ . Cuiping et al., (2012) relataram que hematita impregnada com grafite pulverizado na condição ideal (50 g.  $L^{-1}$  de catalisador, concentração inicial de  $H_2O_2$  de 10 g.  $L^{-1}$ ,  $pH = 3,92$ ,  $T = 30^\circ C$  e 180 rpm) removeu 94% de rodamina B de concentração 100 mg  $L^{-1}$  em 240 min de reação. Gan et al., (2013) investigaram o desempenho catalítico de ferro suportado em sílica que removeu quase 100% do corante em 40 min de reação, em  $pH = 5,0$ . Wang et al., (2014) estudaram a degradação de rodamina B usando catalisador sólido obtido de uma liga de Fe-Si-B removendo 100% do corante em 10 min de reação em  $pH = 3,0$ .

## **I.2 OBJETIVO**

### **I.2.1 OBJETIVO GERAL**

Essa parte do trabalho teve como objetivo avaliar o potencial catalítico de amostras de minério de ferro, tal como geradas na indústria de mineração, assim como otimizar as condições de reação do tipo Fenton heterogêneo visando aumentar a capacidade de remoção dos contaminantes orgânicos em meio aquoso.

### **I.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Determinar as propriedades físico-químicas das amostras de minério de ferro por meio de diferentes técnicas de caracterização;
- Avaliar a atividade catalítica das amostras de mineração através da degradação do corante rodamina B (RhB), azul de metileno (AM) e paracetamol (PRC) em meio aquoso via sistema Fenton heterogêneo.

## **I.3 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **I.3.1 AMOSTRAS DE MINÉRIO DE FERRO**

As amostras de minério de ferro foram coletadas na planta de beneficiamento da Pedreira Um Valemix, com diferentes teores de ferro, dependendo do ponto de coleta da planta. As amostras foram previamente britadas, moídas, pulverizadas e preparadas para análise química e granulométrica.

As três amostras analisadas neste trabalho (Fig. 5) foram identificadas conforme o ponto de coleta na planta de beneficiamento, ou seja, nas etapas de alimentação (A), concentrado (C) e rejeito (R).

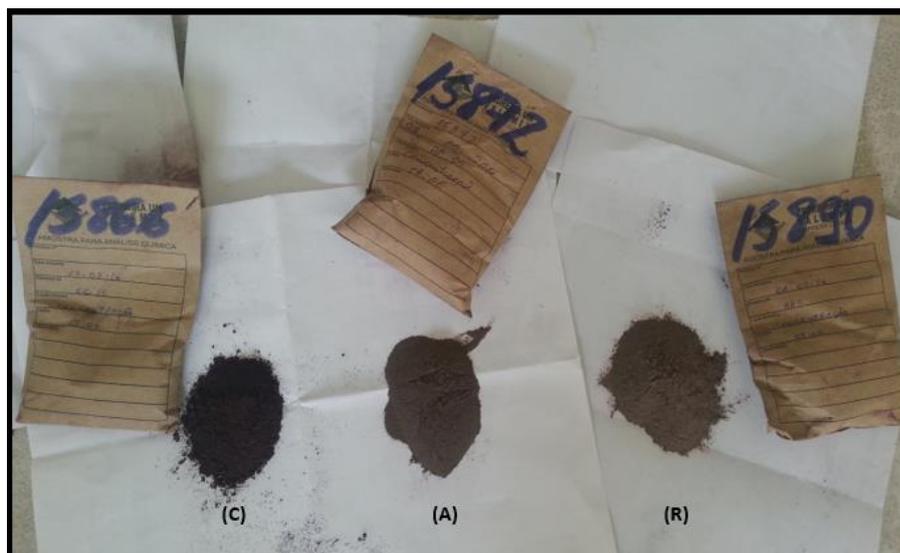


Figura 5- Amostras de minério de ferro cedidas pela empresa Pedreira Um Valemix.

Fonte: Próprio autor.

## I.3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

### I.3.2.1 Análise Química

A análise química das amostras para a determinação quantitativa dos constituintes elementares e teor de umidade foi realizada no laboratório da Pedreira Um Valemix. Os procedimentos operacionais seguiram o Sistema de Gestão da Qualidade da empresa de acordo com adaptações das normas ABNT NBR.

A análise de teor de água foi realizada usando metodologia adaptada da norma NBR ISO 3087 (Minérios de Ferro - Determinação do teor de umidade de um lote) e a determinação do teor de sílica foi realizada de acordo com metodologia adaptada da norma NBR ISO 2598-1 (Determinação do teor de silício – Métodos gravimétricos). A determinação do teor de ferro total foi realizada de acordo com a norma NBR 8577 (Determinação do teor de ferro por Dicromatometria) e a determinação do teor de alumina foi realizada de acordo com adaptação da norma NBR 8995 (Determinação do teor de alumínio por complexometria). A determinação do teor de fósforo foi realizada de acordo com metodologia adaptada da norma NBR ISO 4687-1 (Determinação do teor de fósforo – Método de espectrofotometria pelo azul de molibdênio)

e o teor de manganês foi determinado de acordo com a norma adaptada NBR 13739 (Determinação do teor de manganês total – Método colorimétrico do persulfato).

#### I.3.2.2 Difractometria de raios- X (DRX)

As análises de DRX das amostras de mineração foram realizadas em um Difratorômetro de raios X para amostras em pó (Rigaku, ULTIMA IV). As amostras foram obtidas utilizando radiação  $\alpha$  do Cu ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), corrente de 30mA e tensão de 40KV. Empregou-se uma variação angular de 5 a 75 °, passo de 0,02° e tempo de varredura de 1°  $\text{min}^{-1}$ .

Os dados gerados foram interpretados utilizando-se o software Match versão 2 de direitos da Crystal Impact, para a identificação das fases cristalinas presentes nas amostras.

#### I.3.2.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro Agilent Technologies Cary 630 FTIR, acoplado a um acessório de reflectância total atenuada (ATR) com cristal de seleneto de zinco (ZnSe). A faixa espectral usada foi de 650 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

#### I.3.2.4 Adsorção / Dessorção de N<sub>2</sub>

As análises de Fisissorção de N<sub>2</sub> a 77 K dos catalisadores foram realizadas no laboratório Mössbauer do Departamento de Química da UFMG, utilizando o equipamento Surface Area and Porosity - Gemini VII – Micromeritics. Foi realizado um pré-tratamento à 200° C durante 6 h para eliminar água adsorvida por meio do Sample Degas System - VacPrep 061 – Micromeritics.

A distribuição de tamanho de poros foi calculada a partir da isoterma de adsorção de N<sub>2</sub> usando o método BJH. A área específica foi calculada utilizando a equação BET na região de baixa pressão ( $P/P_0$  até 0,2).

### I.3.2.5 Redução a Temperatura Programada (TPR)

Os testes de redução à temperatura programada (TPR) (Chembet 3000, Quantachrome) foram realizados pelo monitoramento de consumo de hidrogênio por meio de um detector de condutividade térmica. Foram empregados cerca de 10 mg de amostra e mistura de gases contendo 5% de H<sub>2</sub> em N<sub>2</sub>, com fluxo de 80 mL min<sup>-1</sup>. A atenuação de trabalho foi ajustada para 32 e a corrente do equipamento calibrada em 150 mA. A taxa de aquecimento do forno com controle de temperatura durante a análise foi de 10°C min<sup>-1</sup>, de 25 a 950°C. Os ensaios foram realizados no Laboratório Mössbauer do Departamento de Química da UFMG.

### I.3.2.6 Testes Catalíticos

#### I.3.2.6.1 Decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Inicialmente, as amostras de minério de ferro foram estudadas como catalisadores da reação de decomposição do peróxido de hidrogênio. O peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) é um composto termodinamicamente pouco estável, decompondo-se exotermicamente a oxigênio molecular e água de acordo com a Equação 18 (Filho, 1999).



A decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi medida indiretamente pelo volume liberado de O<sub>2</sub>, formada de acordo com a Equação 18. Os ensaios foram realizados em um sistema fechado mostrado na Fig. 6, contendo 3,0 mL de solução 50% (v/v) de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Synth), 5,0 mL de água destilada e 50 mg de catalisador, sob agitação magnética em temperatura ambiente.

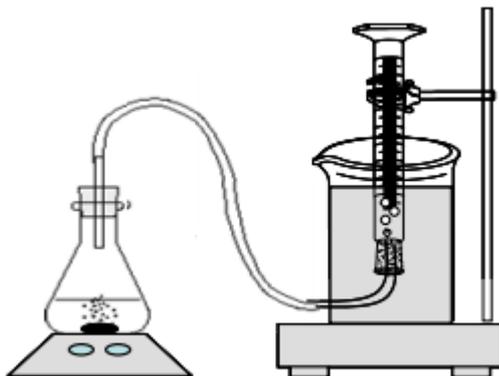


Figura 6 – Representação esquemática do sistema utilizado nos ensaios de decomposição de  $H_2O_2$  pelas amostras de minério de ferro.

Fonte: GUIMARÃES (2007).

Os ensaios de decomposição de  $H_2O_2$  foram realizados na presença e na ausência de sequestrador de radicais, visando estudar o mecanismo da reação. A adição de um composto orgânico (exemplo: fenol, ácido ascórbico, hidroquinona, etc) como sequestrador de radicais é relatado na literatura como uma metodologia para determinação do mecanismo de reação de decomposição de  $H_2O_2$  (CASTRO et al., 2009). Nos testes com sequestrador de radicais, utilizou-se uma solução de fenol, que pode levar a uma inibição da formação dos produtos de decomposição (radicais) e comprovar que o mecanismo de reação é radicalar. Os experimentos foram realizados a temperatura ambiente, usando 3,0 mL de solução 50% (v/v) de  $H_2O_2$ , 5,0 mL de solução de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  de fenol e 50 mg de catalisador, sob agitação magnética. O volume de  $O_2$  liberado na reação foi medido pelo deslocamento da coluna de água da proveta invertida (Fig. 6).

#### I.3.2.6.2 Degradação da rodamina B

Os ensaios de avaliação catalítica foram realizados em batelada com as amostras de mineração proveniente da alimentação (A), concentrado (C) e rejeito (R). As condições reacionais foram investigadas, adicionando-se diferentes tipos de ácidos (inorgânicos e orgânicos), quantidade de catalisador, pH do meio reacional e quantidade de oxidante.

Foi avaliado o efeito da adição de diferentes ácidos inorgânicos e orgânicos sobre a atividade catalítica: ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido acético e ácido fórmico. As reações com adição de ácido foram conduzidas usando 50 mg de catalisador, 8 mL de uma solução aquosa de rodamina B com concentração de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , 0,1 mL de ácido e 0,1 mL de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Os reatores foram levados à agitação em um equipamento Rocking Mixer e modelo KJ - 201BY da marca Global Trade, monitorados em intervalos de tempo de 15 minutos. Após a reação, as suspensões foram centrifugadas por 5 min com velocidade de 3500 rpm e o sobrenadante foi coletado e filtrado usando filtro Hydrophilic PTFE de  $0,45 \mu\text{m}$  antes da análise por Espectroscopia UV-Vis (Agilent Technologies, modelo Cary 60), no comprimento de onda de 554 nm

Além disso, para averiguar o efeito do pH na degradação da rodamina B foram realizados ensaios em diferentes pHs (3,0, 5,0, 7,0 e 9,0), na presença dos catalisadores A, C e R e usando ácido fórmico e peróxido de hidrogênio. As soluções de ácido fórmico nas faixas de pH de 3,0 até 7,0 foram preparadas através da diluição do reagente ácido fórmico P.A (Sigma-Aldrich) em água destilada. Para a solução de pH 9,0 foi feito um ajuste de pH da solução de ácido fórmico P.A. usando hidróxido de potássio  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ .

A influência da quantidade de catalisador sobre a remoção de rodamina B foi estudada variando-se a massa de 20 a 65 mg dos catalisadores A, C e R, usando condições previamente estabelecidas, ou seja, na presença de peróxido de hidrogênio e ácido fórmico em pH 3,0.

As reações de degradação foram avaliadas utilizando-se espectroscopia UV-Vis em varredura espectral de 400 a 800 nm no espectrofotômetro Agilent Technologies, modelo Cary 60, monitorando especificamente o comprimento de onda de 554 nm. A avaliação da eficiência da degradação do corante frente à reação do tipo Fenton foi feita através da determinação das concentrações remanescentes da rodamina B. Estas foram determinadas através de uma curva de padrão de calibração do corante rodamina B e posteriormente determinou-se a razão das concentrações do intervalo de tempo da batelada pela concentração inicial do corante.

A quantidade de corante removida da solução foi determinada utilizando-se a Equação 19.

$$\%Remoção = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \times 100 \quad (\text{Eq. 19})$$

Em que  $C_0$  e  $C_f$  correspondem às concentrações de corante inicial e final, respectivamente.

#### I.3.2.6.3 Degradação de azul de metileno (AM) e paracetamol (PRC)

As amostras de minério de ferro foram ainda avaliadas como catalisadores dos contaminantes orgânicos: o corante AM e o fármaco PRC, na ausência de promotores e em pH neutro.

##### - Sistema $H_2O_2$ / catalisador

Os ensaios de avaliação catalítica para as moléculas de azul de metileno e paracetamol foram realizados em batelada com as amostras de mineração proveniente da alimentação (A), concentrado (C) e rejeito (R). Os testes catalíticos foram realizados utilizando-se a metodologia adaptada de Castro et al. (2009). Utilizou-se 10 mg de catalisador, 9,8 mL da solução de composto orgânico com concentração inicial de 10 mg.  $L^{-1}$  (azul de metileno e paracetamol), empregadas como moléculas modelo, e 0,2 mL de  $H_2O_2$  35% (v/v). Os testes de oxidação do corante azul de metileno foram monitorados por Espectrometria UV-visível (Shimadzu-UV-1601 PC) na absorvância visível da solução em  $\lambda=665$  nm. As reações de oxidação do paracetamol foram monitoradas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), utilizando metodologia adaptada da Farmacopéia Brasileira para análise desse fármaco (ANVISA, 2010). Duas fases móveis foram empregadas sendo a fase denominada “A” correspondendo a água do tipo I e a fase denominada “B” foi acetonitrila. Inicialmente, empregou-se uma eluição isocrática (quando a composição da fase móvel fica inalterada no cromatograma) por 18 segundos empregando 90% de fase A e 10% de fase B. Posteriormente, variou-se a concentração de fase B de 10% em 18 segundos para 25% em 120 segundos. Manteve-se essa proporção por 360 segundos. Em seguida, variou-se linearmente a concentração de fase B, de 25% em 480 segundos para 10% em 540 segundos. A detecção foi realizada em  $\lambda=243$  nm.

- Sistema  $\text{H}_2\text{O}_2$ / HFor / catalisador

O sistema com peróxido de hidrogênio, ácido fórmico e catalisador foi utilizado para avaliação do efeito da adição do ácido orgânico no meio reacional na remoção de azul de metileno com a metodologia do estudo cinético adaptada do trabalho de Guimarães (2007). Após 120 min de reação entre ácido fórmico e peróxido de hidrogênio, atinge-se o chamado “tempo ótimo” de preparo da mistura, por alcançar maior eficiência na remoção do composto orgânico. Assim, a reação de oxidação do AM foi avaliada antes do tempo ótimo da mistura (entre 15 e 75 min) e foi avaliada após 120 min da reação da mistura equimolar. Cerca de 120 minutos anteriores ao início da reação, preparou-se uma solução equimolar (5 mmols) de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e HFor (Synth, 89% de pureza). Na oxidação, empregaram-se 10 mg de catalisador, 9,8 mL da solução do corante AM ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 0,2 ml da mistura  $\text{H}_2\text{O}_2$ / HFor. Foi avaliada a possibilidade de lixiviação das espécies de ferro presentes nos catalisadores por espectroscopia de absorção atômica utilizando um equipamento HITACHI- Z8200.

Na Figura 7 está ilustrada esquematicamente a sequência de realização do Capítulo 1:

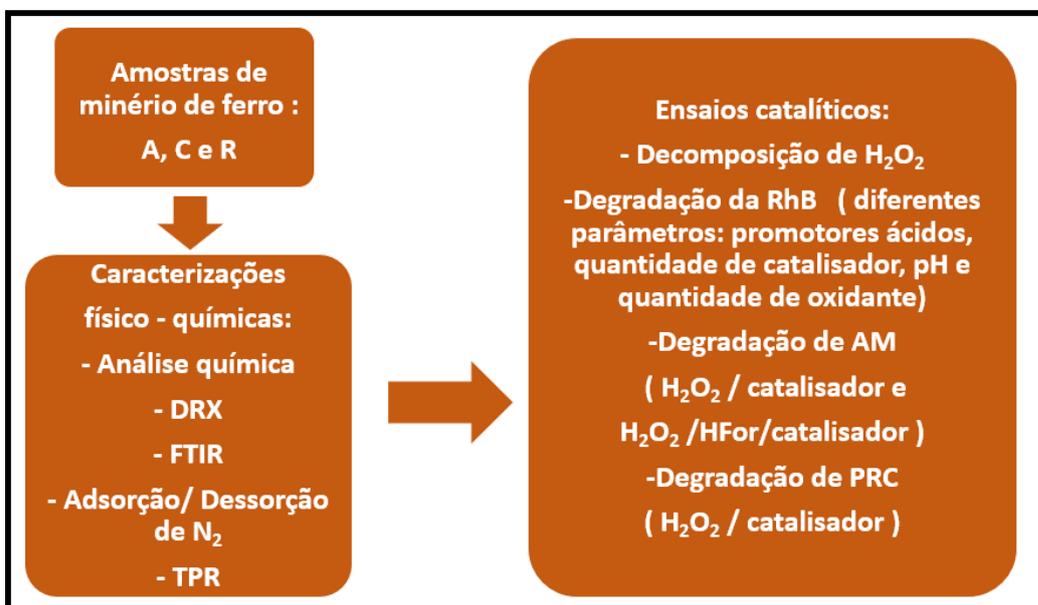


Figura 7 – Esquema geral da sequência de realização do capítulo I.

