

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**Instituto de Ciências Exatas**  
**Departamento de Química**

Eduarda Rezende Barbosa

**EFEITO DO TRATAMENTO ÁCIDO NAS PROPRIEDADES SUPERFICIAIS DE  
REJEITO DA MINERAÇÃO DE FERRO: OBTENÇÃO DE CATALISADORES  
EFICIENTES PARA A REMOÇÃO DE CORANTES DE MEIO AQUOSO**

Belo Horizonte  
2022

UFMG/ICEX/DQ. 1.489

D. 810

EDUARDA REZENDE BARBOSA

**EFEITO DO TRATAMENTO ÁCIDO NAS PROPRIEDADES SUPERFICIAIS DE  
REJEITO DA MINERAÇÃO DE FERRO: OBTENÇÃO DE CATALISADORES  
EFICIENTES PARA A REMOÇÃO DE CORANTES DE MEIO AQUOSO**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Profa. Dra. Flávia Cristina Camilo Moura

Belo Horizonte

2022

Ficha Catalográfica

B238e  
2022  
D  
Barbosa, Eduarda Rezende  
Efeito do tratamento ácido nas propriedades superficiais de rejeito da mineração de ferro [manuscrito] : obtenção de catalisadores eficientes para a remoção de corantes de meio aquoso / Eduarda Rezende Barbosa. 2022.  
[xi], 71 f. : il., gráfs., tabs.

Orientadora: Flávia Cristina Camilo Moura.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais - Departamento de Química.  
Inclui bibliografia.

1. Química inorgânica - Teses. 2. Resíduos - Ferro - Minas e mineração - Teses. 3. Adsorção - Teses. 4. Corantes - Teses. 5. Decomposição química - Teses. 6. Mossbauer, Espectroscopia de - Teses. 7. Oxidação - Teses. 8. Espectroscopia de infravermelho - Teses. 9. Raios X - Difração - Teses. 10. Termogravimetria - Teses. 11. Catalisadores - Teses. I. Moura, Flávia Cristina Camilo, Orientadora. II. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

**"Efeito do tratamento ácido nas propriedades superficiais de rejeito da mineração de ferro: obtenção de catalisadores eficientes para a remoção de corantes de meio aquoso"**

**Eduarda Rezende Barbosa**

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Flávia Cristina Camilo Moura - Orientadora  
UFMG

Profa. Dayse Carvalho da Silva Martins  
UFMG

Profa. Paula Sevenini Pinto  
UEMG - Divinópolis

Belo Horizonte, 28 de março de 2022.



Documento assinado eletronicamente por **Paula Sevenini Pinto, Usuário Externo**, em 28/03/2022, às 11:15, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Dayse Carvalho da Silva Martins, Professora do Magistério Superior**, em 28/03/2022, às 11:16, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Flavia Cristina Camilo Moura, Professora do Magistério Superior**, em 28/03/2022, às 11:19, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

A autenticidade deste documento pode ser conferida no site  
[https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?)



[acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](#), informando o código verificador **1321751** e o código CRC **DF661F4D**.

---

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à Deus por ter me proporcionado essa experiência que tanto desejei. À minha mãe, Maria Tereza, por todo amor e apoio incondicional desde que me entendo por gente. Por ser minha primeira e melhor companhia, além do meu maior exemplo de disciplina e determinação. Ao meu pai de coração, Vivaldi, por todo cuidado e zelo. A caminhada tem alguns percalços, mas há companhias que são fundamentais. Ao meu irmão, André, pelo incentivo e compreensão. E, claro, pelo presente mais maravilhoso que ele e minha adorável cunhada, Camila, poderiam me dar, Benjamin. Tem algumas alegrias que jamais conseguirei descrever. À minha vó, matriarca, símbolo de tanta força e alegria eu agradeço pelos cuidados e por compartilhar comigo momentos de tanto carinho. Ao meu avó pela lembrança saudosa e pelos ensinamentos grandiosos. Aos meus tios por parte de mãe agradeço pela motivação e incontáveis exemplos de responsabilidade e dedicação. À minha afilhada e amada, Luiza, por tamanha doçura e compreensão. À minha prima Cassiana que sempre me apoia, vibra e acompanha ao meu lado todas as minhas conquistas. Ao meu pai e todos meus familiares por parte de pai que compreendem e apoiam as minhas escolhas mesmo sem entender muito bem o que eu faço. Aos dois anjos e amores da minha vida, Lu e Ba, pelo acolhimento diário, alegrias e cuidado. Ao Juca e à Granola pelos passeios, pelos e dizeres de bom dia com lambidas. À Wanderleia e à Silvana que são pessoas extremamente doces e alegres. Certas pessoas trazem marcas e mudanças que te dão novos horizontes. Ao meu companheiro e amigo de todos os momentos, Hugo, pelo incansável cuidado, apoio, carinho e acolhimento. A sua chegada me fez e me faz ainda mais feliz. Às minhas amigas Carol, Camila, Nayara, Alana, Fer, Maria, Tatá, Maia, Mayara, Jô e Júlia pelo apoio, companheirismo e alegrias que fazem toda a diferença.

À minha orientadora, Flávia, agradeço imensamente por todas as conversas, conselhos e cuidado durante todo o processo de elaboração deste trabalho.

Aos meus colegas do maior laboratório que já fiz parte, Grutam, onde todos os dias, sem pular nenhum, aprendi e me inspirei em pessoas que são incríveis. Aos professores, Ana Paula, Mari e Rochel, pela inspiração, acolhimento e disponibilidade ainda que com tantos compromissos. Eu sou muito grata pelo exemplo e receptividade de todos vocês. Em especial, à Amandinha e Ana Luiza, pelas incansáveis conversas, conselhos e companhia. Aos com mais tempo de casa, Rubens, Vivian e Ray, com quem sempre pude contar e ter conversas enriquecedoras. E aos demais colegas Michelle, Ingrid, Fabi, Iza, Carol, Luciene, Vitor, Sara, Paula, Júlio, Regiane, Nath e Natália por todas as trocas e momentos de acolhimento que foram essenciais. Aos também membros do grupo, Luísa, Laura e Lucas agradeço pela companhia, risos e conversas sobre os nossos estudos. À IC, Rafa, que me acompanhou desde o início agradeço pelo auxílio nos experimentos e por toda a troca nesse tempo. E também aos queridos, Juju e Bruno, pela alegria, vontade e determinação no Lab 149. Certeza que todos vocês fazem e fizeram uma diferença absurda do início ao fim, muito obrigada!