Fonte: Próprio autor.

## I.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### I.4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

#### I.4.1.1 Análise Química

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos da análise química das amostras.

Tabela 3 - Análise química dos componentes elementares das amostras.

Amostra	%SiO <sub>2</sub>	%Fe	%Mn	%P	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%H <sub>2</sub> O
A	11,6	60,2	0,10	0,02	0,9	0,1
C	6,1	65,7	0,03	0,01	0,3	0,0
R	65,7	21,4	0,07	0,01	0,8	0,0

Fonte: Próprio autor.

Os principais constituintes das amostras são ferro e sílica (Tabela 3). A concentração desses elementos difere nas três amostras, uma vez que as mesmas foram coletadas em pontos distintos da planta de beneficiamento da pedreira. Sendo assim, o concentrado (produto de interesse da indústria) apresenta o maior teor de ferro e menor teor de sílica, seguido do minério da alimentação (onde ocorre o início do processo de beneficiamento). Conseqüentemente, o rejeito da indústria que apresenta baixo valor agregado possui o menor teor de ferro e elevado teor de sílica.

Estes valores são condizentes com o estudo de Espósito (2000) que afirma que os rejeitos de minério de ferro são formados por hematita (de 10 a 15%), sendo o restante formado por quartzo. Ao realizar uma caracterização mineralógica dos rejeitos dispostos na Mina do Córrego do Feijão - MG, Gomes (2009) verificou que praticamente todo o ferro presente era proveniente da hematita e o quartzo era responsável por praticamente todo silício existente nas amostras estudadas, sendo os demais minerais presentes em baixos teores.

Além disso, Wolff (2009) caracterizou física e quimicamente rejeitos de sete usinas da VALE S.A. (Brucutu, Córrego do Feijão, Conceição, Cauê, Fábrica Nova, Alegria IBII, Alegria IBIII e Carajás) com o objetivo de fornecer informações para o desenvolvimento de novos

produtos e escolha de técnicas de processamento mineral mais adequadas. O teor de ferro variou entre 44 e 64% e foi encontrado principalmente nas formas de hematita e goethita.

#### I.4.1.2 Difractometria de raios X

Os difratogramas de raios X das amostras de minério de ferro são mostrados na Figura 8.

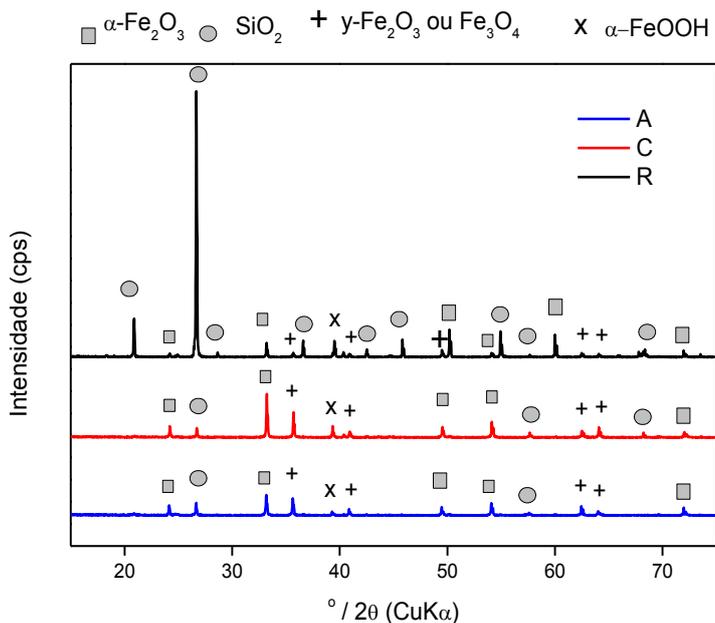


Figura 8 – Difratomogramas de raios X das amostras de minério de ferro.

Fonte: Próprio autor.

A fase de ferro hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) foi identificada nas três amostras: A [9015964], C [COD 9002161] e R [COD 9002161], de acordo com a literatura (SCHEWERTMANN et al., 1991), assim como magnetita ou maghemita: A [9013530], C [9013532] e R [9006317]. O difratograma da estrutura cúbica da maghemita é muito semelhante ao da magnetita, sendo difícil diferenciar essas fases por DRX (SCHEWERTMANN et al., 1991). Também foi possível observar difrações referentes a goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ): A [9003078], C [9010410] e R [9003080], de acordo com a literatura (SCHEWERTMANN et al., 1991).

No difratograma da amostra do rejeito foi possível identificar difrações intensas referentes a fase quartzo [1011159], seu constituinte majoritário. Nas amostras da alimentação e do concentrado, com menores teores de sílica, difrações com menores intensidades foram observadas e as cinco fases identificadas (hematita, goethita, maghemita e/ou magnehtita e quartzo) estão presentes nas três amostras.

#### I.4.1.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

A Figura 9 apresenta os espectros FTIR obtidos para as amostras de minério de ferro.

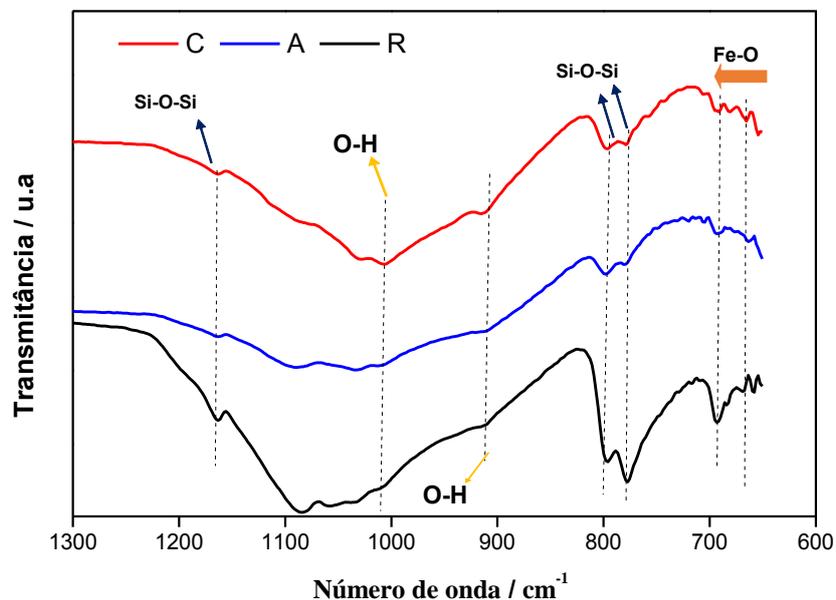


Figura 9 - Espectro na região do infravermelho das amostras de minério de ferro.

Fonte: Próprio autor.

Espectros na faixa do infravermelho de óxidos de ferro estão bem estabelecidos. A banda de absorção em baixo número de onda ( $624\text{ cm}^{-1}$ ) é devido à vibração de rede Fe-O (SCHEWERTMANN et al., 1991). A hematita tem absorção intensa em números de onda abaixo de  $750\text{ cm}^{-1}$  (vibrações de estiramento Fe-O). Já o quartzo tem absorção intensa em 1000

$\text{cm}^{-1}$  (vibrações de estiramento Si-O-Si) e também entre  $777$  e  $796 \text{ cm}^{-1}$  (SCHEWERTMANN et al., 1991).

A magnetita apresenta banda de absorção intensa entre  $600$  e  $650 \text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao alongamento do grupo Fe-O dos modelos tetraédrico e octaédrico. As bandas de vibração de OH em  $909 \text{ cm}^{-1}$  que vibram para dentro e para fora do plano são atribuídas à Fe-O-H na goethita, assim como entre  $1004 \text{ cm}^{-1}$  (GOTIC et al., 2007).

Os espectros de FTIR das amostras de minério de ferro corroboram os dados obtidos na identificação das fases cristalinas dos materiais por DRX.

#### I.4.1.4 Adsorção / Dessorção de $\text{N}_2$

A Figura 10 mostra as isotermas de adsorção/dessorção física de  $\text{N}_2$  obtidas para a caracterização das propriedades texturais das amostras.

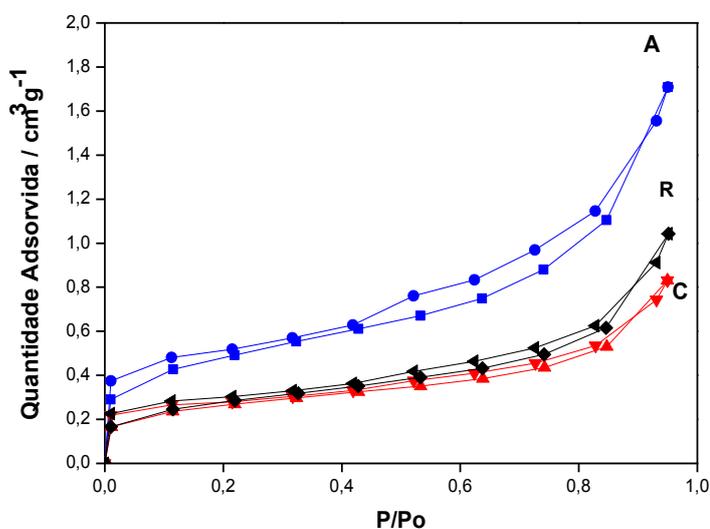


Figura 10- Isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  para as amostras A, C e R.

Fonte: Próprio autor.

As isotermas das amostras de minério de ferro podem ser classificadas como do tipo II, obtidas para adsorventes não porosos ou macroporosos (THOMMES et al., 2015). O tipo de isoterma é função da textura porosa do material, incluindo o volume e o formato dos poros. Os

resultados mostram que todos os catalisadores são não porosos, com área específica menor que  $1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ .

#### I.4.1.5 Redução a Temperatura Programada (TPR)

A Figura 11 apresenta os resultados da análise de redução à temperatura programada de  $\text{H}_2$ .

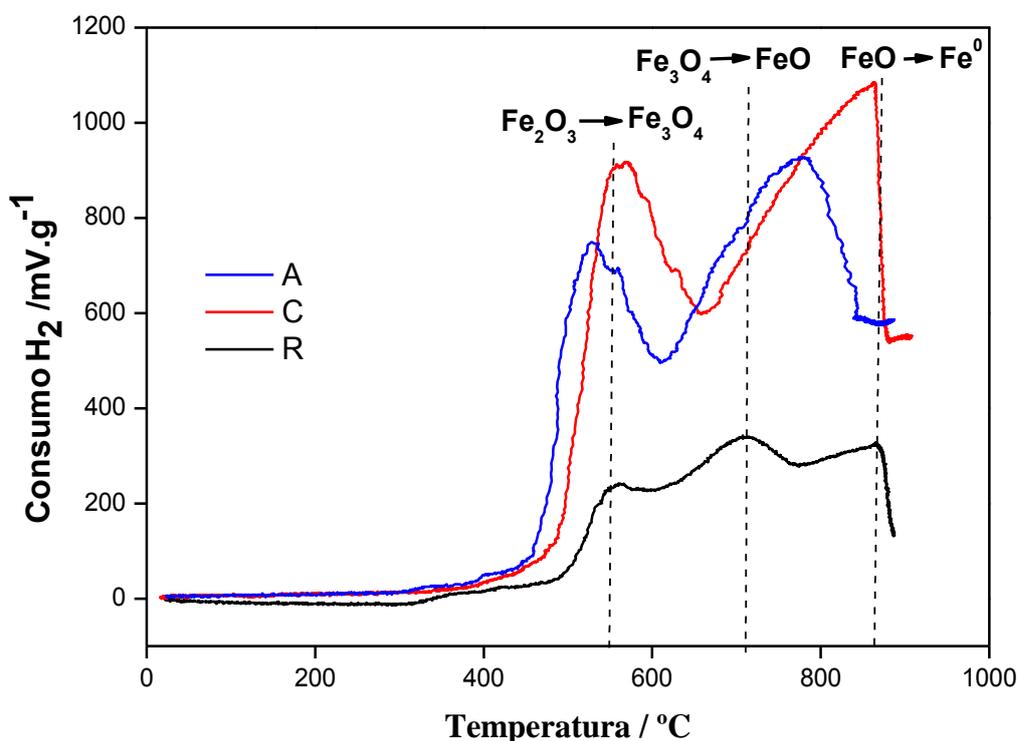


Figura 11 - Perfis de redução à temperatura programada (TPR) das amostras A, C e R.

Fonte: Próprio autor.

Pode-se observar que todas as amostras possuem fases redutíveis. Essas fases são relacionadas às espécies de ferro que são as únicas espécies redutíveis presentes na composição química das amostras. O perfil de TPR obtido para a amostra do rejeito R mostra três regiões de consumo de hidrogênio. Observa-se o início do consumo de  $\text{H}_2$  próximo a  $500^\circ\text{C}$ , referente a redução da fase hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) em magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). A segunda banda de redução,

centrada em 700°C, se refere à transformação de magnetita em wustita (FeO) e, na terceira banda ( $\approx 750-900^\circ\text{C}$ ), ocorre a redução de FeO à Fe metálico (ABREU et al., 2012).

Os perfis de TPR das amostras da alimentação e concentrado mostram apenas duas regiões de consumo de hidrogênio, que correspondem a redução de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e subsequente redução da  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  para Fe metálico (TIERNAN et al., 2001), conforme as Equações 26 e 27. Para essas amostras, a redução de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) para wustita (FeO) e a transformação de wustita (FeO) em Fe metálico aparece como uma única banda larga em temperaturas de 600-900°C.



A maior intensidade das bandas de redução obtidas para C está possivelmente relacionada ao maior teor de ferro no concentrado, seguida de A e R, de acordo com a composição química das amostras (Tabela 3). Além disso, verifica-se uma ligeira diminuição na temperatura inicial de redução do C e A em relação ao rejeito R, possivelmente associada ao maior teor de ferro e a presença de espécies mais expostas facilitando a redução dessas amostras.

#### I.4.2 TESTES CATALÍTICOS

As amostras de minério de ferro foram analisadas tal como geradas na indústria como catalisadores em reações do tipo Fenton para a degradação de contaminantes orgânicos. Nessa seção, serão apresentados os resultados obtidos nos experimentos de decomposição de peróxido de hidrogênio e degradação de contaminantes orgânicos em meio aquoso (rodamina B, azul de metileno e paracetamol). Além disso, foi estudada a influência dos parâmetros de oxidação do corante RhB variando-se o pH da solução, quantidade de catalisador, oxidante e adição de ácidos (inorgânicos e orgânicos) à mistura reacional.

### I.4.2.1 Decomposição de $H_2O_2$

Os resultados dos testes catalíticos de decomposição de  $H_2O_2$  são apresentados na Figura 12.

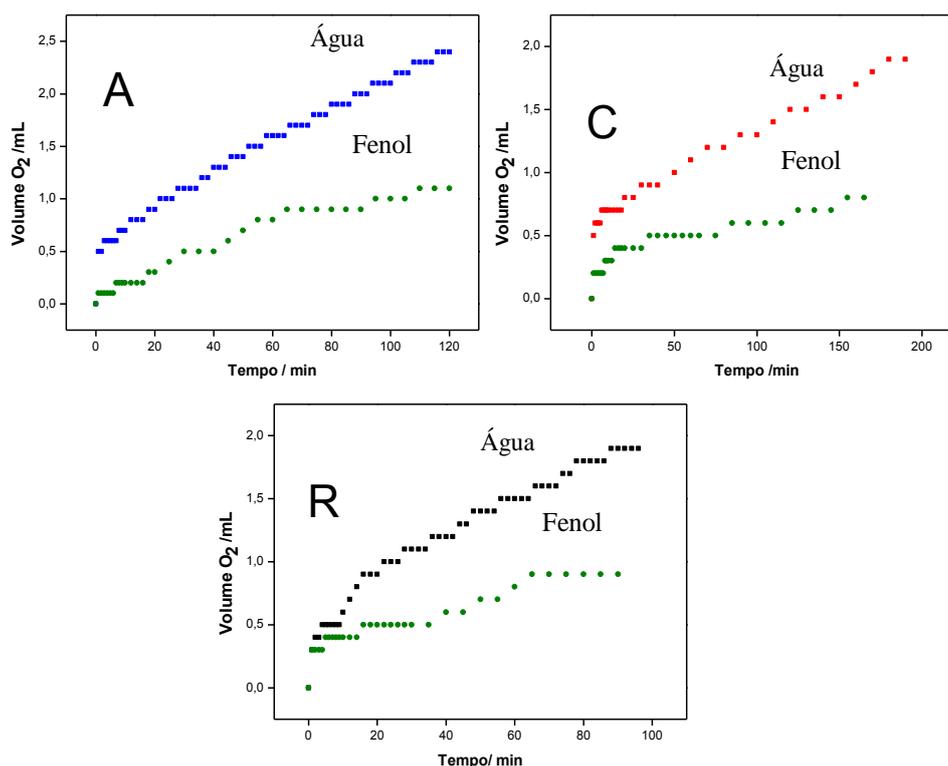


Figura 12 – Decomposição de peróxido de hidrogênio na presença do catalisador A, C e R e o efeito da adição de fenol como sequestrador de radicais. (Condições:  $25^\circ C$ , 50 mg de catalisador,  $[H_2O_2] = 6,2 \text{ mol L}^{-1}$  e  $[C_6H_5OH] = 50 \text{ mg. L}^{-1}$ ).

Fonte: Próprio autor.