Agradeço ainda ao Escalab e todo time por poder colaborar na execução do programa que é o nosso xodó, Escale-se, e na construção da história do futuro maior centro de referência nacional em criar soluções em ciência e tecnologia que transformarão o Brasil e o mundo. Agradeço a todo o meu time e em especial ao Fabiano, Yasmim, Maria, Nat e Artur com quem compartilho momentos memoráveis e aprendo diariamente.

Agradeço a infraestrutura do DQ e aos técnicos pelas análises de difração de raios X. Ao pesquisador Dr. José Domingos pelo auxílio com a espectroscopia Mossbauer. Ao Balena pela disponibilidade e auxílio na realização dos experimentos para determinação de sítios ácidos por piridina em sólidos através de espectroscopia FTIR-ATR. Agradeço à professora Clésia e à atenciosa, Ana Gabriela, pela realização da análise de infravermelho. Ao Manuel pela disponibilidade e cuidado para realizar o teste de potencial zeta com meus materiais. Agradeço também a todos os colaboradores do DQ e da UFMG que sempre foram tão generosos e cuidadosos, principalmente, em tempos de pandemia tomando todos os cuidados possíveis.

Às agências de fomento CNPq, CAPES e FAPEMIG pelo suporte e oportunidades geradas.

Por fim, a todos que de alguma maneira fizeram dessa caminhada um pouco mais dócil e possível. Minha eterna gratidão a todos que cruzaram o meu caminho e contribuíram para o meu crescimento! Compartilhar a vida com cada um de vocês é o que faz dela ainda mais incrível. Muito obrigada!



*“Se você cansar, aprenda a descansar e não a desistir.”*

*Andressa, Emilly.*

## RESUMO

No presente trabalho foi feito um estudo com o objetivo de melhor compreender o efeito do tratamento ácido na modificação das propriedades superficiais da lama de flotação da mineração de ferro (LM). Materiais adsorventes / catalisadores foram preparados a partir da modificação da LM com ácido sulfúrico ou ácido *p*-toluenossulfônico em diferentes concentrações (1,0; 1,5 e 3,0 mol L<sup>-1</sup>) e tratamentos térmicos (300 e 600 °C). Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia Mössbauer, espectroscopia no infravermelho (IR) e análise termogravimétrica (TG). Além disso, as propriedades superficiais dos materiais produzidos foram estudadas frente a três processos: (i) adsorção dos corantes-sonda azul de metileno (catiônico) e índigo carmim (aniônico), (ii) decomposição de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e (iii) avaliação da cinética de oxidação dos corantes azul de metileno (AM) e índigo carmim (IC) por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

A lama tratada a 300 °C (LM300) e, especialmente a 600 °C (LM600), mostraram, em sua superfície, a predominância de cargas negativas, indicada pela forte adsorção do corante AM, catiônico. O tratamento com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, claramente, mostra a geração de cargas superficiais positivas que leva a um aumento da adsorção do corante IC, aniônico. As cargas positivas estão provavelmente relacionadas à espécies superficiais de hidróxidos de ferro do tipo Fe(OH)<sub>x</sub><sup>n+</sup>. Os materiais modificados mostraram atividade para ambas as reações, i.e. decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e oxidação dos corantes. De forma geral, observou-se que o tratamento com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em diferentes concentrações causou mudanças significativas na velocidade de decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. No entanto, esse tratamento ácido não alterou de forma considerável a atividade de oxidação dos corantes. Esse comportamento foi discutido com base em um possível mecanismo de decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> principalmente heterogêneo que ocorre na superfície dos materiais contendo as espécies Fe-OH sem a difusão de radicais para a solução aquosa. Experimentos comparativos foram também realizados com um ácido menos forte, *p*-toluenossulfônico, que indicaram uma modificação da superfície do rejeito menos significativa.

**Palavras-chave:** rejeito da mineração de ferro, modificação superficial, adsorção, corantes, decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, oxidação.

## ABSTRACT

In the present work, a study was carried out with the objective of better understanding the effect of acid treatment on the modification of the surface properties of the flotation mud from iron mining (LM). Adsorbents/catalysts materials were prepared from the modification of LM with sulfuric acid or *p*-toluenesulfonic acid at different concentrations (1.0; 1.5 and 3.0 mol L<sup>-1</sup>) and heat treatments (300 and 600 °C). The materials obtained were characterized by X-ray diffractometry (XRD), Mössbauer spectroscopy, infrared spectroscopy (IR) and thermogravimetric analysis (TG). In addition, the surface properties of the materials produced were studied using three processes: (i) adsorption of methylene blue (cationic) and indigo carmine (anionic) probe dyes, (ii) decomposition of hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) and (iii) evaluation of the kinetic oxidation of methylene blue (AM) and indigo carmine (IC) dyes by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

The sludge treated at 300 °C (LM300) and, especially at 600 °C (LM600), showed, on its surface, the predominance of negative charges, indicated by the strong adsorption of the cationic AM dye. Treatment with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> clearly shows the generation of positive surface charges which leads to increased adsorption of the negative IC dye. The positive charges are probably related to surface iron hydroxide species Fe(OH)<sub>x</sub><sup>n+</sup> type. The modified materials showed activity for both reactions, i.e., decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and oxidation of the dyes. In general, it was observed that the treatment with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at different concentrations caused significant changes in the decomposition rate of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. However, this acid treatment did not significantly alter the oxidation activity of the dyes. This behavior was discussed based on a possible mechanism of decomposition mainly heterogeneous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> that occurs on the surface of materials containing Fe-OH species without the diffusion of radicals to the aqueous solution. Comparative experiments were also performed with a less strong acid, *p*-toluenesulfonic acid, which indicated a less significant modification of the tailings surface.

**Keywords:** Mining tailings, surface modification, adsorption, dyes, decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, oxidation.

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1</b> – FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE BENEFICIAMENTO DE MINÉRIO DE FERRO COM INÍCIO EM CONCEIÇÃO DO MATO DENTRO – MG ATÉ SÃO JOÃO DA BARRA – RJ.....	20
<b>FIGURA 2</b> - POSSIBILIDADES DE APLICAÇÃO PARA O REJEITO DE FERRO APÓS SEPARAÇÃO .....	23
<b>FIGURA 3</b> - MOLÉCULAS DO CORANTE (A) AZUL DE METILENO E (B) ÍNDIGO CARMIM..	28
<b>FIGURA 4</b> - ESQUEMA PARA O PREPARO DO MATERIAL LM6001.0SO4 .....	30
<b>FIGURA 5</b> - ESQUEMA PARA O PREPARO DO MATERIAL LM1.0SO4300 .....	31
<b>FIGURA 6</b> – (A) DRX E (B) ANÁLISE MÖSSBAUER À TEMPERATURA AMBIENTE DA AMOSTRA DE REJEITO DA FLOTAÇÃO (LM).....	35
<b>FIGURA 7</b> - ESQUEMA DE PREPARO PARA O MATERIAL LM6001.0SO4 .....	36
<b>FIGURA 8</b> - ESQUEMA DE PREPARO DO MATERIAL LM1.0SO4300.....	37
<b>FIGURA 9</b> - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS MATERIAIS PREVIAMENTE CALCINADOS E EM SEGUIDA MODIFICADOS COM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES.....	38
<b>FIGURA 10</b> - ANÁLISE DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA OS MATERIAIS MODIFICADOS COM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> E POSTERIORMENTE CALCINADOS A 300 °C .....	39
<b>FIGURA 11</b> - ESPECTROS MÖSSBAUER PARA A AMOSTRA CALCINADA A 600 °C E PARA OS MATERIAIS POSTERIORMENTE MODIFICADOS COM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	41
<b>FIGURA 12</b> - ESPECTROS MÖSSBAUER PARA A LM300 E PARA OS MATERIAIS PREVIAMENTE MODIFICADOS COM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	43
<b>FIGURA 13</b> - ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PARA AS AMOSTRAS INICIALMENTE CALCINADAS A 600 °C E POSTERIORMENTE MODIFICADAS COM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	45
<b>FIGURA 14</b> - ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PARA AS AMOSTRAS INICIALMENTE MODIFICADAS COM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> E EM SEGUIDA CALCINADAS A 300 °C .	46
<b>FIGURA 15</b> - CURVAS TG OBTIDAS SOB ATMOSFERA DINÂMICA DE AR, COM TAXA DE AQUECIMENTO DE 10 °C MIN <sup>-1</sup> E FLUXO DE 50 ML MIN <sup>-1</sup> PARA LM6001.0SO <sub>4</sub> , LM6001.5SO <sub>4</sub> E LM6003.0SO <sub>4</sub> .....	47
<b>FIGURA 16</b> - PERFIS DE ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA SOBRE ATMOSFERA DE AR COM TAXA DE AQUECIMENTO DE 10 °C MIN <sup>-1</sup> E FLUXO DE 50ML MIN <sup>-1</sup> DA LM300, LM1.0SO4300, LM1.5SO4300, LM3.0SO4300 .....	48

<b>FIGURA 17</b> - INTERAÇÃO ELETROSTÁTICA DOS CORANTES-SONDA COM A SUPERFÍCIE DO MATERIAL .....	49
<b>FIGURA 18</b> - ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO E ÍNDIGO CARMIM PARA LM600, LM6001.0SO <sub>4</sub> , LM6001.5SO <sub>4</sub> E LM6003.0SO <sub>4</sub> APÓS 24H .....	50
<b>FIGURA 19</b> - ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO E ÍNDIGO CARMIM PARA LM300, LM1.0SO <sub>4</sub> 300, LM1.5SO <sub>4</sub> 300 E LM3.0SO <sub>4</sub> 300 APÓS 24H .....	51
<b>FIGURA 20</b> - DECOMPOSIÇÃO DE PERÓXIDO PARA OS MATERIAS LM600, LM6001.0SO <sub>4</sub> , LM6001.5SO <sub>4</sub> E LM6003.0SO <sub>4</sub> .....	52
<b>FIGURA 21</b> - DECOMPOSIÇÃO DE PERÓXIDO PARA OS MATERIAIS LM300, LM1.0SO <sub>4</sub> 300, LM1.5SO <sub>4</sub> 300 E LM3.0SO <sub>4</sub> 300.....	54
<b>FIGURA 22</b> - ADSORÇÃO SEGUIDA DE OXIDAÇÃO DO AZUL DE METILENO PARA A LM600, LM6001.0SO <sub>4</sub> , LM6001.5SO <sub>4</sub> E LM6003.0SO <sub>4</sub> .....	55
<b>FIGURA 23</b> – ADSORÇÃO SEGUIDA DE OXIDAÇÃO DO ÍNDIGO CARMIM PARA A LM600, LM6001.0SO <sub>4</sub> , LM6001.5SO <sub>4</sub> E LM6003.0SO <sub>4</sub> .....	57
<b>FIGURA 24</b> - ADSORÇÃO SEGUIDA DE OXIDAÇÃO DO AZUL DE METILENO PARA A LM300, LM1.0SO <sub>4</sub> 300, LM1.5SO <sub>4</sub> 300 E LM3.0SO <sub>4</sub> 300.....	59
<b>FIGURA 25</b> - ADSORÇÃO SEGUIDA DE OXIDAÇÃO DO ÍNDIGO CARMIM PARA A LM300, LM1.0SO <sub>4</sub> 300, LM1.5SO <sub>4</sub> 300 E LM3.0SO <sub>4</sub> 300.....	60
<b>FIGURA 26</b> - FÓRMULA ESTRUTURAL DO ÁCIDO P-TOLUENOSSULFÔNICO .....	61
<b>FIGURA 27</b> - ANÁLISE DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA OS MATERIAIS CALCINADOS A 600 °C E EM SEGUIDA MODIFICADOS COM PTSA .....	62
<b>FIGURA 28</b> - ESPECTROS MÖSSBAUER PARA A AMOSTRA CALCINADA A 600 °C E PARA OS MATERIAIS POSTERIORMENTE MODIFICADOS COM PTSA .....	63
<b>FIGURA 29</b> - ESPECTROS OBTIDOS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PARA AS AMOSTRAS INICIALMENTE CALCINADAS A 600 °C E POSTERIORMENTE MODIFICADAS COM PTSA EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES .....	64
<b>FIGURA 30</b> - ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO E ÍNDIGO CARMIM PARA LM600, LM6001.5PTSA E LM6003.0PTSA .....	65
<b>FIGURA 31</b> - DECOMPOSIÇÃO DO H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PARA AS AMOSTRAS INICIALMENTE CALCINADAS A 600 °C E POSTERIORMENTE MODIFICADAS COM PTSA.....	67
<b>FIGURA 32</b> - ADSORÇÃO SEGUIDA DE OXIDAÇÃO DE AZUL DE METILENO PARA LM600, LM6001.5PTSA E LM6003.0PTSA .....	68
<b>FIGURA 33</b> - ADSORÇÃO SEGUIDA DE OXIDAÇÃO DE ÍNDIGO CARMIM PARA LM600, LM6001.5PTSA E LM6003.0PTSA .....	70