Todas as amostras se mostraram ativas para a decomposição de  $H_2O_2$ , indicando potencial de aplicação como catalisadores de reações do tipo Fenton. As constantes de velocidade de decomposição de  $H_2O_2$  foram determinadas considerando reação de pseudo primeira ordem por meio da regressão linear de acordo com as equações:

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = K_{aparente}[H_2O_2] \quad (\text{Eq. 22})$$

$$\ln \frac{[H_2O_2]}{[H_2O_2]_0} = -K_{aparente} \cdot t \quad (\text{Eq. 23})$$

onde  $K_{aparente}$  é a constante de velocidade específica de pseudo primeira ordem de decomposição do  $H_2O_2$ . Sendo  $[H_2O_2]$  a concentração de peróxido de hidrogênio no tempo  $t$  e  $[H_2O_2]_0$  a concentração de peróxido inicial.

Os valores obtidos para as amostras da alimentação, concentrado e rejeito foram:  $8,98 \times 10^{-4}$ ,  $9,05 \times 10^{-4}$  e  $7,35 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ , respectivamente. As constantes de velocidade das amostras A e C apresentam valores próximos entre si e a amostra R apresentou o menor valor. Isso pode ser atribuído à menor concentração de espécies de ferro na amostra do rejeito.

Lousada et al. (2013) verificaram que, na presença de hematita pura (0,2 g), a constante de velocidade de decomposição de peróxido foi de  $2,1 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$  à 25 °C. Ma et al. (2012) estudaram a decomposição de  $H_2O_2$  na presença de ferrihidrita, em pH neutro, variando-se a concentração do oxihidróxido de 0,2 à 0,6 g  $L^{-1}$  e verificaram que a velocidade específica foi de  $1,33 \times 10^{-4}$ ,  $3,97 \times 10^{-4}$  e  $3,17 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ . Silva et al. (2009) e Magalhães et al. (2007) estudaram a decomposição de peróxido de hidrogênio na presença de hematita e magnetita puras e obtiveram valores de constantes de velocidade iguais a  $0,019 \times 10^{-4}$  e  $1,8 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ , respectivamente. Guimarães (2007) estudou a decomposição de peróxido de hidrogênio na presença de limonita natural e verificou que a velocidade específica foi de  $9,4 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$  à 25°C.

Assim, pode-se perceber que os valores de constante de velocidade obtidos em outros trabalhos são próximos das amostras estudadas (A, C e R), apesar de haver algumas variações nas condições utilizadas nos experimentos.

Com o objetivo de estudar o mecanismo da reação de decomposição de  $H_2O_2$  (Eq. 22), foram realizados ensaios adicionando-se um composto orgânico (fenol) à mistura reacional.



Para todas as amostras, observou-se claramente que o volume de  $O_2$  liberado diminuiu com a adição de fenol (Fig. 12). Isso indica que o processo de decomposição de  $H_2O_2$  na presença dos catalisadores estudados ocorre por mecanismo radicalar. Essa inibição da formação de  $O_2$  pode estar relacionada com a adsorção do composto orgânico nos sítios ativos dos óxidos e/ou reação com as espécies intermediárias geradas na decomposição do peróxido

de hidrogênio, tais como  $\bullet\text{OH}$  ou  $\bullet\text{OOH}$ . Assim, o fenol atua como um sequestrador desses radicais, impedindo a formação de  $\text{O}_2$  (OLIVEIRA et al., 2007).

#### I.4.2.2 Degradação de rodamina B.

A Figura 13 mostra a degradação de rodamina B na presença das amostras A, C e R e peróxido de hidrogênio.

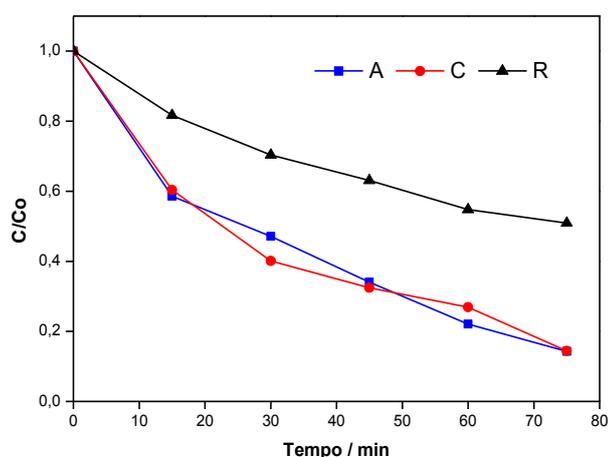


Figura 13 – Cinética de remoção de RhB na presença dos catalisadores A, C e R.

Condições:  $[\text{RhB}]_0 = 10 \text{ mgL}^{-1}$ , 0,1 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% (v/v) e 50 mg de catalisador.

Fonte: Próprio autor.

Os resultados indicaram que as amostras A e C apresentaram remoção similar de RhB ( $\approx 86\%$ ) em 75 min de reação. Entretanto, a amostra do rejeito apresentou uma menor atividade catalítica com remoção de aproximadamente 50% em 75 min. Isto pode ser atribuído ao menor teor de ferro presente nesta amostra se comparada com a alimentação e o concentrado.

Xue et al. (2009) estudaram a remoção de RhB em solução ( $5 \text{ mg L}^{-1}$ ), na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e óxidos de ferro II e III puros (70% de Fe), com razão molar ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$ ) entre 5 e 150. Eles verificaram que a remoção atinge um valor máximo com a razão molar de 100 em pH neutro, com  $2 \text{ g L}^{-1}$  de catalisador, que não há lixiviação de ferro. Portanto, a reação ocorre via Fenton heterogêneo com alto percentual de remoção de RhB ( $> 90\%$ ) para os óxidos de ferro II.

Os resultados obtidos em outros trabalhos corroboram a hipótese de que o percentual de ferro nas amostras estudadas de minério influenciam na eficiência da remoção dos corantes e que a presença de apenas  $\text{Fe}^{+3}$  nos catalisadores tornam o processo Fenton heterogêneo mais lento.

#### I.4.2.2.1 Adição de ácidos

O efeito da adição de diferentes ácidos sobre a cinética de degradação da rodamina B foi investigado e os resultados são apresentados na Figura 14.

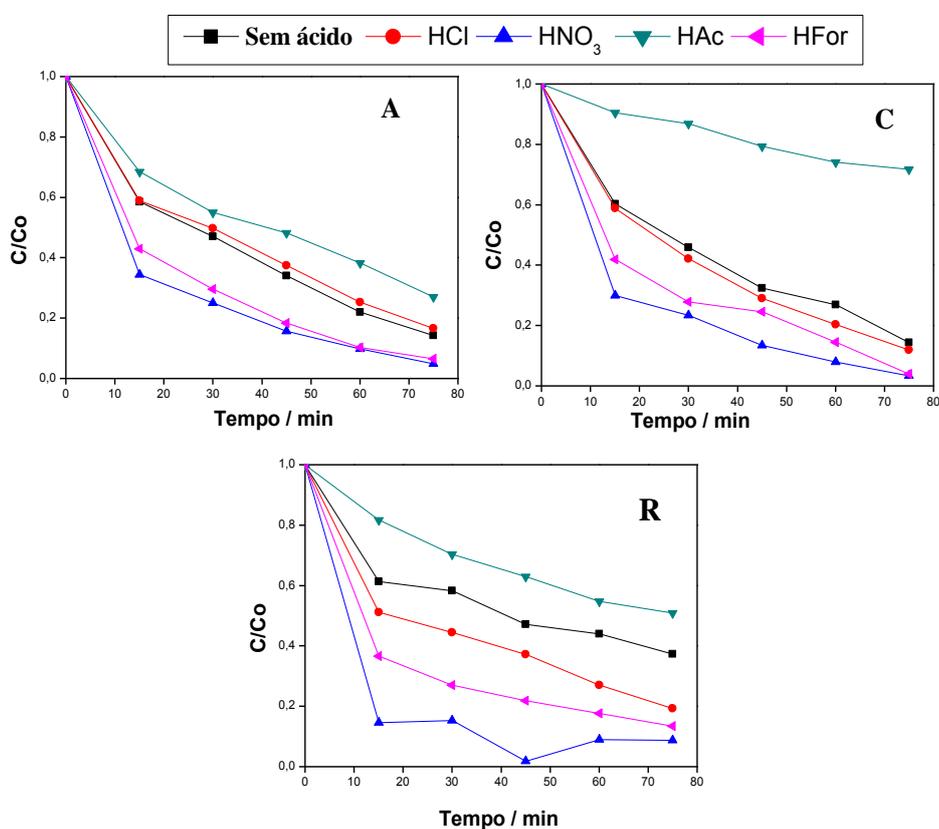


Figura 14 – Cinética de remoção de RhB na presença dos catalisadores A, C e R com adição de ácidos inorgânicos e orgânicos. Condições:  $[\text{RhB}]_0 = 10 \text{ mg/L}$ ,  $0,1 \text{ mL}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% (v/v),  $50 \text{ mg}$  de catalisador e  $0,1 \text{ mL}$  de promotor ácido (HCl,  $\text{HNO}_3$ , HAc ou HFor).

Fonte: Próprio autor.

Para todos os catalisadores (A, C e R), a adição de ácido acético (HAc) causou diminuição na taxa de degradação de RhB. O HAc é um ácido orgânico e a adição de outro composto orgânico ao meio reacional pode causar competição pelo radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), diminuindo assim a taxa de degradação de RhB (OLIVEIRA et al., 2004). Entretanto, para o HFor, que também é um ácido orgânico, observou-se um aumento na taxa de remoção de RhB para todos os catalisadores (Fig. 14). Ferraz e colaboradores (2007) afirmam que, para a adição de uma mistura equimolar de HFor:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à solução de um corante, o HFor não compete pelos radicais gerados na decomposição do peróxido de hidrogênio. Porém, em maiores quantidades de ácido orgânico no sistema reacional pode ocorrer a diminuição da taxa de oxidação do corante possivelmente devido ao consumo de  $\bullet\text{OH}$  pelo ácido orgânico. Além disso, Ferraz e colaboradores (2007) investigaram a maior atividade do sistema Fenton na presença de HFor e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> do ponto de vista do favorecimento termodinâmico na geração de radicais oxidantes. Estudos teóricos utilizando cálculos da Teoria Funcional da Densidade da mecânica quântica (DFT) mostraram que, se um elétron é doado ao sistema HFor/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pela oxidação dos íons ferrosos, por exemplo, presentes na superfície de um catalisador (óxidos de ferro), poderá ocorrer a formação do radical  $\bullet\text{OH}$  com liberação de 64,7 Kcal mol<sup>-1</sup>, ao passo que, na presença de apenas H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a energia liberada é de 25,4 Kcal mol<sup>-1</sup>. Dessa forma, a adição de HFor ao sistema Fenton favorece energeticamente a geração de radicais hidroxila, aumentando a taxa de degradação do corante, de acordo com os resultados obtidos.

Para os ácidos inorgânicos HCl e HNO<sub>3</sub>, de maneira geral, pode-se notar um aumento na taxa de degradação do corante. Isso possivelmente pode ser atribuído à lixiviação das espécies de ferro por solubilização em meio ácido promovendo degradação do corante em meio homogêneo. Vogel (1979) afirma que os ácidos clorídrico e nítrico diluídos dissolvem o ferro metálico formando sais de ferro (II) e (III), respectivamente. Estes sais ferrosos e férricos são derivados do óxido de ferro (II) e óxido de ferro (III), sendo os últimos mais estáveis. Além disso, para o HCl na presença do catalisador C, ocorreu a maior taxa de degradação do corante, em curto tempo de reação (15 min), o que pode estar relacionado com o maior teor de ferro nessa amostra.

#### I.4.2.2.2 Efeito do pH do meio reacional

Os resultados do efeito do pH do meio reacional na oxidação da RhB são apresentados na Figura 15.

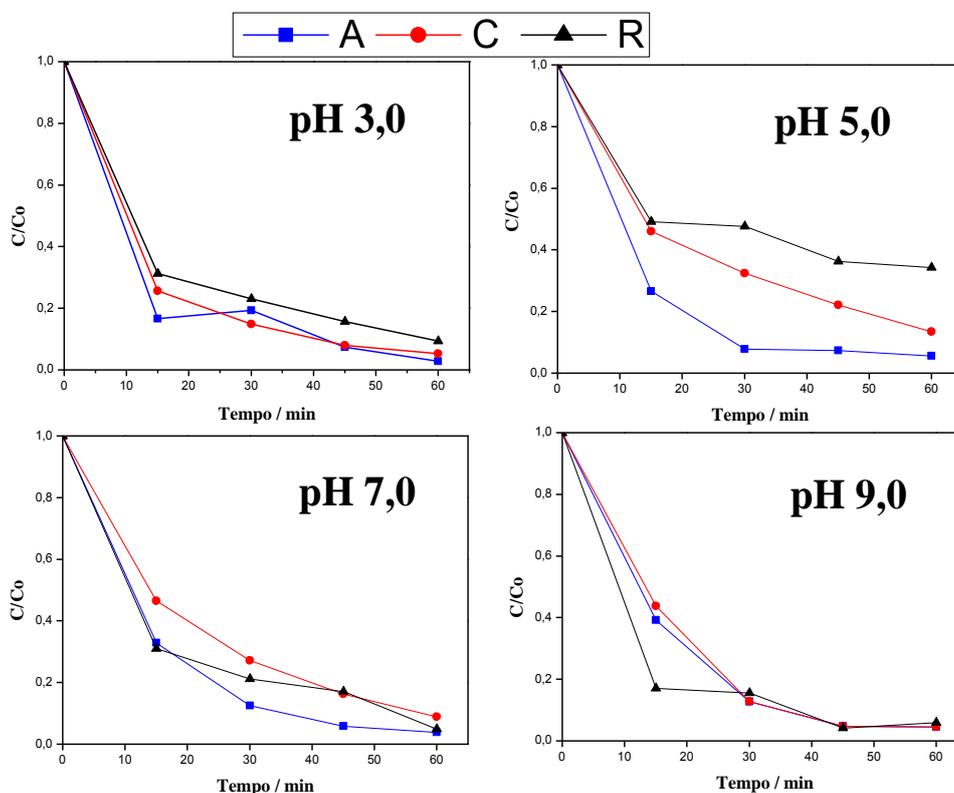


Figura 15 - Cinética de remoção de RhB em diferentes pHs do meio reacional na presença dos catalisadores A, C e R em pH 3,0 (a), pH 5,0 (b), pH 7,0 (c) e pH 9,0 (d). Condições:  $[RhB]_0 = 10 \text{ mgL}^{-1}$ , 0,1 mL de  $H_2O_2$  30% (v/v), 50 mg de catalisador e 0,1 mL de HFor em diferentes pHs.

Em  $pH = 3,0$  (Fig. 15-a), todos os catalisadores apresentaram perfil semelhante com significativa taxa de remoção de RhB, sendo ligeiramente menor para o R, possivelmente devido ao menor teor de ferro nessa amostra. Destaca-se que, de acordo com o diagrama de solubilidade (Figura 3) existe uma alta atividade iônica das espécies hidroxílicas catiônicas de  $Fe^{+2}$  nessa faixa de pH para amostras contendo hematita e goethita (Cornell e Schwertmann,1996). Isso indica que possivelmente houve lixiviação de espécies de ferro do catalisador sólido para a solução promovendo a catálise em meio homogêneo, aumentando a taxa de reação.

Em  $\text{pH} = 5,0$  (Fig. 15-b), houve uma diminuição da taxa de remoção de todos os catalisadores, especialmente em tempos curtos de reação ( $\approx 15$  min). Isso pode estar atribuído a uma menor atividade iônica das espécies nessa faixa de  $\text{pH}$ , como representado no diagrama de solubilidade, sugerindo menor lixiviação de ferro para a solução. A menor remoção de RhB pelo R pode ser devido ao menor teor de ferro nessa amostra. Além disso, efeitos de repulsão eletrônica entre o corante catiônico e os grupos protonados (ex.:  $\text{Si-OH}_2^+$  e  $\text{Fe-OH}_2^+$ ) na superfície de todos os catalisadores podem estar contribuindo para uma menor remoção do corante nesse  $\text{pH}$ .

Para o  $\text{pH} = 7,0$  (próximo do ponto de carga zero de óxidos de ferro como hematita, por exemplo) houve um ligeiro aumento na remoção de RhB (Fig. 15-c), especialmente no caso do R. Isso pode ser possivelmente devido a diminuição dos efeitos repulsivos entre o corante catiônico e grupos protonados na superfície dos catalisadores.

Vale ressaltar que os estudos realizados em  $\text{pH}$  neutro (7,0) demonstram a possibilidade de utilização das amostras de minério de ferro como catalisadores para o tratamento de efluentes, apresentando capacidade de remoção semelhantes (A, C e R).

A alta remoção do R em  $\text{pH} = 9,0$  pode ser devido à adsorção nos grupos silanóis ( $\text{Si-OH}$ ), com carga negativa ( $\text{Si-O}^-$ ) neste  $\text{pH}$  (Michelly, 2008), favorecendo a remoção do corante catiônico. Como o teor de sílica é maior no rejeito (R), a concentração dos grupos silanóis é maior. Além disso, existe uma moderada atividade iônica das espécies hidroxílicas aniônicas de  $\text{Fe}^{+3}$  nessa faixa de  $\text{pH}$  para amostras contendo hematita e goethita estudadas por Cornell e Schwertmann (1996), indicando uma possível contribuição da catálise em meio homogêneo.

#### I.4.2.2.3 Efeito da quantidade de catalisador

A Figura 16 apresenta os resultados do efeito da quantidade de catalisador no processo de degradação de RhB.

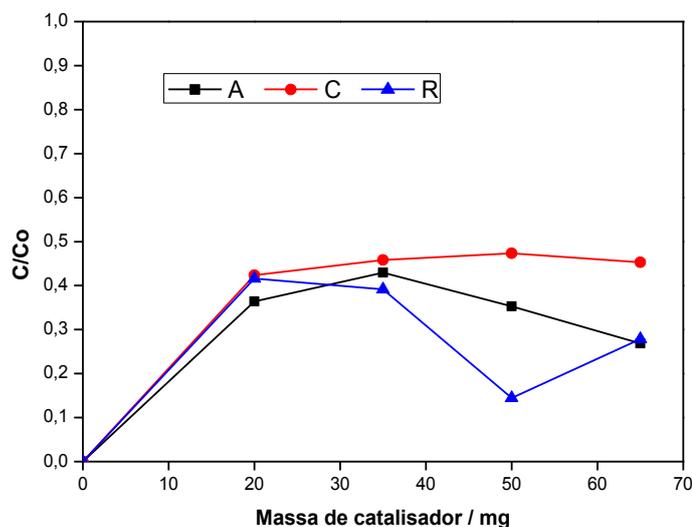


Figura 16 - Cinética de remoção de RhB em diferentes quantidades de catalisador A, C e R. Condições:  $[RhB]_0 = 10 \text{ mg/L}$ , 0,1 mL de  $H_2O_2$  30% (v/v), 20 à 65 mg de catalisador, 0,1 mL de HFor pH 3,0 e 75 min de reação.

Fonte: Próprio autor.

A reação sobre uma superfície catalítica envolve uma série de eventos dos quais, geralmente, só uma será a etapa mais lenta e, portanto, a controladora da velocidade. Teoricamente, quanto maior a concentração de catalisador maior a velocidade de reação (CIOLA, 1981). Entretanto, a medida que se aumenta a massa de catalisador sólido na mistura reacional (nesse caso líquida), podem ocorrer limitações difusionais.

Como as amostras de minério de ferro (A, C e R) são não porosas, nesse caso, ocorre somente transferência de massa externa (na camada limite de transferência de massa ao redor da partícula) dos reagentes do seio do fluido para a superfície externa do catalisador.

Em termos de tendência das curvas, para o catalisador A, observa-se que o aumento na quantidade de catalisador de 20 para 35 mg diminuiu ligeiramente a remoção de RhB, indicando que o aumento da massa de catalisador pode aumentar a concentração de sítios ativos, mas o excesso de sólido pode causar limitações difusionais. Aumentando-se ainda mais a quantidade de catalisador observa-se o aumento da taxa de remoção de RhB, possivelmente devido ao aumento da concentração da fase ativa de ferro. Para o catalisador C, com maior teor de ferro, a taxa de remoção do corante foi semelhante para todas as concentrações de catalisador

estudada, indicando que não há limitações difusionais. No caso do R, amostra com o menor teor de ferro, o aumento de massa de catalisador possivelmente aumentou a concentração da fase ativa de ferro causando maior taxa de remoção.

Dessa forma, a massa de 50 mg de catalisador foi selecionada para testes posteriores pois apresentou a maior remoção de RhB (85 % após 75 min de reação) para a amostra R. Para os catalisadores A e C, 50 mg de amostra também apresentou boa eficiência catalítica.

#### I.4.2.2.4 Efeito da quantidade de oxidante

O efeito da quantidade de oxidante no processo de remoção do corante RhB foi investigado e os resultados estão representados na Figura 17.

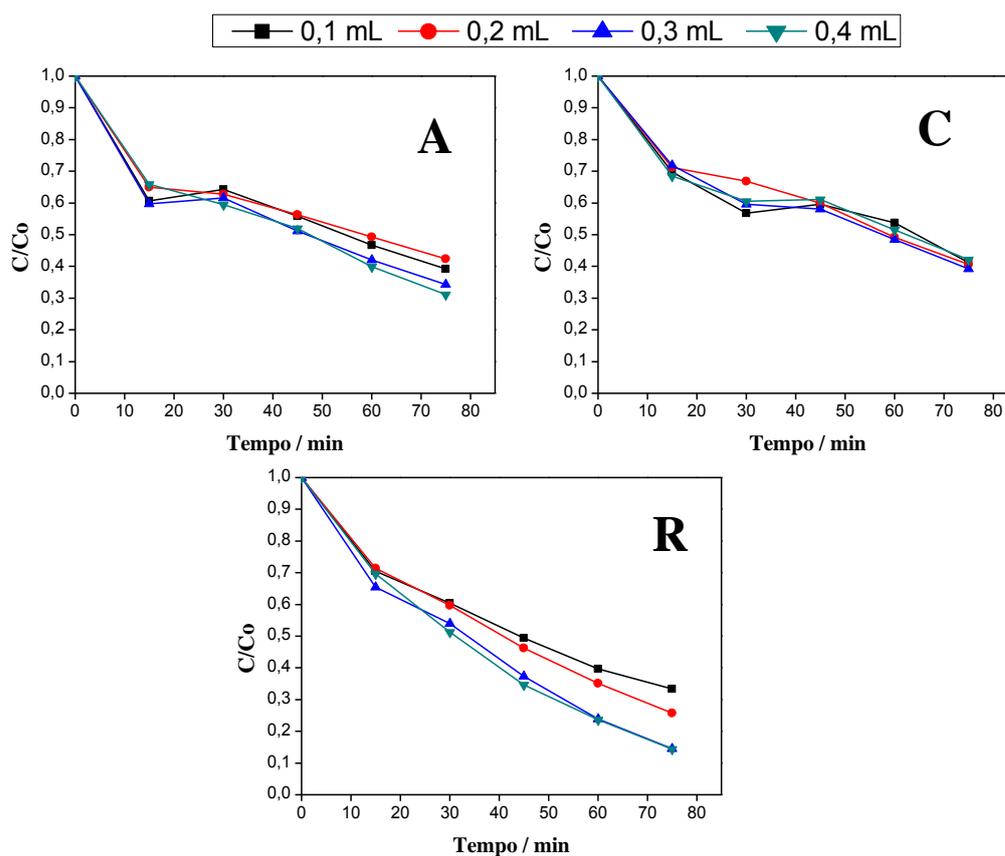


Figura 17- Cinética de remoção de RhB em diferentes quantidades de oxidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na presença dos catalisadores A, C e R. (Condições: [RhB]<sub>0</sub> = 10 mg/L, 0,1 à 0,4 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (v/v), 50 mg de catalisador e 0,1 mL de HFor pH 3,0).

Pode-se observar que o aumento da quantidade de oxidante não afetou de maneira significativa a capacidade de remoção de RhB (Fig. 17-a e b). Um ligeiro aumento na remoção de RhB pode ser observado para a amostra R (Fig. 17-c).

Kwan e Voelker (2003) afirmaram que a taxa de produção de radicais hidroxila é proporcional à concentração de peróxido de hidrogênio e à área superficial do óxido de ferro. Entretanto, deve-se considerar que, se a concentração de  $H_2O_2$  estiver em excesso, pode haver a recombinação entre os radicais (etapa de terminação), antes da reação com o contaminante orgânico, reduzindo assim a eficiência do processo Fenton.

Sendo assim, o volume de 0,1 mL de  $H_2O_2$  foi selecionado para os testes de degradação de compostos orgânicos em sistemas tipo Fenton.

#### I.4.2.3 Degradação de azul de metileno e paracetamol

##### I.4.2.3.1 Degradação de azul de metileno

O estudo cinético da degradação do azul de metileno na presença das amostras de minério de ferro é mostrado na Figura 18.

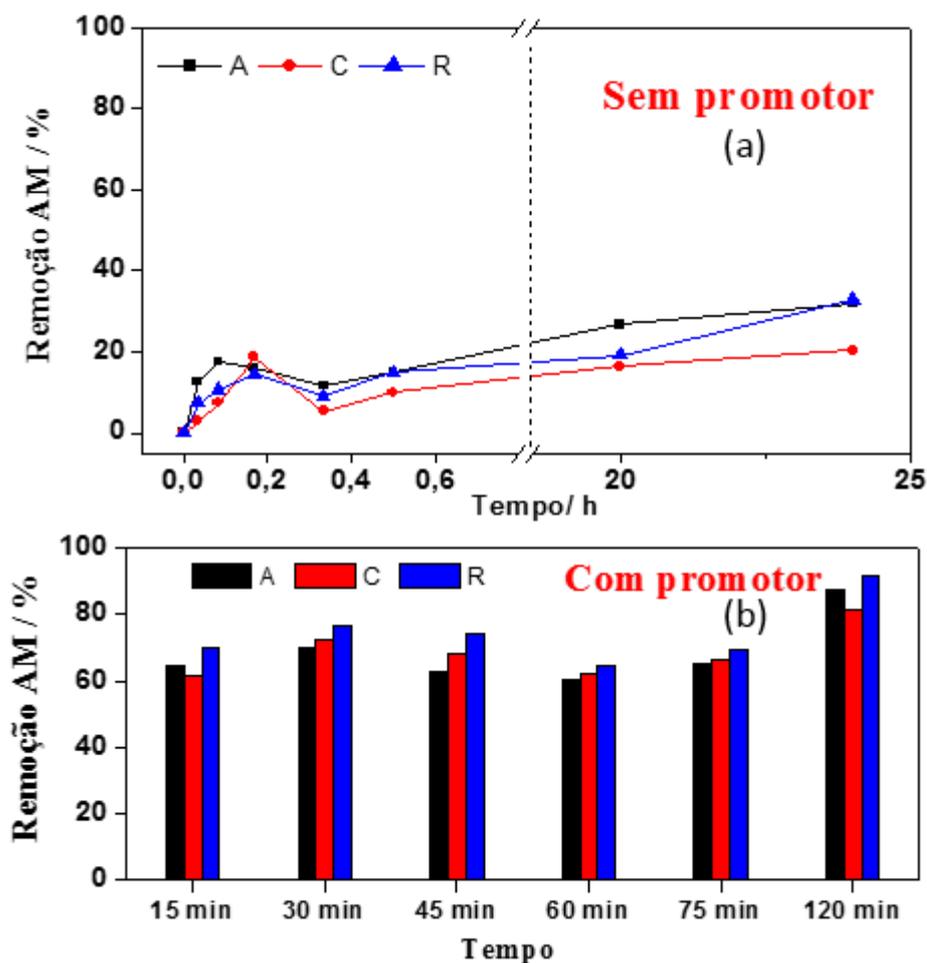


Figura 18- Cinética de remoção do AM na presença de amostras de minério de ferro A, C e R (a) (Condições: 9,8 mL de  $[AM]_0 = 10 \text{ mg/L}$ ; 0,2 mL de  $H_2O_2$  35% v/v; 10 mg de catalisador;  $25^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH} = 7,0$ ) e na presença da mistura reacional entre ácido fórmico e peróxido (b) (Condições: 9,8 mL de  $[AM]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ; 10 mg de catalisador; 0,2 mL da mistura de  $H_2O_2/HFor$  (15, 30, 45, 60, 75 e após 120 minutos de reação da mistura)).

Fonte: Próprio autor.

Os catalisadores apresentaram baixa atividade na descoloração da solução de AM (Fig. 18-a), com máxima remoção de aproximadamente 35% após 24 h de reação para A e R. A hematita, fase mineral de óxido de ferro presente em maior quantidade nas amostras, é possivelmente a responsável pela baixa atividade catalítica das mesmas. Isso se deve ao fato de que a velocidade de reação de decomposição do  $H_2O_2$  catalisada por  $Fe^{+3}$  ( $k = 0,02 \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) é baixa quando comparada à reação em que  $Fe^{+2}$  atua como promotor ( $k = 76 \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) (CASTRO et al., 2009). Guimarães et al. (2013) verificaram que a limonita natural (com cerca

de 45% de Fe) apresentou uma baixa atividade catalítica na descoloração da solução de azul de metileno ( $\approx 35\%$ ) após 240 min na presença de peróxido de hidrogênio, em condições similares de reação. Abreu et al. (2102) observaram baixa remoção de azul de metileno (8%) da solução (9,9 mL de concentração inicial  $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) na presença de goethita natural (10 mg) e peróxido de hidrogênio (0,1 mL, 50% v/v). Eles atribuíram essa baixa atividade catalítica da goethita à presença de espécies  $\text{Fe}^{+3}$  que apresentam uma menor constante de velocidade de decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  quando comparada com espécies reduzidas ( $\text{Fe}^{+2}$ ).

Entretanto, a remoção de AM pode ser aumentada pela adição de promotores ácidos. A Figura 18-b mostra que a adição de uma mistura de ácido fórmico (HFor) com peróxido de hidrogênio em diferentes tempos aumentou consideravelmente a oxidação de AM, alcançando até 90% após 120 min de contato entre HFor/ $\text{H}_2\text{O}_2$ . Vale ressaltar que a reação do corante AM com a mistura HFor/ $\text{H}_2\text{O}_2$  ocorreu instantaneamente, variando-se apenas o tempo de preparo da mistura HFor/ $\text{H}_2\text{O}_2$ . Pode-se dizer que os três catalisadores apresentaram perfil de remoção de AM similar em cada tempo de contato da mistura HFor/ $\text{H}_2\text{O}_2$  (Fig. 18-b). Guimarães et al. (2013) verificaram que a oxidação do azul de metileno atinge a maior eficiência após 120 minutos de preparo da mistura entre ácido fórmico e peróxido de hidrogênio na remoção do corante sob condições similares, de acordo com os resultados obtidos.

Ferraz et al. (2007) demonstraram que se um elétron é doado ao sistema  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HFor}$ , via  $\text{Fe}^{2+}$  presente na superfície de um catalisador, poderá ocorrer a formação do radical  $\text{HO}\cdot$  com liberação de  $64,7 \text{ kcal mol}^{-1}$  de energia, ao passo que, na presença de apenas  $\text{H}_2\text{O}_2$  a energia liberada é de  $25,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ . O favorecimento termodinâmico da geração de radicais hidroxila pode ser a justificativa para o aumento da atividade catalítica das amostras, com remoção  $< 40\%$  (Fig. 18-a) para valores superiores a 75% após a adição de HFor (Fig. 18-b).

Para o sistema  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HFor}$  (Fig. 18-b), foi avaliada a possibilidade de lixiviação de ferro dos catalisadores sólidos por meio da análise química para a solução por absorção atômica após a reação e a concentração de ferro na solução foi inferior a  $0,08 \text{ mg. L}^{-1}$  indicando desprezível lixiviação de ferro.

#### I.4.2.3.2 Oxidação do paracetamol

Os resultados do estudo cinético da degradação do paracetamol são mostrados na Figura 19.

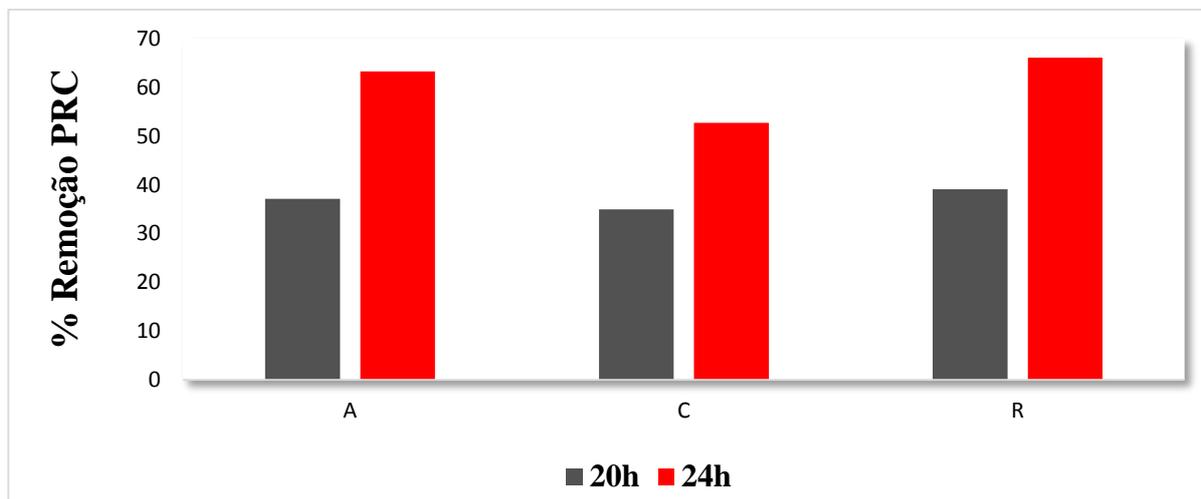


Figura 19- Testes catalíticos para oxidação de PRC na presença de amostras (A, C e R). (Condições: 9,8 mL de  $[PRC]_0 = 10$  mg/L; 0,2 mL de  $H_2O_2$  35% (v/v); 10 mg de catalisador; 25°C; pH= 7,0).

Fonte: Próprio autor.

Todos os catalisadores mostraram-se bastante ativos para a degradação do fármaco paracetamol, com remoção similar (34-39%), após 20 h de reação (Fig. 19). Após 24 h de reação, A e R apresentaram valores de remoção próximos (cerca de 63 e 66%, respectivamente) enquanto C apresentou um remoção de 52%. Velichkova et al. (2013) investigaram a atividade catalítica da magnetita nanoestruturada obtendo 50% de mineralização do fármaco após 5 h de reação e baixa lixiviação de ferro (< 1%), sendo a reação tipicamente heterogênea.

## I.5 CONCLUSÕES

As amostras de minério de ferro apresentam baixa área específica ( $< 2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) e são compostas principalmente por uma mistura de óxidos de ferro (hematita, maghemita, magnetita) e sílica ( $\text{SiO}_2$ ). A composição química das amostras depende do local de obtenção (amostragem) na planta de beneficiamento da indústria: alimentação (60,1% de Fe e 11,6% de  $\text{SiO}_2$ ), concentrado (65,7% de Fe e 6,1% de  $\text{SiO}_2$ ) e rejeito (21,4% de Fe e 65,7% de  $\text{SiO}_2$ ). Essas amostras foram avaliadas como catalisadores para a degradação de contaminantes orgânicos (rodamina B, azul de metileno e paracetamol) e demonstraram ser ativas para reações do tipo Fenton heterogêneo.