<b>FIGURA 34</b> - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO REJEITO DE FERRO E SUA SUPERFÍCIE .....	70
<b>FIGURA 35</b> - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE ESPÉCIES SUPERFICIAIS DA HEMATITA .....	71
<b>FIGURA 36</b> - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA DISSOLUÇÃO DE $Fe^{3+}$ SUPERFICIAL E HIDRÓLISE FORMANDO ESPÉCIES $Fe(OH)_x$ .....	72
<b>FIGURA 37</b> – REPRESENTAÇÃO SIMPLIFICADA DA REAÇÃO DE $H_2O_2$ COM ESPÉCIES $Fe^{3+}$ NA SUPERFÍCIE DO $Fe_2O_3$ .....	73
<b>FIGURA 38</b> - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA SIMPLIFICADA DA OXIDAÇÃO DO $Fe^{2+}$ SUPERFICIAL POR $H_2O_2$ .....	74
<b>FIGURA 39</b> - CICLO SIMPLIFICADO DA OXIDAÇÃO-REDUÇÃO DE ESPÉCIES DE FERRO NA SUPERFÍCIE DO REJEITO .....	74
<b>FIGURA 40</b> - CICLO SIMPLIFICADO DA OXIDAÇÃO-REDUÇÃO DE ESPÉCIES DE FERRO NA SUPERFÍCIE DO REJEITO COMBINADO COM A OXIDAÇÃO DOS CORANTES .....	75
<b>FIGURA 41</b> - COMPARAÇÃO DAS CONSTANTES DE VELOCIDADE DE DECOMPOSIÇÃO DE $H_2O_2$ E OXIDAÇÃO DOS CORANTES (AM E IC) PARA AS SÉRIES LM600 E LM300 .....	76
<b>FIGURA 42</b> - POSSIBILIDADE DE MECANISMO DE DECOMPOSIÇÃO DE PERÓXIDO ENVOLVENDO A SUPERFÍCIE DOS MATERIAIS MODIFICADOS .....	77

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1</b> - POTENCIAL DE REDUÇÃO PADRÃO A 25 °C DE ALGUMAS ESPÉCIES .....	26
<b>TABELA 2</b> - MATERIAIS BASEADOS EM REJEITOS DE FERRO PREVIAMENTE CALCINADOS E EM SEGUIDA MODIFICADOS COM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	37
<b>TABELA 3</b> - MATERIAIS BASEADOS EM REJEITOS DE FERRO PREVIAMENTE MODIFICADOS E POSTERIORMENTE CALCINADOS.....	38
<b>TABELA 4</b> - PARÂMETROS HIPERFINOS MÖSSBAUER PARA A LM600 E PARA OS MATERIAIS POSTERIORMENTE MODIFICADOS COM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	42
<b>TABELA 5</b> - PARÂMETROS MÖSSBAUER PARA A LM300 E PARA OS MATERIAIS PREVIAMENTE MODIFICADOS COM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	44
<b>TABELA 6</b> - MATERIAIS BASEADOS EM ÓXIDO DE FERRO PREVIAMENTE CALCINADOS .	61
<b>TABELA 7</b> – PARÂMETROS MÖSSBAUER PARA A LAMA CALCINADA A 600 °C E PARA OS MATERIAIS POSTERIORMENTE MODIFICADOS COM PTSA .....	63

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS</b> .....	<b>15</b>
1.1	JUSTIFICATIVA .....	15
1.2	OBJETIVOS.....	17
1.2.1	<i>Objetivos gerais</i> .....	17
1.2.2	<i>Objetivos específicos</i> .....	17
<b>2</b>	<b>REVISÃO</b> .....	<b>18</b>
2.1	<b>REJEITOS DE MINERAÇÃO</b> .....	<b>18</b>
2.1.1	<i>A Importância da Mineração para Minas Gerais e para o Brasil</i> ....	18
2.1.2	<i>O Beneficiamento de Minério de Ferro e Geração de Rejeito</i> .....	18
2.1.3	<i>Acidentes Causados por Rejeitos da Mineração de Ferro em Barragens</i> .....	20
2.1.4	<i>Caracterização Físico-Química dos Rejeitos da Mineração de Ferro.</i> .....	21
2.1.5	<i>Aplicações de Rejeitos Ricos em Ferro como Adsorventes</i> .....	22
2.1.6	<i>Aplicações de Rejeitos Ricos em Ferro em Processos Avançados de Oxidação</i> .....	25
2.1.7	<i>Contaminantes em Meio Aquoso: Azul de Metileno e Índigo Carmim</i> .....	27
<b>3</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>30</b>
3.1	PREPARO DOS MATERIAIS.....	30
3.2	EQUIPAMENTOS .....	32
3.3	EXPERIMENTOS DE REMOÇÃO DOS CORANTES.....	34
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>35</b>
4.1	<b>PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS MODIFICADOS COM ÁCIDO SULFÚRICO (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)</b> .....	<b>36</b>
4.2	<b>PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS MODIFICADOS COM ÁCIDO PARA-TOLUENOSSULFÔNICO</b> .....	<b>61</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>79</b>
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>80</b>



# 1 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

---

## 1.1 JUSTIFICATIVA

A água é o recurso natural mais abundante no planeta e, para a concretização de todos os direitos humanos, o direito à água e ao saneamento foi formalmente reconhecido pelas Organizações das Nações Unidas (ONU) em julho de 2010 como consta na resolução 64/292 [1]. Entretanto, no relatório mundial sobre o desenvolvimento dos recursos hídricos publicado em março de 2021 consta que o consumo de água doce aumentou seis vezes no último século e continua a avançar a uma taxa de 1% ao ano. Esse comportamento é fruto do crescimento populacional, do desenvolvimento econômico e das alterações nos padrões de consumo. Como consequência observa-se uma diminuição exponencial da qualidade desse bem e o estresse hídrico que já afeta mais de 2 bilhões de pessoas [2].

O setor têxtil, embora exerça um papel importante para a economia brasileira, é apontado como gerador de grande volume de efluentes (líquidos, sólidos e gasosos). O que traz várias discussões a respeito do uso da água e também do reuso das águas residuárias. Um dos principais problemas encontrados por este setor está na remoção de corantes sintéticos de seus efluentes. Visto que, o lançamento desses resíduos é feito sem que haja um tratamento de forma adequada, e este afeta não só a transparência das águas, mas também provoca alterações na biota aquática visto que limita a passagem de radiação solar e compromete todo o ecossistema [3].

Estima-se que anualmente em todo o mundo são produzidos cerca de 10.000 tipos de corantes naturais e sintéticos somando aproximadamente entre  $7 \cdot 10^5$  e  $1 \cdot 10^6$  toneladas [4]. E cerca de 20% são descartados como efluentes no ambiente, onde o principal motivo está associado ao processo de tingimento no qual parte dos corantes não são fixados por completo à fibra do tecido [3].

O azul de metileno e o índigo carmim são corantes bem conhecidos pelo setor devido a sua elevada aplicabilidade. O primeiro é amplamente empregado na indústria têxtil para o tingimento de tecidos de algodões e lãs. Enquanto que

o segundo é especialmente utilizado para a coloração de artigos denim [3,4]. Isso reforça a necessidade de um tratamento prévio antes do despejo dos resíduos em corpos receptores.

A mineração é um setor que também traz preocupações quando o assunto é a água. No Brasil, os estados de Minas Gerais e Pará destacam-se na extração de óxido de ferro, onde juntos contribuíram com uma produção referente a 98% do mineral em 2018 [5]. Além disso, os contaminantes podem, então, ser liberados em água superficiais ou ainda infiltrar-se no sistema de água subterrâneas e no solo [6]. Outro ponto a ser destacado é a geração de bilhões de toneladas de resíduos ricos em óxidos de ferro que são gerados anualmente em todo o mundo. Rejeitos estes que são armazenados em barragens de rejeitos e têm causado preocupação, uma vez que mais de 10 desastres relacionados ao rompimento de barragens aconteceram em vários países entre os anos de 2015 e 2019 [5]. O que ocasionou significativos impactos para o ambiente em diversos aspectos.

Nesse sentido, estudos visando a utilização do rejeito de forma direta ou modificada estão sendo amplamente discutidos a fim de reduzir a quantidade de resíduos da mineração. Sendo assim, o presente trabalho visou investigar a capacidade de remoção dos corantes, azul de metileno e índigo carmim, de águas residuárias fazendo uso de catalisadores modificados e ricos em óxido de ferro, produzidos a partir dos rejeitos de mineração de ferro.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivos gerais

O objetivo geral deste trabalho consistiu em avaliar o efeito do tratamento com ácido sulfúrico ou ácido *p*-toluenossulfônico na modificação das propriedades superficiais do material rico em óxido de ferro. Além das caracterizações dos materiais desenvolvidos, o material foi aplicado em estudos de decomposição de  $H_2O_2$  e também na adsorção e oxidação dos corantes-sonda azul de metileno e índigo carmim.

### 1.2.2 Objetivos específicos

Para os objetivos gerais serem alcançados, os seguintes objetivos específicos foram delimitados:

- i. Modificar a superfície de um rejeito da mineração de ferro através do ataque com os ácidos sulfúrico ou *p*-toluenossulfônico em diferentes concentrações e tratamentos térmicos;
- ii. Caracterizar os materiais obtidos por DRX, Mössbauer, TG, IR;
- iii. Estudar a adsorção dos corantes azul de metileno (catiônico) e índigo carmim (aniônico) e também investigar as propriedades superficiais dos materiais modificados;
- iv. Estudar a decomposição de  $H_2O_2$  e investigar a reatividade das espécies de Fe na superfície dos materiais modificados;
- v. Avaliar a cinética de oxidação dos corantes azul de metileno e índigo carmim por  $H_2O_2$ .