As condições de reação foram otimizadas visando aumentar as taxas de remoção de RhB na presença das amostras de minério de ferro tal como geradas na indústria. A maior remoção foi obtida usando 50 mg de catalisador do rejeito, 0,1 mL de ácido fórmico na presença de 0,1 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e com pH do meio reacional igual a 3,0. Para essa condição, uma remoção de 85% de RhB foi obtida após 75 min de reação. Entretanto, cabe ressaltar que a acidificação do meio é um inconveniente, uma vez que após a reação de Fenton no processo de remoção do corante RhB, seria necessário a neutralização do meio para o tratamento de efluentes em escala industrial. Os catalisadores se mostraram bastante ativos também para a remoção dos contaminantes orgânicos azul de metileno e paracetamol e verificou-se que as amostras da alimentação e concentrado apresentaram maior atividade em relação ao rejeito.

A amostra do rejeito apresenta baixo valor agregado e, diferentemente da alimentação e do concentrado, que são a matéria-prima e o produto de interesse da planta de beneficiamento, foram estudadas como comparativo para avaliar as taxas de remoção dos compostos RhB, AM e PRC entre os diferentes pontos de coleta da indústria. Portanto, a utilização do resíduo da mineradora como catalisador no processo de remoção de compostos orgânicos apresenta potencial de aplicação como catalisador para a remoção de contaminantes orgânicos em água através do processo Fenton heterogêneo.

## **I.6 TRABALHOS FUTUROS**

Como o desaparecimento da cor não implica na total mineralização do corante rodamina B, azul de metileno, estudos da identificação de possíveis intermediários formados são importantes para avaliar o mecanismo de reação entre a molécula modelo (corante) e os produtos gerados para confirmar a degradação, assim como para o fármaco paracetamol. Além disso, a avaliação da possibilidade do reuso dos catalisadores em novos ciclos e aplicação do processo heterogêneo com os rejeitos de minério de ferro em efluentes reais torna-se interessante na continuação dos estudos do processo Fenton via catálise heterogênea.

## REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 3087**: Minérios de ferro - Determinação do teor de umidade de um lote. São Paulo, 2012.

\_\_\_\_\_. **NBR ISO 8577**: Minérios de ferro - Determinação do teor de ferro total por dicromatometria. São Paulo, 2011.

\_\_\_\_\_. **NBR ISO 4687-1**: Minérios de ferro - Determinação do teor de fósforo ABNT (2006). Minérios de ferro - Determinação do teor de fósforo. São Paulo, 2006.

\_\_\_\_\_. **NBR ISO 2598-1**: Determinação do teor de silício – métodos gravimétricos. São Paulo, 2006.

\_\_\_\_\_. **NBR 13739**: Água - Determinação do teor de manganês total – Método colorimétrico de persulfato. São Paulo, 1996.

\_\_\_\_\_. **NBR 8995**: Minérios de ferro - Determinação do teor de alumínio por complexometria. São Paulo, 1985.

ABREU, A.L. et al. Natural goethite reduced with dithionite: Evaluation of the reduction process by XANES and Mössbauer spectroscopy and application of the catalyst in the oxidation of model organic compounds. **Journal of Molecular Catalysis : Chemical**, v. 356, p. 128- 136, 2012.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Farmacopéia Brasileira**. 5. ed., Brasília, 2010. v.1.

APLIN, R; WAITE, T. D. Comparison of three advanced oxidation processes for degradation of textile dyes. **Water Science Et Technology**, v. 42, 345-354, 2000.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: EdUSP, 1981.

DANTAS, T.L.P. et al. Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 118, n. 1-2, p. 77-82, 2006.

ESPÓSITO, T.J. **Metodologia probabilística e observacional aplicada a barragens de rejeito construída por aterro hidráulico**. 2000. 363f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil e Ambiental) - Universidade de Brasília, Brasília, 2000.

FERRAZ, W. et al. Effect of organic acid to enhance the oxidative power of the fenton- like system : Computational and empirical evidences. **Catalysis Communications**, v.8, p. 131-134, 2007.

FILHO, M. **Estudos Cinéticos das reações de compostos modelo com peróxido de hidrogênio**. 1999. 115f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

GOMES, R. C. **Caracterização tecnológica no aproveitamento do rejeito de minério de ferro**. 2009. 220f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, 2009.

GOTIC, M; MUSIC, S. Mössbauer, FT-IR and Fe SEM investigation of iron oxides precipitated from FeSO<sub>4</sub> solutions. **Journal of Molecular Structure**, 834-836, p.445-453, 2007.

HUANG, H.; LU, M.C.; CHEN, J.N. Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides. **Water Research**, v. 35, n. 9, p. 2291, 2001.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO (IBRAM). **Gestão e manejo de rejeitos de mineração**. Brasília, 2017. Disponível em: <<http://www.ibram.org.br>>. Acesso em: 03 nov. 2017.

INSTITUTO DE PESQUISA TECNOLÓGICAS (IPT). **Rejeitos de Mineração**. São Paulo, 2017. Disponível em: <<http://www.ipt.br>>. Acesso em: 15 dez.2017.

KWAN, W.P.; VOELKER, B.M. Rates of Hydroxyl Radical Generation and Organic Compound Oxidation in Mineral-Catalyzed Fenton-like Systems. **Environmental Science & Technology**, v. 37, p. 1150, 2003.

LU, M.C. Oxidation of chlorophenols with hydrogen peroxide in the presence of goethite. **Chemosphere**, v.40,p.125-130, 2000.

LU, M. C., CHEN, J.N., HUANG, H.H., Role of goethite in the oxidation of 2-chlorophenol with hydrogen peroxide. **Chemosphere**, v.46, p.131-136, 2002.

MACHADO, L. L. **Utilização de compósito carvão/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e pirita como catalisadores da peroxidação de efluentes têxteis**. 2007. 168f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - UFSC. Florianópolis, 2007.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M.C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, v. 36, p. 1-14, 2013.

OLIVEIRA, L. C. A et al. A new catalyst material based on niobia/ iron oxide composite on the oxidation of organic contaminants in water via heterogeneous Fenton mechanisms. **Applied Catalysis A : General**, v. 316, p. 117-124, 2007.

OLIVEIRA, L. C. A. et al. The effect of H<sub>2</sub> treatment on the activity of activated carbon for the oxidation of organic contaminants in water and the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition. **Carbon**, v. 42, p. 2279- 2284, 2004.

SCHEWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization. **Weinheim:Wiley-VCH**, v.155, p.137- 254, 1991.

SOUZA, W. F. PETRÓLEO BRASILEIRO S.A- PETROBRÁS. **Process for the catalytic oxidation of sulfur, nitrogen and unsaturated compounds from hydrocarbon streams** , USP n.65444409, 2003.

STUART, B. **Infrared spectroscopy: fundamentals and applications**. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2004.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, V.A.; OLIVIER, P.J.; REINOSO, F.R.; ROUQUEROL, J.; SING, W.S.K. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure Appl. Chem**, v. 87, p. 1051-1069, 2015.

TIERNAN, M.J; BARNES, P.A; PARKES, G.M.B. Reduction of Iron oxide catalysts: the investigation of kinetic parameters usin rate pertubation and linear heating thermoanalytical techniques. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 220- 228, 2000.

VALENTINE, R.L.; WANG, H.C.A. Iron Oxide Surface Catalyzed Oxidation of Quinoline by Hydrogen Peroxide. **Journal of Environmental Engineering**, v. 124, p. 31, 1998.

VOGEL, A. Química analítica qualitativa. 5. ed.. São Paulo: Editora Mestre Jou, 1981.

XUE, X.; HANNA, K.; DENG, N. Fenton-like oxidation of Rhodamine B in the presence of two types of iron (II, III) oxide. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 407- 414, 2009.

WOLFF, A.P. **Caracterização de rejeitos de minério de ferro de mina da Vale**. 2009. 90f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2009.

## **CAPÍTULO II**

### **REJEITO DA MINERAÇÃO DE FERRO COMO CATALISADOR PARA DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS**

## II.1 INTRODUÇÃO

A recuperação e a comercialização dos rejeitos de mineração estão entre as possíveis soluções tecnológicas para minimizar o conteúdo das barragens ou mesmo extingui-las. Como segundo maior produtor de minério de ferro do mundo e extrator de outros importantes minerais, o Brasil é também detentor de enormes lagoas de decantação criadas a partir da construção de barragens para armazenar os rejeitos desse processo industrial. A tragédia de Mariana-MG (Brasil), com o rompimento de uma barragem da empresa Samarco Mineração S.A. e consequente contaminação da região, colocou em evidência o problema da geração e armazenamento inadequado de grande quantidade de resíduos de mineração (IPT, 2016).

Além das mineradoras, outra indústria que gera grande quantidade de resíduos sólidos é a indústria de PET (politereftalato de etileno). O PET é um polímero poliéster e o crescimento significativo da sua utilização nas embalagens, garrafas de refrigerantes, tubos e conexões contribuem para um aumento considerável na geração de resíduos (Spinacé et al., 2005). De acordo com a 10ª edição do Censo da reciclagem do PET no Brasil da Associação Brasileira da Indústria do PET (ABIPET), em 2015 a reciclagem do PET atingiu uma taxa de 51%, com 274 mil toneladas. Durante a reciclagem, a moagem dos produtos geram fragmentos de PET ou "flocos de PET" e também geram uma grande quantidade de resíduo de pó de PET indesejável que dificulta o processamento do floco para produzir a resina de PET (Dutt et al., 2013).

Dessa forma, a mistura e processamento dos resíduos (rejeito da mineração e pó de PET) pode gerar materiais de maior valor agregado, com aplicação como catalisadores e adsorventes que são materiais de grande interesse industrial. Além disso, podem contribuir para redução dos impactos ambientais causados por essas indústrias.

Existem vários trabalhos que descrevem o desenvolvimento e a modificação de resíduos industriais para remover contaminantes do meio aquoso. Guimarães (2007) pesquisou a utilização de limonita natural e modificada por tratamento térmico na remoção de diferentes compostos orgânicos (azul de metileno, vermelho reativo e quinolina) em água e observou que a atividade dos materiais modificados por tratamento térmico à 350°C sob fluxo de H<sub>2</sub> em diferentes tempos (10, 60 e 120 min) foi superior à amostra natural. Gonçalves (2008) estudou a degradação de azul de metileno a partir de compósitos preparados com carvão ativado de resíduos agroindustriais e goethita. Bento et al., (2016) estudaram a remoção de azul de

metileno utilizando compósitos formados por resíduo de lama vermelha e PET em pó, submetidos a tratamento térmico e verificaram o aumento na taxa de remoção do corante em relação aos resíduos. Lázló et al., (2001); Esfandiari et al., (2012) e Bratek et al., (2012) revelaram que carvões ativados com alta área específica podem ser produzidos a partir de resíduos de PET, mostrando alta capacidade de adsorção de contaminantes da água. Além disso, Prado et al., (2017) verificaram que o resíduo da lama vermelha impregnado com PET e submetido a tratamento térmico promoveu a dessulfurização do dibenzotiofeno (DBT), atingindo 80% de conversão em 7 h de reação.

Uma vantagem dos óxidos de ferro é que eles apresentam uma variedade de possíveis interconversões entre as diferentes fases, podendo formar fases de ferro mais ativas para reações do tipo Fenton. Sob condições apropriadas, quase todos os óxidos podem ser convertidos em pelo menos duas formas. Em condições oxidantes, hematita e goethita são os compostos termodinamicamente mais estáveis (GUIMARÃES, 2007). A Tabela 4 apresenta algumas transformações que podem ocorrer entre os óxidos de ferro quando submetidos a diferentes tipos de tratamento.

Tabela 4 – Interconversões entre as fases de óxido de ferro.

<b>Precursor</b>	<b>Produto</b>	<b>Tipo de transformação</b>
Goethita	Hematita	Tratamento térmico ou desidroxilação
Goethita	Maghemita	Desidroxilação térmica
Hematita	Magnetita	Redução
Magnetita	Hematita	Oxidação
Magnetita	Maghemita	Oxidação

Fonte: Cornell , Schwertmann, (1996).

## II.2 OBJETIVO

### II.2.1 OBJETIVO GERAL

Esta parte do trabalho teve como objetivo geral investigar o potencial catalítico da amostra de rejeito de minério de ferro e do rejeito após diferentes tratamentos térmicos e impregnação de PET em processos de degradação de poluentes orgânicos em meio aquoso.

### II.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Modificar a amostra do rejeito da mineração de ferro (produto de menor valor agregado na indústria) por meio de tratamento térmico e redução em atmosfera de metano visando aumentar a atividade catalítica;
- Preparar um compósito do rejeito da mineração com Polietileno tereftalato (PET) e tratar termicamente em atmosfera inerte visando aumentar a atividade catalítica;
- Determinar as propriedades das amostras modificadas de minério de ferro por meio de diferentes técnicas de caracterização;
- Avaliar a atividade catalítica da amostra natural do rejeito e das amostras modificadas através da degradação de contaminantes orgânicos azul de metileno (AM), rodamina B (RhB) e paracetamol (PRC), por meio do sistema Fenton heterogêneo.

## II.3 MATERIAIS E MÉTODOS

### II.3.1. PREPARAÇÃO DO REJEITO DE MINERAÇÃO ATIVADO (R-CH<sub>4</sub>)

A amostra natural do rejeito R (3,0 g) foi tratada termicamente em atmosfera redutora de CH<sub>4</sub> visando a formação de espécies mais ativas de ferro para o processo Fenton. O rejeito R foi inserido em um tubo de aço inox em um forno tubular de alta temperatura. O material foi aquecido à 600°C por 30 min com taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>. A escolha da temperatura do tratamento da amostra do rejeito baseou-se no perfil obtido no TPR da amostra, como descrito no item I.4.1.5, em que acima de 500°C forma-se magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) que apresenta sítios de Fe<sup>+2</sup> (com maior atividade catalítica no processo tipo Fenton), em atmosfera de H<sub>2</sub>. Assim, em 600°C e em atmosfera de CH<sub>4</sub> poderá ocorrer redução das espécies de Fe<sup>+3</sup> presentes

na hematita na amostra R. A Figura 20 representa um esquema do sistema utilizado para o tratamento térmico da amostra de R natural.

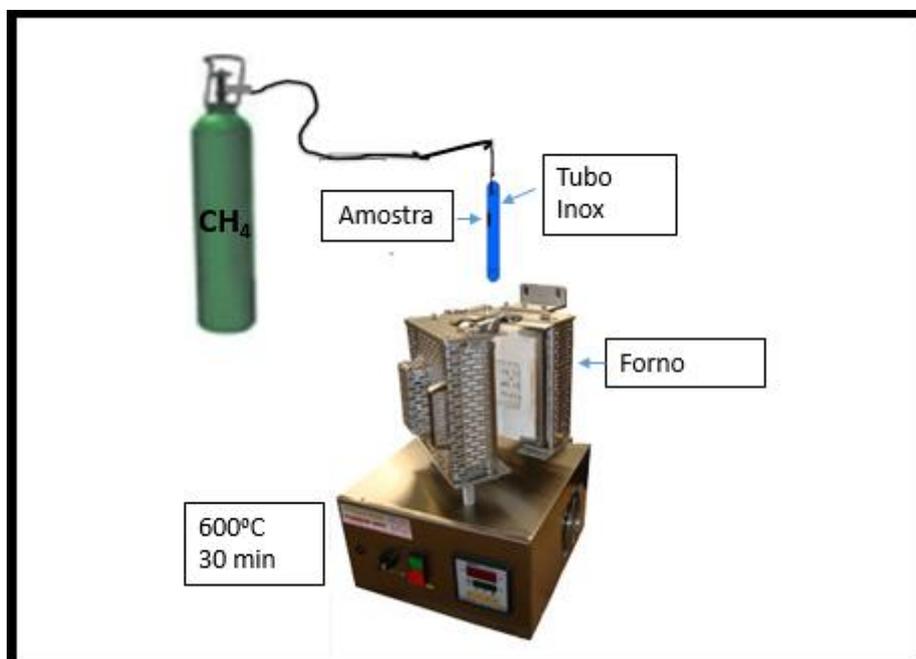


Figura 20 - Aparato utilizado no tratamento térmico do rejeito em atmosfera de metano.

Fonte: Próprio autor.

### II.3.2 PREPARAÇÃO DO COMPÓSITO R-PET

O compósito R-PET foi preparado utilizando-se a metodologia adaptada de Prado et al. (2017) por impregnação do rejeito de mineração de ferro com o resíduo de PET em pó, na proporção de 50% em massa. O resíduo de PET em pó (1,50 g) foi dissolvido completamente em 120 mL de acetona 90% (v/v) usando banho ultrassom por 130 min até completa dissolução. Posteriormente, a amostra do rejeito (1,50 g) foi adicionada à solução de acetona e PET dissolvido, sob aquecimento a 80°C, e agitação magnética até a completa secagem do material.

Após a impregnação, o compósito R-PET (2,0 g) foi submetido a um tratamento térmico em forno tubular dentro de um tubo de quartzo, sob atmosfera inerte de N<sub>2</sub>, usando taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup> até 600°C por 30 min. A Figura 21 representa o sistema utilizado para o tratamento térmico do compósito.