## 2 REVISÃO

---

### 2.1 REJEITOS DE MINERAÇÃO

#### 2.1.1 A Importância da Mineração para Minas Gerais e para o Brasil

De acordo com os dados do Instituto Brasileiro de Mineração - IBRAM, o faturamento do setor mineral alcançou R\$ 149 bilhões de reais no primeiro semestre de 2021. Este montante representa uma alta de 98% em relação ao primeiro semestre de 2020, sendo, a principal substância extraída e motivadora pelo faturamento do setor, o minério de ferro, com 72% [7].

A região centro-sul de Minas Gerais, localizada no Quadrilátero Ferrífero, é hoje a segunda região responsável pela arrecadação da Compensação Financeira pela Exploração de Recursos Minerais CFEM (43,7%), ficando atrás apenas do Pará (47,5%). No total, R\$ 4,48 bilhões de reais foram arrecadados no primeiro semestre de 2021 [7]. A contribuição dessa atividade para o PIB industrial responde por 16,8% e, em termos de empregos diretos, são mais de 180 mil [8]. Corresponde ainda a 15% dos produtos exportados pelo Brasil, terceiro maior produtor de ferro e detentor de 12% das reservas mundiais [9], o que reforça a importância econômica que esta atividade apresenta para o país e para os estados em que se encontra.

#### 2.1.2 O Beneficiamento de Minério de Ferro e Geração de Rejeito

O minério de ferro é composto majoritariamente pela hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Entretanto, outras fases do mineral como a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e a goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) são observadas em uma concentração considerável. Os outros materiais que não possuem significativa quantidade de ferro e estão presentes no minério são denominados ganga. No Brasil, a maior parcela da ganga é composta por quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), seguida de outros materiais como a caulinita ( $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) e a gibsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). Além disso, outros elementos como cálcio,

magnésio, manganês, entre outros, também são observados em uma concentração menor [5].

O processo de beneficiamento do minério de ferro se trata do enriquecimento do minério com o produto de interesse, nesse caso, o ferro. Esse processamento pode ocorrer de diferentes formas e depende da composição do mineral, do teor de ferro e do grau de liberação de ferro da parte conhecida como ganga [5].

No Brasil, os dois tipos de minério mais importantes são aqueles ricos em hematita e o itabirito (formações de ferro em faixa). Sendo o primeiro mais comum nas reservas do Pará e o segundo no Quadrilátero Ferrífero – MG. Geralmente, quando se trata de um material com elevada quantidade de ferro, o mais comum é a moagem e separação por tamanho para obtenção do produto que já pode ser vendido [5].

No sistema de mineração Minas – Rio, por exemplo, localizado no município de Conceição do Mato Dentro - MG, o processamento acontece em minas de céu aberto e as etapas estão detalhadas na **Figura 1**. Inicialmente, ainda à seco, o minério extraído passa pelo processo de fragmentação através das etapas de britagem primária e secundária seguida do uso de britador de rolos de pressão. Na sequência, o processo já se torna úmido e conta com a água proveniente do Rio do Peixe e com a água de recuperação do processo, onde o minério é mais uma vez fragmentado na moagem primária e, posteriormente, concentrado na flotação para que haja separação do rejeito. O resíduo, após espessamento, é destinado para a barragem de rejeitos, onde sucede a sedimentação e o adensamento dos sólidos, por gravidade. A seguir, o efluente é desaguado por escoamento para o Córrego Passa Sete, afluente do Rio do Peixe. De volta à flotação ocorre a concentração do minério de ferro que é direcionado para a remoagem e, a seguir, para o espessador de concentrado onde é feita a correção do pH e sedimentação dos sólidos após acréscimo de floculante. A polpa do minério segue até o Porto do Açú, via mineroduto, em São João da Barra – RJ, onde passa por uma última filtragem antes do minério ser, de fato, exportado [10].

**Figura 1**– Fluxograma do processo de beneficiamento de minério de ferro com início em Conceição do Mato Dentro – MG até São João da Barra – RJ



Fonte: Adaptado de G. Oliveira, A. Pereira (2019)

O aumento nas produções de minério de ferro, segunda commodity mineral mais comercializada no mercado [9], principalmente para fabricação de ferro fundido e aço tem ocasionado um crescimento dos reservatórios de rejeitos. No entanto, as barragens trazem riscos e podem ocasionar danos potenciais em decorrência de vazamento, rompimento, infiltração no solo ou mau funcionamento, trazendo danos a longo prazo.

### 2.1.3 Acidentes Causados por Rejeitos da Mineração de Ferro em Barragens

O registro das duas maiores tragédias da história da mineração do país, a que ocorreu em Mariana, em 2015, e em Brumadinho, no início de 2019, trouxeram à tona a discussão sobre a relevância dessa atividade, bem como a problemática dos rejeitos e a necessidade de se encontrar aplicações para esse mineral que não tem valor comercial [11,12].

No ano de 2015, quando a barragem do Fundão se rompeu, cerca de 34 milhões de metros cúbicos de lama, contendo rejeitos de mineração, foram

lançados atingindo um área de cerca de 650 km. Por esse motivo, o desastre da mineradora Samarco em Brumadinho foi considerado o maior em termos de quantidade material e extensão territorial dentre os 37 desastres de barragens registrados ao longo dos últimos 50 anos [11]. Porém, em 2019, o rompimento da barragem do Córrego do Feijão superou a até então considerada como a maior catástrofe socioambiental do país [12].

#### 2.1.4 Caracterização Físico-Química dos Rejeitos da Mineração de Ferro

A mineralogia da rocha processada durante o processo de beneficiamento do minério de ferro interfere diretamente na composição química e mineralógica do rejeito gerado. Além da composição do mineral de partida, os reagentes utilizados durante o processo, bem como sua eficiência e o grau de intemperismo da rocha antes do armazenamento na barragem são fatores que podem provocar uma modificação nas características finais do rejeito [13].