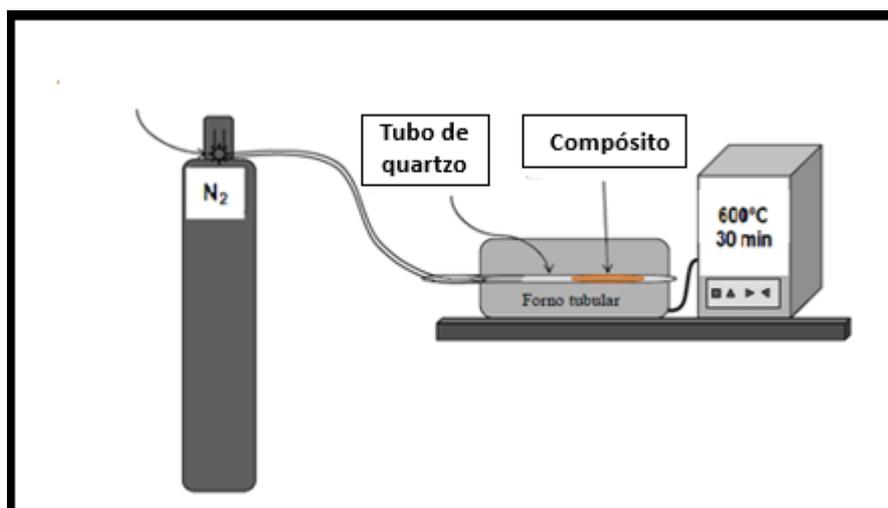


Figura 21 – Representação do aparato utilizado no tratamento térmico do composto de rejeito de mineração com PET.

Fonte: Adaptada de Guimarães, 2007.

### II.3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS MODIFICADOS R-PET e R-CH<sub>4</sub>

Os catalisadores após os tratamentos foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e adsorção / dessorção de N<sub>2</sub>, conforme descrito no item I.3.2. Além disso, foram realizadas caracterizações dos materiais modificados e do rejeito utilizando as técnicas de análise termogravimétrica (TGA) e espectroscopia Mössbauer (EM).

Todos os materiais foram ainda avaliados quanto a suas características magnéticas na presença de ímãs. Esta é uma caracterização simples e permite identificar uma possível atração dos materiais pelo ímã, porém, capaz de fornecer informações sobre a presença de fases magnéticas de ferro formadas durante a síntese do composto (R-PET) e do tratamento térmico (R-CH<sub>4</sub>).

#### II.3.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica dos materiais foi realizada utilizando-se o aparelho TG-DTA MOD 8065 D1, da Shimadzu para estudar a estabilidade térmica dos materiais em

atmosfera oxidante de ar. Cerca de 3,0 mg das amostras foram aquecidas continuamente com temperatura variando de 25 a 700°C, taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>, sob fluxo de ar.

### II.3.3.2 Espectroscopia Mössbauer (EM)

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica extremamente útil no estudo de espécies de ferro, pois diferencia adequadamente os estados de oxidação, estados de spin e características estruturais. Dessa forma, é possível identificar e quantificar as proporções relativas dos minerais de ferro presentes nas amostras estudadas. As amostras foram submetidas à análise por EM utilizando-se um espectrômetro com transdutor e gerador de função CMTE, modelo MA250 e fonte de <sup>57</sup>Co/Rh. As amostras foram acondicionadas em pastilhas, utilizadas como absorvedores. Os espectros Mössbauer foram obtidos a temperatura ambiente, a velocidade de 10,356 mm s<sup>-1</sup>. As calibrações foram realizadas com folha de ferro metálico ( $\alpha$ -Fe).

### II.3.3.3 Testes catalíticos

Os ensaios de decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram realizados na presença e na ausência de sequestrador de radicais fenol, visando estudar o mecanismo da reação, como descrito na metodologia no item I.3.2.6.1.

Os testes catalíticos foram realizados utilizando-se a metodologia adaptada de Castro et al. (2009). Utilizou-se 10 mg de catalisador, 9,8 mL da solução de composto orgânico com concentração inicial de 10 mg. L<sup>-1</sup> (azul de metileno, rodamina B ou paracetamol), empregadas como moléculas modelo, e 0,2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 35% (v/v). Os testes de oxidação dos corantes azul de metileno e rodamina B foram monitorados por Espectrometria UV-visível (Shimadzu-UV-1601 PC). A oxidação do paracetamol foi monitorada por cromatografia líquida de alta eficiência, em um equipamento HPLC (Shimadzu equipado com: degasseificador em linha modelo DGU-20A3, duas bombas modelo LC-20AD, detector UV modelo SPD20A).

Na Figura 22 está ilustrada esquematicamente a sequência de realização do Capítulo 2.

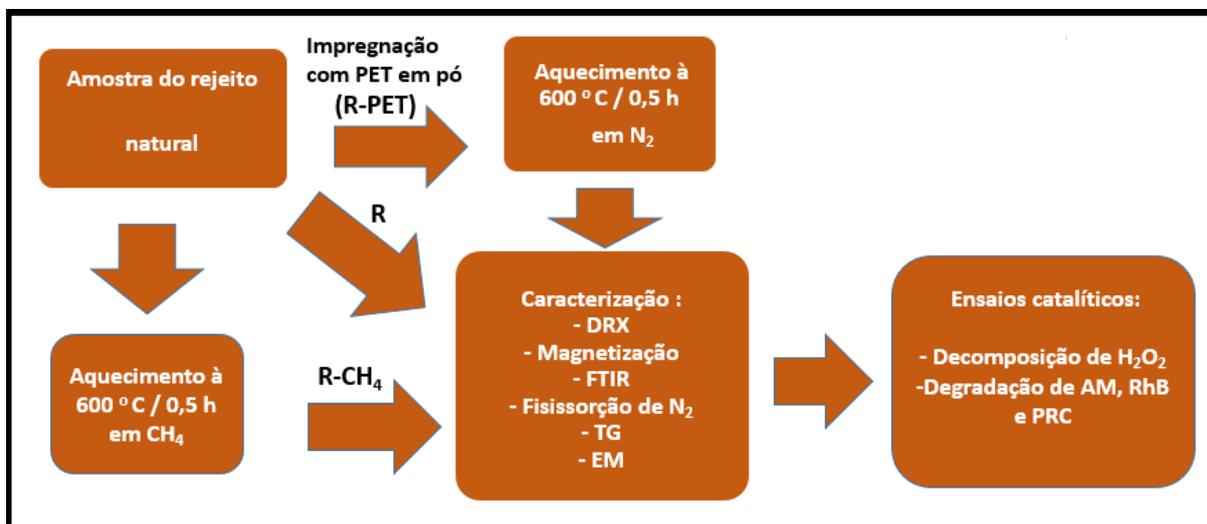


Figura 22 – Esquema geral da sequência de realização do capítulo II.

Fonte: Próprio autor.

## II.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### II.4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

#### II.4.1.1 Difractometria de raios X (DRX)

A Figura 23 mostra os difratogramas de raios X da amostra natural do rejeito e das amostras modificadas.

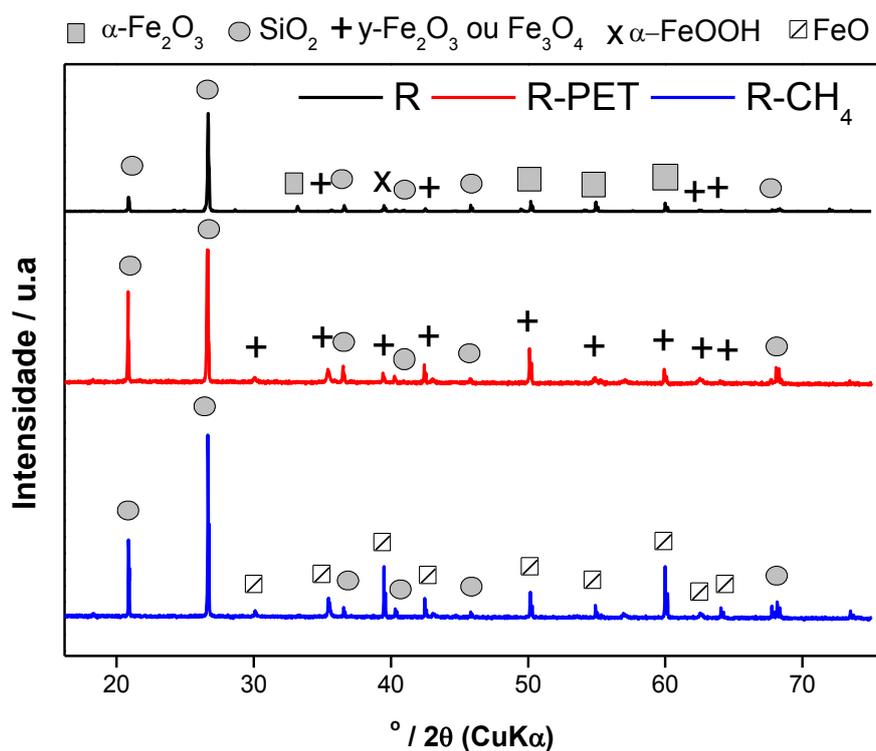
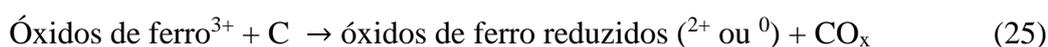


Figura 23 - Difratomogramas de raios X da amostra do rejeito e amostras modificadas.

Fonte: Próprio autor.

Para o rejeito R foram observadas difrações referentes à quartzo [COD 1011159], seu constituinte majoritário, hematita [COD 9002161], assim como magnetita ou maghemita [COD 9006317]. A análise de DRX do R-PET indica que, além da sílica (SiO<sub>2</sub>), presente em todas as amostras, o tratamento térmico causou a transformação da hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) presente no rejeito em novas fases de ferro como magnetita e/ou maghemita [COD 9002673].

No caso da amostra tratada em atmosfera de metano R-CH<sub>4</sub>, foi observada a formação da fase wustita (FeO) [COD 9009766]. A formação de fases de ferro reduzidas de ferro pode ser explicada pela reação do gás redutor metano com os óxidos de ferro presentes no rejeito R, em elevada temperatura de tratamento térmico. Para o R-PET, a formação de fases de ferro reduzidas (ex: magnetita) pode ter ocorrido durante a decomposição térmica do PET em atmosfera de N<sub>2</sub>. O material carbonáceo (ex: obtido da decomposição do PET) pode reagir com átomos de oxigênio dos óxidos de ferro presentes no rejeito, liberando CO ou CO<sub>2</sub> e causando a redução dos óxidos de ferro, de acordo com a reação genérica apresentada na Eq. 25 (GUIMARÃES et al., 2013). Segundo Melo (2014), um material com dado teor de carbono, pode se comportar como agente redutor se misturado com óxidos de ferro a serem reduzidos. Essa mistura de C e óxidos de ferro, quando submetida às condições apropriadas de atmosfera e de temperatura, é reduzida a fim de se obter espécies de ferro reduzidas.



De fato, testes de atração com um ímã permanente confirmaram a formação de fases de ferro magnéticas (Fig. 24), indicando que os processos de tratamento térmico em atmosfera redutora e decomposição térmica do compósito R-PET em atmosfera inerte levaram à formação de fases de ferro com propriedades magnéticas enquanto o rejeito foi apenas parcialmente atraído pelo ímã. Essas fases são possivelmente maghemita/ magnetita ou wustita, identificadas por DRX.

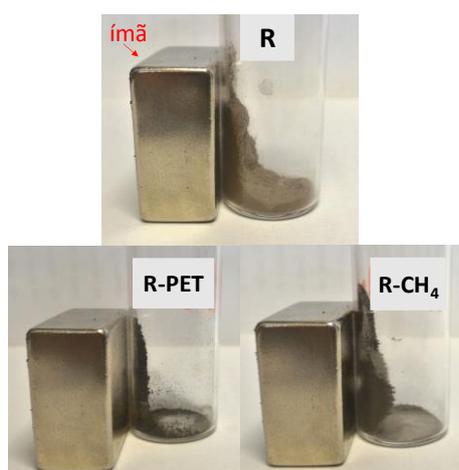


Figura 24 – Características magnéticas dos materiais: R, R-PET e R-CH<sub>4</sub>.

Fonte: Próprio autor.

## II.4.1.2 FTIR

A Figura 25 mostra os espectros de FTIR da amostra natural e das amostras modificadas.

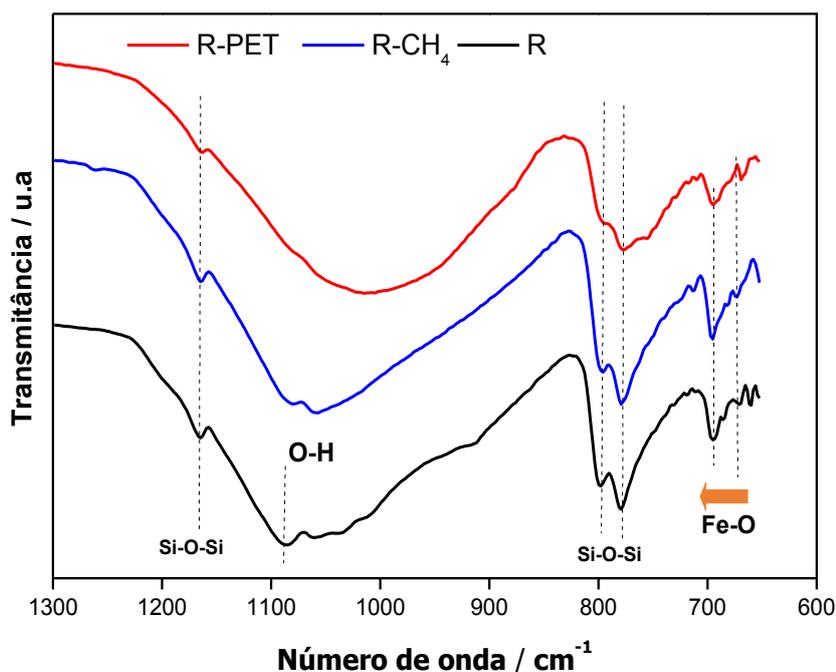


Figura 25 - Espectros FTIR do rejeito e amostras do rejeito modificadas.

Fonte: Próprio autor.

Os espectros para os catalisadores mostram uma banda intensa entre 1100-1200  $\text{cm}^{-1}$  e entre 770 e 800  $\text{cm}^{-1}$  que podem ser atribuídos ao alongamento assimétrico das ligações Si-O-Si. As bandas entre 1000 - 1100  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas ao estiramento da ligação de grupos hidroxila O-H superficiais ou à deformação angular de grupos hidroxila a partir de água adsorvida (NATH et al., 2015). A calcinação dos materiais afetou ligeiramente a forma e a frequência da banda em 1080  $\text{cm}^{-1}$  devido à perda de água e grupos hidroxila da superfície durante o tratamento térmico (JANKOVIC et al., 2013).

Os espectros das amostras R-PET e R-CH<sub>4</sub> apresentaram perfil modificado. Pode-se perceber que as bandas relacionadas à vibração O-H dentro e fora do plano têm sua intensidade diminuída sensivelmente e apenas pequenos sinais podem ser identificados. Os espectros FTIR

dos materiais mostraram dois picos de absorção principais na faixa de  $700\text{ cm}^{-1}$ , que são vibrações de estiramento Fe-O (GOTIC et al., 2007).

#### II.4.1.3 Adsorção / Dessorção de $\text{N}_2$

As isotermas de adsorção / dessorção de  $\text{N}_2$  das amostras e a distribuição de tamanho dos poros são mostrados na Figura 26.

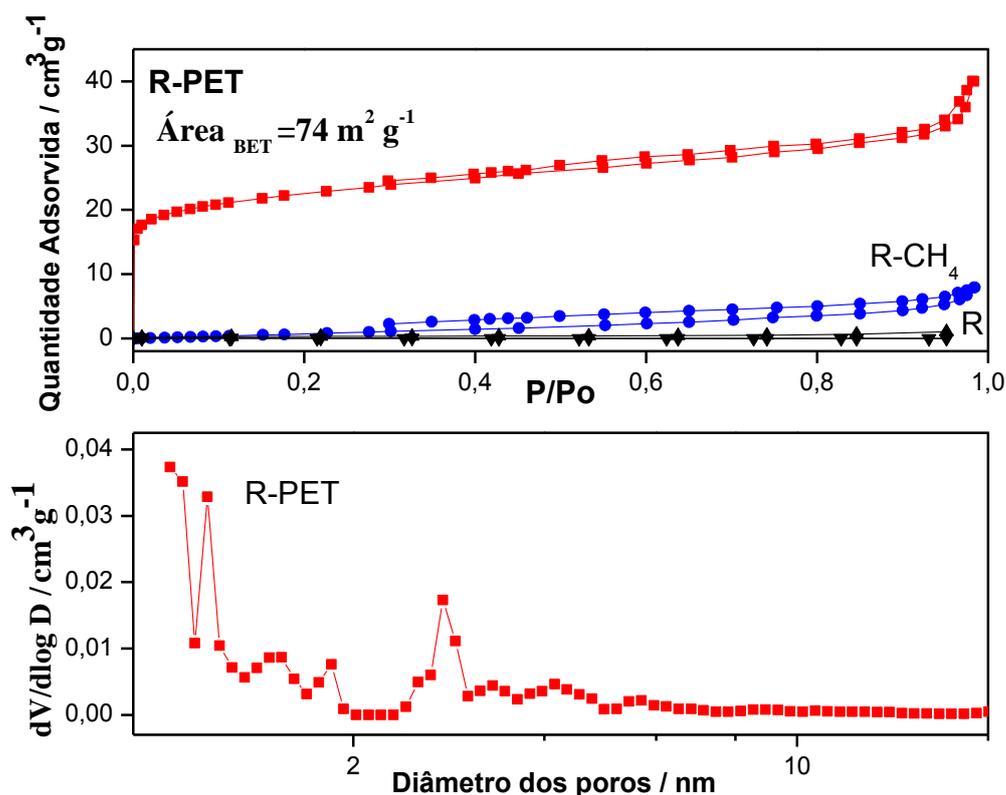


Figura 26 – Isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  para o rejeito e amostras modificadas (a) e distribuição de tamanho dos poros para o R-PET (b).