A fragmentação das rochas pode gerar partículas de óxido de ferro, quartzo e argila. E dependendo da granulometria do rejeito este pode ser classificado como fino ou grosso, ou ainda, granular ou arenoso [14].

Usualmente, o rejeito fino tem origem em processos que envolvem deslamagem. Nesse caso, o rejeito é extremamente fino com tamanhos que se assemelham as finas partículas de argila com diâmetros menores que 74  $\mu\text{m}$  [5].

Considerando a flotação, o rejeito arenoso é constituído basicamente de sílica com pequenas quantidades de óxidos e hidróxidos de ferro e caulinita com tamanho médio de partícula de 150  $\mu\text{m}$  [15].

Um parâmetro importante da caracterização dos rejeitos é a porção de água presente no mineral residual. De acordo com Carmignano *et al.* [5] em seu *review*, a maioria dos artigos publicados registram uma porcentagem inferior a 15% para os rejeitos arenosos e maior que 20% para os finos.

A composição química dos rejeitos indica que os principais componentes encontrados são óxidos de ferro, sílica e alumina. E há ainda o registro de alguns

metais pesados como cádmio, arsênio e mercúrio em concentrações baixas ou menores que o limite de detecção [5].

Segundo dados de difração de raios X as principais fases cristalinas detectadas são hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) e quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) [10,11]. E a técnica espectroscópica de Mössbauer tem indicado a presença de hematita, goethita e magnetita, como fases de ferro predominantes [18].

A análise termogravimétrica pode auxiliar na detecção de água e grupos hidroxilas presentes no rejeito. A perda de massa nesses materiais ocorrem em três regiões, tipicamente. Primeiro, entre 25-200 °C indicando o despreendimento de moléculas de água da superfície do material e com um pico próximo a 100 °C. O segundo entre 200-600 °C pode ocorrer desidroxilação de espécies de Si-O e Al-O. E, por último, na região de 550-600 °C as mudanças estruturais nas fases de quartzo [5].

Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET) podem ser usadas a fim de se obter informações morfológicas, de rugosidade e tamanho de partículas. E ainda, o uso de EDS (espectroscopia de raios X por energia dispersiva) com MET pode ser utilizado possibilitando obter a imagem de mapeamento onde pequenos aglomerados de partícula de hematita se encontram na superfície plana e regular de grandes partículas de quartzo [16,17].

A distribuição de tamanho de partículas é um outro parâmetro que é relevante de ser avaliado, já que durante a extração do minério de ferro diferentes tamanhos de partícula são obtidos. Além disso, como já mencionado, dependendo das características do minério, diferentes tamanhos de partículas são esperados. E a sabedoria da granulometria do rejeito é muito importante para auxiliar na definição da aplicação do material em questão [5].

#### 2.1.5 Aplicações de Rejeitos Ricos em Ferro como Adsorventes

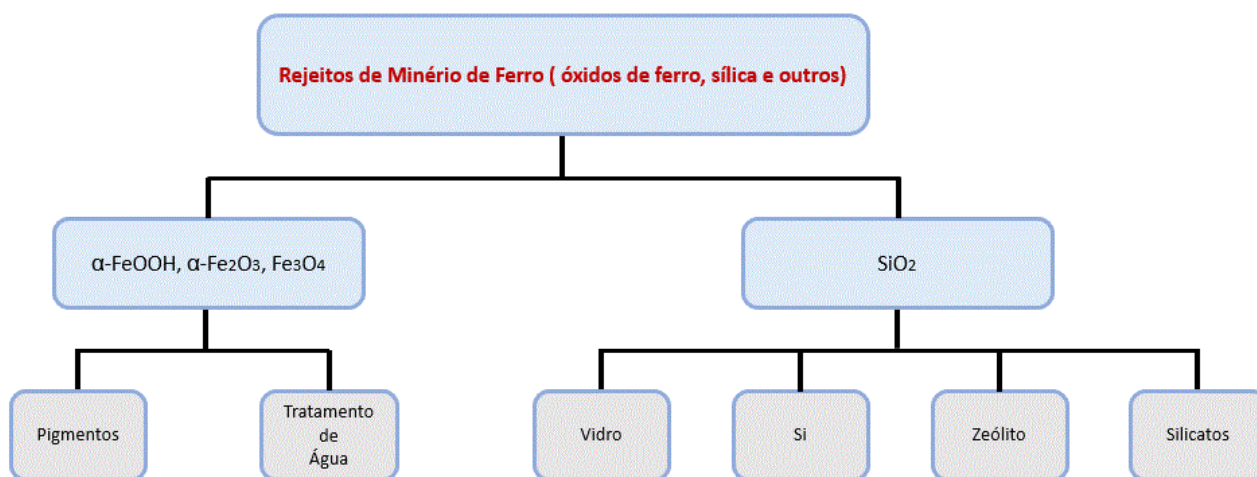
Alguns estudos propondo novas aplicações para o reuso desses rejeitos se encontram na construção civil, seja para a obtenção de asfaltos [19], blocos



cerâmicos [12], argamassa [20] e outros, no tratamento de esgoto sanitário [21], na síntese de novos materiais como sílica mesoporosa [22], adsorção [23], catálise [24] e etc.

O uso de rejeitos rico em ferro pode ser feito com foco no aproveitamento do óxido de ferro ou do quartzo. Dessa maneira, as fases de óxido de ferro são separadas da sílica por processos que podem ser químicos ou físicos. E após a separação as duas porções podem ser utilizadas para diferentes aplicações como pode ser observado na **Figura 2**. Uma outra possibilidade se dá pelo uso direto do rejeito rico em ferro sem que haja uma fase preliminar de separação.

**Figura 2** - Possibilidades de aplicação para o rejeito de ferro após separação



Fonte: Adaptado de Carmignano, O. *et al* (2021)

Em seguida tem-se exemplificadas três aplicações do resíduo como adsorventes por ser a aplicação que será abordada no presente trabalho.