Fonte: Próprio autor.

As isotermas do rejeito R e R-CH<sub>4</sub> mostraram baixa capacidade de adsorção de  $\text{N}_2$ , indicando que esses materiais são não-porosos. A área específica aparente dos catalisadores foi  $< 2\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  para o R e  $4\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  para o R-CH<sub>4</sub>. Entretanto, amostra R-PET apresentou maior área específica ( $S_{\text{BET}} = 74\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ), possivelmente devido ao processo de impregnação do polímero.

O aumento considerável da área nessa amostra pode ser devido à decomposição do material carbonáceo (PET) e formação de ilhas de carbono com porosidade primária, com maior área específica que a amostra natural (GONÇALVES, 2008). A isoterma de adsorção pode ser classificada como do tipo I, caracterizadas para adsorventes microporosos (THOMMES et al., 2015). De fato, a distribuição de tamanho de poros (Fig. 26-b) para esse material mostrou a formação de pequena quantidade de microporos ( $d < 2$  nm).

#### II.4.1.4 Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica das amostras foi estudada por análise termogravimétrica em atmosfera de ar (Fig. 27).

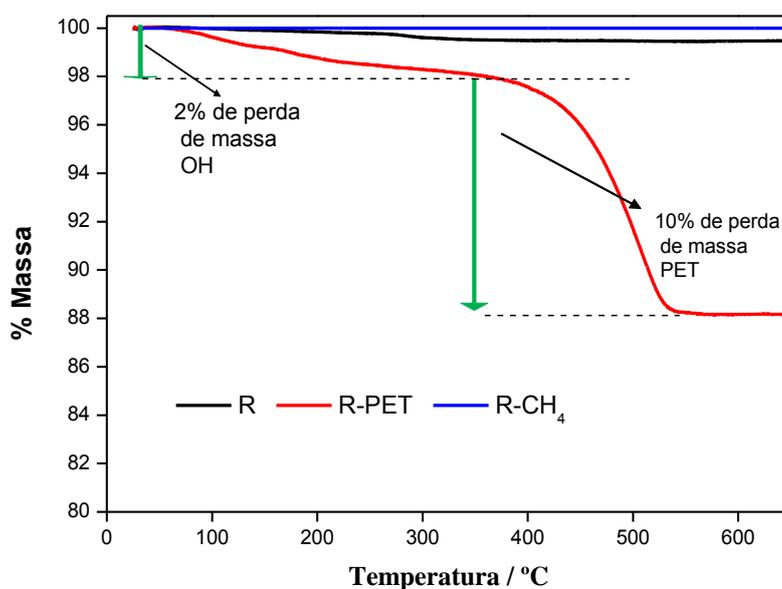


Figura 27- Curvas TGA da amostra de rejeito e amostras modificadas.

Fonte: Próprio autor.

O rejeito apresentou uma perda de massa total de cerca de 1%, enquanto que a amostra tratada em atmosfera de metano R-CH<sub>4</sub> não apresentou perda de massa. Já o R-PET apresentou uma perda de massa de total de 12%.

Para o R-PET, a primeira perda de massa que ocorre na faixa de 50 - 300°C está possivelmente relacionada com a perda de água de hidratação ou da decomposição de

oxihidróxidos de ferro (KARIMI et al.,2012). Na faixa de 300-540°C, a perda de massa deve ser atribuída à decomposição do polímero (ZHANG et al., 2010). Além disso, pode-se observar que o R-PET possui cerca de 10% do material carbonáceo proveniente do PET. Esse valor é menor que o teor nominal de 50% usado na impregnação, indicando que parte do polímero se decompôs durante a ativação a 600°C em atmosfera de N<sub>2</sub>, causando a redução dos óxidos de ferro presentes no rejeito, de acordo com os resultados obtidos por DRX.

#### II.4.1.5 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer das amostras são mostrados na Fig. 28.

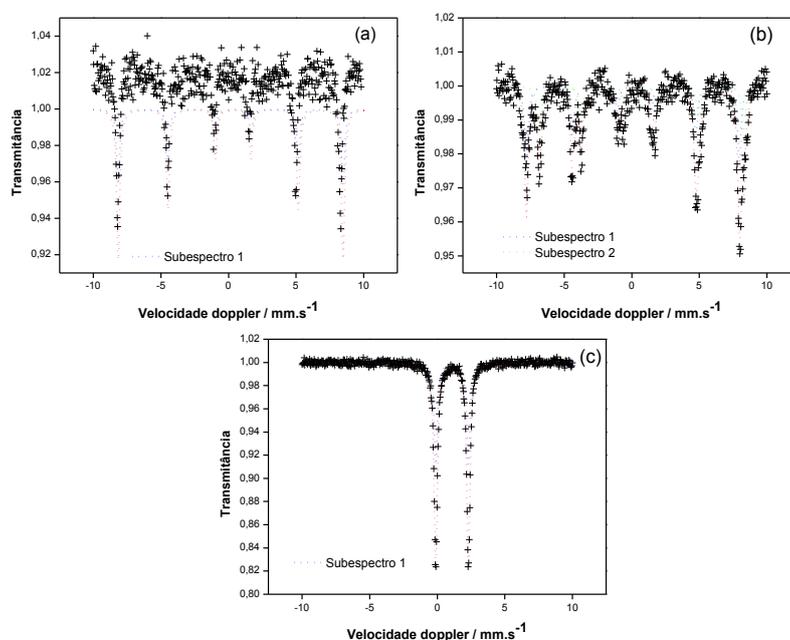


Figura 28 – Espectros Mössbauer das amostras: R (a), R-PET (b) e R-CH<sub>4</sub> (c).

Fonte: Próprio autor.

O espectro da amostra R apresenta um sexteto com deslocamento isomérico ( $\delta = 0,37 \text{ mm s}^{-1}$ ) indicando apenas a presença de ferro no estado de oxidação +3 (Fig. 28-a). O espectro da amostra R-CH<sub>4</sub> apresenta um duplete com deslocamento isomérico ( $\delta = 1,20 \text{ mm s}^{-1}$ ), indicando apenas a presença de ferro no estado de oxidação +2 (Fig. 28-b). Pode-se observar o surgimento de uma nova fase (wustita) corroborando os dados de DRX. Por outro lado, a amostra R-PET apresenta dois sextetos com valores de deslocamento

isomérico ( $\delta = 0,24$  e  $0,77$  mm s<sup>-1</sup>), indicando a presença de ferro nos estados de oxidação +3 e +2, respectivamente. Esse resultado sugere a transformação de parte do Fe<sup>3+</sup> presente no rejeito para Fe<sup>2+</sup> durante o tratamento térmico empregado na síntese do catalisador, indicando que a decomposição do PET promove a redução química de parte do ferro presente no compósito R-PET (GUIMARÃES et al., 2013).

Além disso, a presença de espécies Fe<sup>+2</sup> pode indicar um material mais ativo para decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e, conseqüentemente, uma melhor atividade catalítica, uma vez que íons ferrosos são espécies mais reativas no processo Fenton (CASTRO, 2009).

A partir das áreas relativas dos diferentes subespectros podem ser obtidas as frações relativas dos diferentes compostos presentes nas amostras (PARTITI, 2001). Os parâmetros hiperfinos característicos de cada uma das amostras são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros hiperfinos obtidos para R, R-PET e R-CH<sub>4</sub> à temperatura de 298 K.

Amostra	Parâmetros Hiperfinos			Área Relativa (%)	Sítio de ferro	Fase Cristalina
	$\delta$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\Delta$ ou $\epsilon$ (mm.s <sup>-1</sup> )	Bhf (T)			
R	0,37	-0,19	51,63	100	Fe <sup>3+</sup>	Hematita
R-PET	0,24	-0,09	48,91	57,2	Fe <sup>3+</sup>	Magnetita
	0,77	0,12	46,79	42,8	Fe <sup>2+</sup>	Magnetita
R-CH <sub>4</sub>	1,20	2,42	-	100	Fe <sup>2+</sup>	Wustita

Fonte: Próprio autor.

À temperatura ambiente, os parâmetros hiperfinos para R mostram a presença do sexteto característico dos sítios de Fe<sup>+3</sup> da hematita. Diferentemente, a amostra R-PET apresentou sinais com campo hiperfino característicos da formação de magnetita. A amostra R-CH<sub>4</sub> não apresentou sinal de campo, uma vez que é um duplete, com 100% dos sítios para a wustita. Esses parâmetros confirmam os resultados obtidos nas análises de DRX. Além disso, a amostra R- CH<sub>4</sub> apresentou ausência de Fe<sup>+3</sup>, observando-se uma maior redução no tratamento em atmosfera de CH<sub>4</sub>, se comparada com a amostra do compósito e tratada em atmosfera inerte.

## II.4.2 Testes catalíticos

### II.4.2.1 Decomposição de peróxido de hidrogênio

Os catalisadores foram inicialmente avaliados na reação de decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para verificar o potencial de aplicação no processo Fenton heterogêneo. Os resultados estão apresentados na Figura 29.

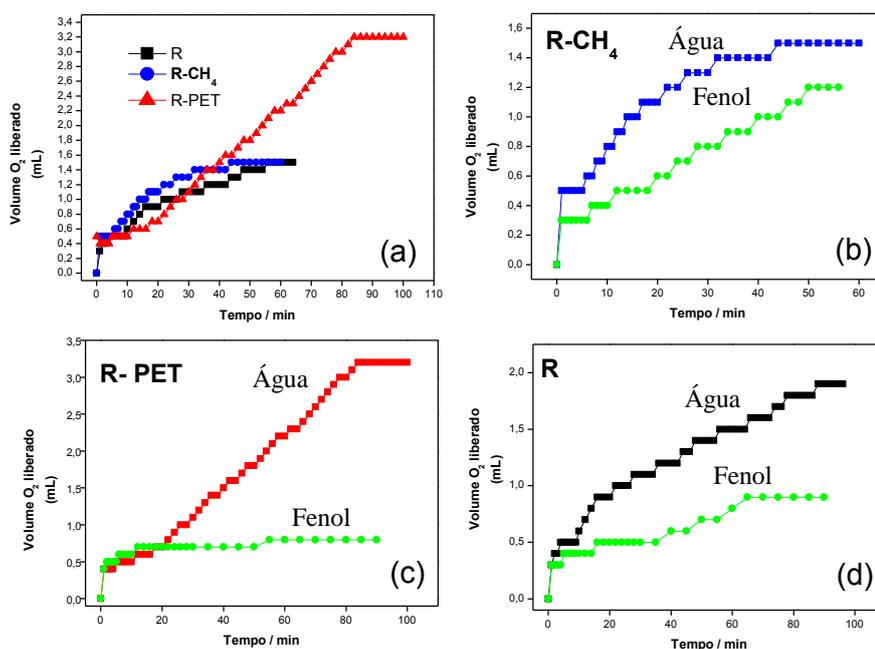


Figura 29 – Decomposição de peróxido de hidrogênio na presença dos catalisadores R, R-CH<sub>4</sub> e R-PET (a) e o efeito da adição de fenol como sequestrador de radicais para R-CH<sub>4</sub> (b), para R-PET (c) e R (d). Condições: 25°C, 50 mg de catalisador,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 6,2 \text{ mol L}^{-1}$  e  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ .

Fonte: Próprio autor.

Todos os catalisadores foram ativos para a decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Fig. 29-a). As constantes de velocidade ( $k$ ) foram determinadas considerando reação de pseudo primeira ordem (Castro, 2009). Os valores de  $k$  obtidos para o R-CH<sub>4</sub> e R-PET foram  $11,7 \times 10^{-4}$  e  $6,7 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ , respectivamente. A constante de velocidade do R-CH<sub>4</sub> foi superior à obtida para o rejeito ( $7,4 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ ), o que pode ser atribuído à presença de  $\text{Fe}^{+2}$  da wustita no R-CH<sub>4</sub>. Este efeito pode ser devido ao fato de que a reatividade dos óxidos de ferro depende da presença de íons de ferro reduzidos na superfície do material, como  $\text{Fe}^{+2}$ , que apresenta maior velocidade

de formação de radicais  $\bullet\text{OH}$  em relação aos íons  $\text{Fe}^{+3}$  presentes majoritariamente na amostra natural R (GUIMARÃES et al., 2013).

A amostra R-PET apresentou um valor de  $k$  semelhante ao R. Apesar do R-PET conter espécies reduzidas de ferro ( $\text{Fe}^{2+}$  da magnetita), bastante ativas para a decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , essa amostra possivelmente possui um menor teor de ferro devido à adição de polímero PET no síntese do compósito, reduzindo a velocidade inicial de decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Entretanto, o R-PET permanece ativo por um período maior de reação (Fig. 29-a).

O mecanismo da reação foi estudado pela adição de um composto orgânico sequestrador de radicais (ex.: fenol) à mistura reacional (Fig. 29 b-d). A adição de fenol causou a inibição da formação dos produtos de decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ou seja,  $\text{O}_{2(g)}$  e  $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ , comprovando que a reação ocorre por um mecanismo radicalar.

#### II.4.2.2 Oxidação de contaminantes orgânicos: azul de metileno, rodamina B e paracetamol

O estudo cinético da degradação do azul de metileno na presença do rejeito e amostras de rejeito modificado é mostrado na Figura 30.

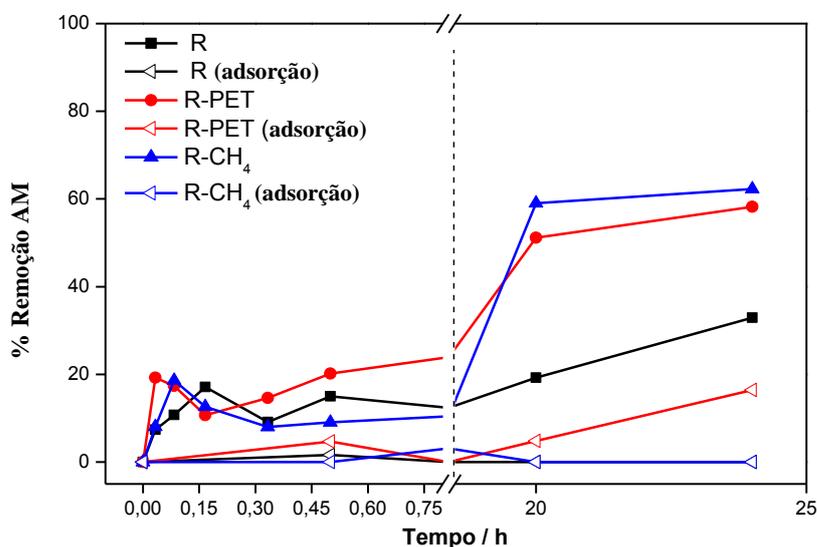


Figura 30- Testes catalíticos para oxidação de AM na presença do rejeito e rejeito modificado. Condições: 9,8 mL de  $[\text{AM}]_0 = 10 \text{ mg/L}$ ; 0,2 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  35% (v/v); 10 mg de catalisador; 25°C; pH= 7,0.

Fonte: Próprio autor.

Em curtos tempos de reação (< 0,8 h), todos os catalisadores apresentaram baixa remoção de AM (< 20% de remoção). Entretanto, aumentando-se o tempo de reação para cerca de 20-24 h, a remoção do corante aumentou significativamente. Para o rejeito R, a fase mineral de óxido de ferro hematita pode ser responsável pela baixa atividade catalítica da mesma. Isso se deve ao fato de que a velocidade de reação de decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalisada por  $\text{Fe}^{+3}$  ( $k=0,02 \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) é baixa quando comparada à reação em que  $\text{Fe}^{+2}$  atua como promotor ( $k=76 \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) (CASTRO et al., 2009).

Um aumento na capacidade de descoloração do corante é observado pelas amostras R-PET e R- $\text{CH}_4$  devido à presença de espécies de  $\text{Fe}^{2+}$ , muito mais ativas no processo Fenton que as espécies  $\text{Fe}^{3+}$  presentes na amostra natural R. O rejeito R causou uma redução de apenas 25% em 24 h. Entretanto, as amostras modificadas apresentaram remoção superior (57% para R-PET e 62% para R- $\text{CH}_4$ ), evidenciando uma maior atividade catalítica. Vale comentar que, na ausência de catalisador, ou seja, a reação com apenas peróxido de hidrogênio não houve descoloração significativa da solução.

Ensaio de adsorção do corante foram realizados na ausência do oxidante peróxido de hidrogênio apresentando remoção desprezível para R e R- $\text{CH}_4$ . Por outro lado, para a amostra impregnada com PET ocorreu uma remoção de cerca de 16% do corante. Isso pode estar relacionado com a presença de material carbonáceo proveniente da decomposição do polímero após tratamento térmico à  $600^\circ\text{C}$ .

Nogueira et al. (2014) estudaram a remoção de azul de metileno em nanocompósitos de magnetita / MCM-41, sendo a magnetita inicialmente preparada por co-precipitação e o compósito com a presença de 5% m/m da magnetita, calcinados a  $600^\circ\text{C}$  por 4 h em atmosfera de  $\text{N}_2$ . Os testes catalíticos foram realizados em condições semelhantes à realizada nesse trabalho e, após 180 min de reação, foi observada remoção de 50% do corante. Tristão et al., (2014) avaliaram a remoção de AM em materiais contendo ferro reativo disperso em matriz carbonácea tratados à 400, 600 e  $800^\circ\text{C}$ , em atmosfera de  $\text{N}_2$ . As condições reacionais foram 7 mL de AM  $200 \text{ mg L}^{-1}$ , 30 mg de catalisador, 0,2 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% v/v em  $\text{pH}=6,0$  e  $T=25^\circ\text{C}$ . Os materiais tratados à 400 e  $600^\circ\text{C}$  apresentaram os melhores resultados obtendo-se remoções de 95% após 3 h de reação e apresentaram a fase magnetita majoritariamente. Guimarães et al. (2013) investigaram a atividade catalítica da limonita natural impregnada com glicerol para remoção de AM em diferentes temperaturas de tratamento térmico ( $300, 400$  e  $500^\circ\text{C}$ ) sob fluxo

de  $N_2$  ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ). Os testes catalíticos foram realizados com  $9,9 \text{ mL}$  de AM  $50 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $0,1 \text{ mL}$  de  $H_2O_2$   $50\% \text{ v/v}$  e  $10 \text{ mg}$  de catalisador à  $25^\circ\text{C}$ . A maior remoção foi alcançada para o compósito tratado em  $400^\circ\text{C}$  ( $90\%$ ) em  $240 \text{ min}$  de reação, atribuído à presença de magnetita identificada por espectroscopia Mössbauer.

O estudo cinético da degradação da rodamina B na presença do rejeito e as amostras modificadas é mostrado na Figura 31.

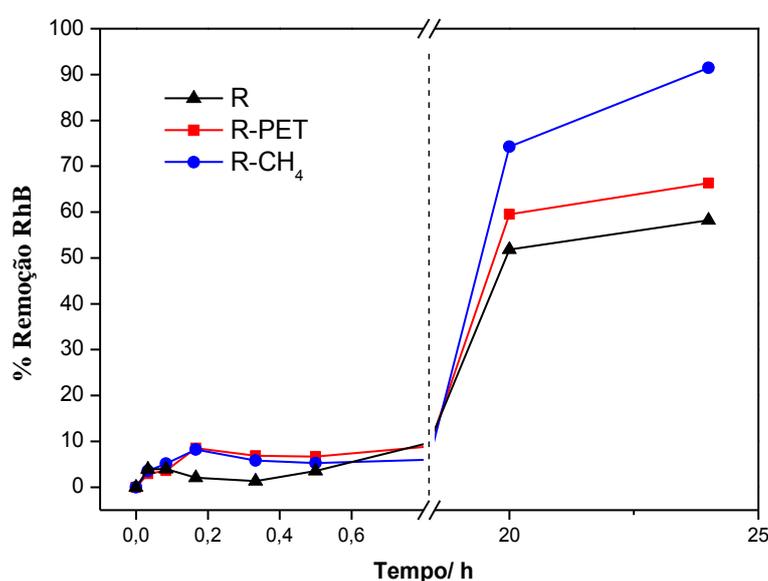


Figura 31- Testes catalíticos para oxidação de RhB na presença da amostra natural do rejeito e modificadas. Condições:  $9,8 \text{ mL}$  de  $[RhB]_0 = 10 \text{ mg/L}$ ;  $0,2 \text{ mL}$  de  $H_2O_2$   $35\% \text{ (v/v)}$ ;  $10 \text{ mg}$  de catalisador;  $25^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH} = 7,0$ .

Fonte: Próprio autor.

O rejeito apresentou uma atividade moderada na descoloração da RhB ( $60\%$  após  $24 \text{ h}$ ). Entretanto, as amostras tratadas termicamente apresentaram maior atividade, atingindo remoção  $> 90\%$  para o R-CH<sub>4</sub>. A maior atividade do material R-CH<sub>4</sub> pode estar relacionada com o número de sítios reduzidos  $Fe^{2+}$  disponíveis para a doação de elétrons para o  $H_2O_2$  gerando os radicais hidroxila altamente reativos (GUIMARÃES et al., 2013).

Os resultados do estudo cinético da degradação do paracetamol na presença do rejeito e das amostras modificadas são mostrados na Figura 32.

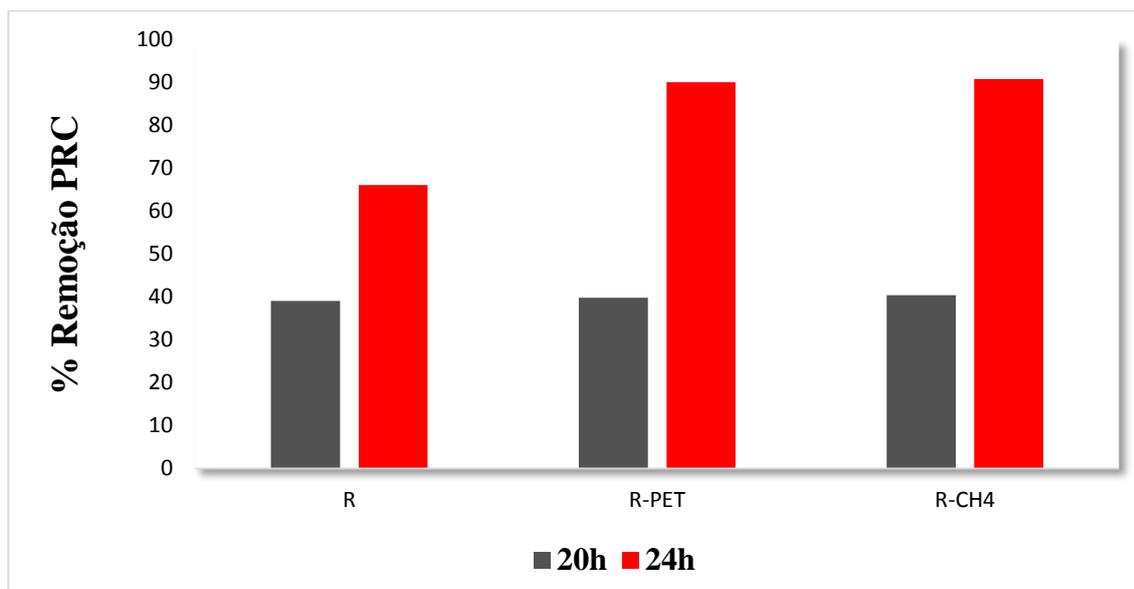


Figura 32- Testes catalíticos para oxidação de PRC na presença da amostra do rejeito (R) e modificadas. (Condições: 9,8 mL de  $[PRC]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ; 0,2 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  35% (v/v); 10 mg de catalisador;  $25^\circ\text{C}$  e  $\text{pH} = 7,0$ ).

Fonte: Próprio autor.

Os testes demonstraram que, em 20 h de reação, todos os catalisadores apresentaram remoção de PRC semelhante, próximo a 40%. Contudo, após 24 h de reação, as amostras tratadas termicamente (R-CH<sub>4</sub> e R-PET) obtiveram valores muito maiores que o R (cerca de 90%).

A menor atividade catalítica dos íons ferrosos presentes no R mostra que o mecanismo de formação de sítios  $\text{Fe}^{+2}$  pela reação entre  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Eq. 8), apresenta menor capacidade de remoção do corante, se comparada com as amostras modificadas e justifica o tratamento térmico da amostra natural R.

A impregnação do resíduo com PET gera um composto (R-PET) com maior superfície de contato (maior área específica) e formação de espécies de ferro reduzidas ( $\text{Fe}^{+2}$ ), aumentando a atividade catalítica por um mecanismo combinado de adsorção (favorecida pela formação de “ilhas de carbono”) e oxidação do AM (GUIMARÃES et. al, 2013).

Conforme já mencionado, no caso do R-CH<sub>4</sub>, a alta atividade catalítica deve estar relacionada à presença das espécies altamente reativas de  $\text{Fe}^{2+}$ .

A Figura 33 apresenta um esquema proposto para os catalisadores R, R-PET e R-CH<sub>4</sub> e o mecanismo de oxidação dos contaminantes orgânicos no processo Fenton heterogêneo.

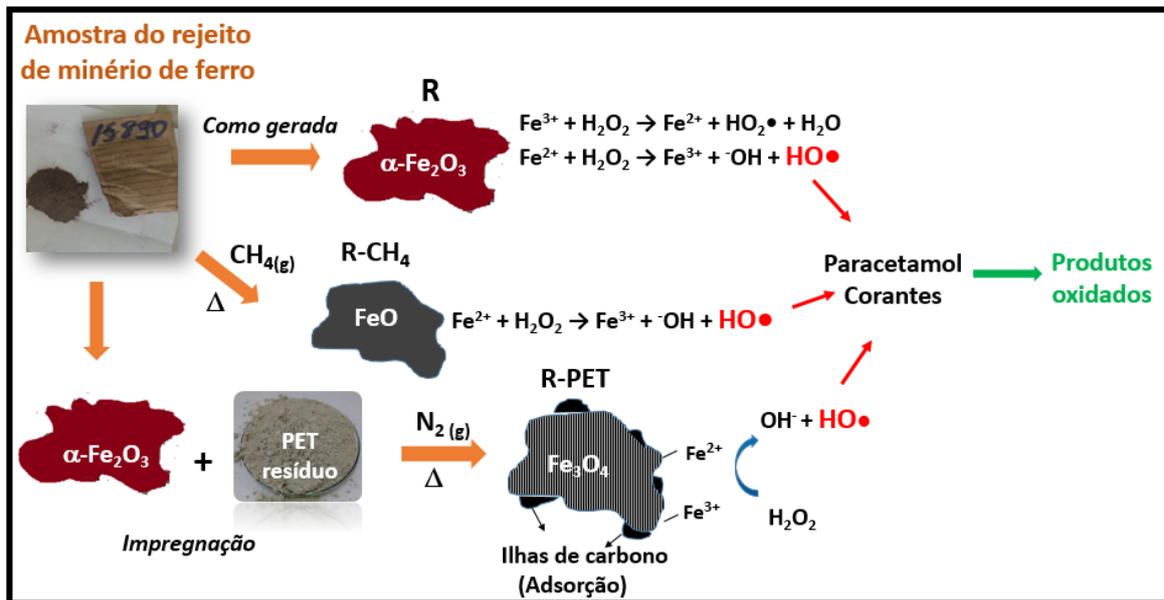


Figura 33 – Representação esquemática dos catalisadores R, R-PET e R-CH<sub>4</sub> e as reações envolvidas na oxidação dos compostos RhB, AM e PRC.

Fonte: Próprio autor.

## II.5 CONCLUSÕES

O rejeito da mineração de ferro pode ser recuperado e reutilizado, tal como gerado na indústria, como catalisador para reações do tipo Fenton no tratamento de efluentes contaminados com compostos orgânicos. Esse rejeito apresenta baixa área específica e é composto principalmente por hematita e sílica, contendo cerca de 21% de Fe. Testes catalíticos revelaram que o rejeito apresenta baixa atividade na remoção de contaminantes orgânicos (azul de metileno, rodamina B e paracetamol) em água. Entretanto, o tratamento térmico do rejeito em atmosfera de metano gera um material R-CH<sub>4</sub> com atividade catalítica consideravelmente maior, possivelmente devido à formação de espécies reduzidas de ferro (Fe<sup>2+</sup> da estrutura da wustita). Além disso, a impregnação de resíduos do polímero PET seguida de tratamento térmico em atmosfera de N<sub>2</sub> gera um material compósito contendo ilhas de material carbonáceo (10% em massa) e espécies de ferro reduzidas (Fe<sup>2+</sup> presentes na magnetita). O compósito R-PET possui maior área específica (74 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) e promoveu a remoção dos contaminantes por processo de adsorção, combinada com o processo de oxidação dos contaminantes. Portanto, a atividade catalítica dos materiais mostrou-se principalmente relacionada com as espécies de ferro formadas nos catalisadores (sendo os íons ferrosos mais ativos para a reação), área específica e teor de ferro. O catalisador R-CH<sub>4</sub> apresentou as maiores taxas de remoção de todos os compostos orgânicos estudados.

Portanto, as amostras do resíduo da mineradora e resíduo modificado (R-CH<sub>4</sub> e R-PET) apresentam potencial de aplicação como catalisadores para a remoção de contaminantes orgânicos em água através do processo Fenton heterogêneo.

## **II.6 TRABALHOS FUTUROS**

Como o desaparecimento da cor não implica na total mineralização do corante rodamina B, azul de metileno, estudos da identificação de possíveis intermediários formados são importantes para avaliar o mecanismo de reação entre a molécula modelo (corante) e os produtos gerados para confirmar a degradação, assim como para o fármaco paracetamol na avaliação do processo de mineralização.

A avaliação da possibilidade do reuso dos catalisadores em novos ciclos e aplicação do processo heterogêneo com os rejeitos de minério de ferro em efluentes reais torna-se interessante na continuação dos estudos do processo Fenton via catálise heterogênea.

## REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Farmacopéia Brasileira**. 5. ed., Brasília, 2010. v.1.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE PET. **Censo da reciclagem do PET**. São Paulo, 2017. Disponível em: < <http://www.abipet.org.br>>. Acesso em: 15 dez. 2017.

BENTO, N. I. et al. Composites based on PET and red mud residues as catalyst for organic removal from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 314, p. 304 – 311, 2016.

BRATEK, W. et al. Characteristics of activated carbon prepared from waste PET by carbon dioxide. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 100, p. 192-198, 2013.

CASTRO, C.S.; OLIVEIRA, L.C.A.; GUERREIRO, M.C. Effect of Hydrogen Treatment on the Catalytic Activity of Iron Oxide Based Materials Dispersed Over Activated Carbon: Investigations Toward Hydrogen Peroxide Decomposition. **Catalysis Letters**, v. 133, p. 41-48, 2009.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: EdUSP, 1981.

DUTT, K.; SONI, R.K. A Review on synthesis of value added products from polyethylene terephthalate (PET) waste. **Polymer Science Series B**, v. 55, p. 430 - 452, 2013.

ESFANDIARI, A.; KAGHAZCHI, T.; SOLEIMANI, M. Preparation and evaluation of activated carbons obtained by physical activation of polyethyleneterephthalate (PET) wastes. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 43, p. 631- 637, 2012.

FERRAZ, W; OLIVEIRA, L.C.A; DALLAGO, R; CONCEIÇÃO, L. Effect of organic acid to enhance the oxidative power of the fenton- like system : Computacional and empirical evidences. **Catalysis Communications**, v.8, p. 131-134, 2007.

GONÇALVES, M. **Preparação de carvão ativado e impregnação com ferro ou cromo para aplicações em processos de descontaminação ambiental**. 2008. 174f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - UFLA, Lavras- MG, 2008.

GOTIC, M.; MUSIC, S. Mössbauer, FTIR and Fe SEM investigation of iron oxides precipitated from FeSO<sub>4</sub> solutions. **Journal of Molecular Structure**, v. 834, p. 445- 453, 2007.

GUIMARÃES, I.R. **Utilização de óxidos de ferro naturais para a oxidação de compostos orgânicos**. 2007. 87f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - UFLA, Lavras- MG, 2007.

GUIMARÃES, I.R. et al. Highly reactive magnetite covered with islands of carbon : Oxidation of N and S- containing compounds in a biphasic system. **Applied Catalysis A: General**, v. 450, p. 106 – 113, 2013.

INSTITUTO DE PESQUISA TECNOLÓGICAS (IPT). Rejeitos de mineração. São Paulo, 2017. Disponível em: <<http://www.ipt.br>>. Acesso em: 15 dez.2017.

JANKOVIC, B. et al. Thermal characterization and kinetic analysis of non-isothermal decomposition process of bauxite red mud. Estimation of density distribution function of the apparent activation energy. **International Journal of Mineral Processing**, v. 123, p. 46 – 59, 2013.

KARIMI, E. et al. Synergistic co-processing of na acidic hardwood derived pirolisis bio-oil with alkaline Red Mud bauxite mining waste as a sacrificial upgrading catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 145, p. 187- 196, 2014.

LÁSZLO, K.; SZUCS, A. Surface characterization of polyethyleneterephthalate (PET) based activated carbon and the effect of pH on its adsorption capacity from aqueous phenol. **Carbon**, v. 39, p. 1945 – 1953, 2001.

NATH, H.; SAHOO, P.; SAHOO, A. Characterization of red mud treated under high temperature fluidization. **Powder Technology**, v. 269, p. 233- 239, 2015.

NOGUEIRA, A. E. et al. Heterogeneous Fenton- Like Catalytic Removal of Methylene Blue Dye in Water Using Magnetic Nanocomposite (MCM- 41/ Magnetite). **Journal of Catalysts**, v. 2014, p. 1-6, 2014.

OLIVEIRA, L. C. A. et al. A new catalyst material based on niobia/ iron oxide composite on the oxidation of organic contaminants in water via heterogeneous Fenton mechanisms. **Applied Catalysis A :General**, v. 316, p. 117-124, 2007.

PARTITI, C. S. M. **Espectroscopia Mössbauer na análise de óxidos e hidróxidos de ferro**. São Paulo: Instituto de Física da Universidade de São Paulo, 2001.

PRADO, N. T. et al. PET- modified red mud as catalysts for oxidative desulfurization reactions. **Journal of Environmental Sciences**, v. 57, p. 312 – 320, 2017.

SPINACÉ, M.A.; PAOLI, M.A. A Tecnologia da reciclagem de polímeros. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 65 – 72, 2005.

SCHEWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization. **Weinheim:Wiley-VCH**, v.155, p.137- 254, 1991.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure Appl. Chem**, v. 87, p. 1051-1069, 2015.

TRISTÃO, J.C. et al. Controlled formation of reactive Fe particles dispersed in a carbon matrix active for the oxidation of aqueous contaminants with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, p. 856 – 863, 2015.

ZHANG, W. et al. Thermal stability and flame- retardancy mechanism of poly(ethylene terephthalate)/ boehmite nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 7, p. 1211- 1218, 2010.