### Adsorção de Arsênio e metais pesados da água

Estudos que fazem uso de rejeitos ricos em ferro e sem modificação mostram que este é um promissor adsorvente para a remoção de poluentes tóxicos da água. No trabalho apresentado na *Pure and Applied Chemistry* 74, 7 93-807 [25] o rejeito apresentou capacidade de remoção de arsênio (As) e metais pesados como mangânes (Mn), zinco (Zn), cádmio (Cd) e chumbo (Pb) de soluções aquosas. O trabalho investiga a capacidade de adsorção dos adsorbatos em soluções de metal simples e misturado. As capacidades máximas de adsorção de Langmuir dos metais pesados no adsorvente ocorrem na seguinte ordem:  $Pb > As > Cd > Zn > Mn$ . Quando em solução simples de metal as capacidades de adsorção variaram de  $0,710 \text{ mg g}^{-1}$  a  $1,113 \text{ mg g}^{-1}$ ; já quando em soluções de metais mistos a resposta foi de  $0,370 \text{ mg g}^{-1}$  a  $1,059 \text{ mg g}^{-1}$  [25].

### Adsorção de $H_2S$ na purificação de biogás

Com um foco tecnológico um pouco diferente, no artigo de Costa *et al.* [26], a adsorção de sulfeto de hidrogênio fazendo uso de dois sorventes à base de hematita é estudada com o intuito de promover a purificação de biogás. Há ainda a apresentação dos resultados, bem como a comparação do desempenho alcançado por sorventes análogos presentes na literatura. Ao final, cabe destacar que os pellets produzidos e testados em temperatura ambiente demonstraram capacidade de sorção superior à típica de produtos comerciais nas mesmas condições de operação e, ainda, que os custos de capital e produção são reduzidos [26].

### Adsorção do corante azul de metileno

O grupo de pesquisa de Han *et al.* [27] propõe uma simples síntese de sílica mesoporosa a partir de rejeitos ricos em ferro para adsorção eficiente de azul de metileno. A influência da fusão alcalina e do tratamento de lixiviação ácida nas microestruturas e propriedades físico-químicas do rejeito é investigada em detalhes e se mostra como uma boa opção para adsorção de azul de metileno. Para a amostra de maior capacidade adsortiva foi obtido um resultado considerado alto de 192 mg g<sup>-1</sup> [27].

#### 2.1.6 Aplicações de Rejeitos Ricos em Ferro em Processos Avançados de Oxidação

Diversos sistemas reacionais são utilizados nos processos avançados de oxidação (POAs) que são baseados na geração, *in situ*, de espécies altamente oxidantes, principalmente, radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ). As espécies formadas apresentam elevada capacidade de oxidação de uma vasta gama de poluentes orgânicos e inorgânicos. O resultado desencadeia reações de degradação que podem culminar em espécies inofensivas como, por exemplo, dióxido de carbono e água. Por esse motivo, os POAs têm se mostrado como técnicas promissoras para o tratamento de contaminantes na água e no solo [28].

Os radicais hidroxila são espécies formadas que apresentam um potencial de redução padrão em meio ácido de 2,8 V e esse alto potencial de oxidação faz com que até os compostos mais refratários como, organoclorados, sejam oxidados até sua completa mineralização [29].

O potencial de redução do radical hidroxila é apresentado na **Tabela 1** juntamente com outras espécies químicas, onde pode-se perceber que este é menor apenas que a espécie de flúor. Dessa forma, o favorecimento termodinâmico em reações de degradação é observado, bem como a alta eficiência e velocidade de reação em procesos de remoção de poluentes [30].

**Tabela 1** - Potencial de redução padrão a 25 °C de algumas espécies

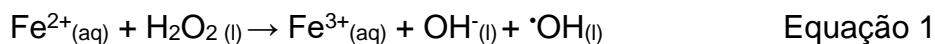
<i>Espécie Química</i>	<i>Potencial de Redução (V) à 25 °C</i>
<i>Flúor</i>	3,03
<i>Radical Hidroxila</i>	2,80
<i>Oxigênio atômico</i>	2,42
<i>Ozônio</i>	2,07
<i>Peróxido de Hidrogênio</i>	1,78
<i>Permanganato</i>	1,68
<i>Ácido Hipobromoso</i>	1,59
<i>Dióxido de Cloro</i>	1,57
<i>Ácido Hipocloroso</i>	1,49
<i>Cloro</i>	1,36
<i>Iodo</i>	0,54

Fonte: Adaptado de Costa, Gabriela (2016)

As espécies radicalares podem ser formadas por meio de diversos processos que são classificados como POAs, por exemplo, oxidação fotoquímica, oxidação sonoquímica, ozonólise, oxidação eletroquímica e oxidação pelo processo de Fenton [31]. A fim de se alcançar uma maior compreensão dos estudos aqui abordados, o processo fenton será explicado em mais detalhes.

### O Processo Fenton

O reagente de Fenton, uma mistura de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , é considerado como um poderoso sistema capaz de destruir poluentes orgânicos presentes em água, uma vez que sua reação favorece a formação dos radicais hidroxila e é mostrada na Equação 1:



A presença dos radicais livres fará com que estes ataquem os compostos orgânicos existentes na água provocando a oxidação e produzindo CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O [32].

O processo Fenton clássico e homogêneo apresenta algumas desvantagens como:

- pH ótimo de operação próximo a 3, uma vez que o pH do meio influencia na extensão da oxidação;
- grandes volumes de ácido, geralmente, ácido sulfúrico para manter o pH do meio. Nessa condição impede-se que os íons de ferro sejam precipitados na forma de hidróxidos;
- necessidade de uma base, por exemplo, NaOH para neutralização da reação antes do descarte;
- elevada porção de resíduo após a neutralização para ser descartado;
- significativa quantidade de Fe<sup>2+</sup> [29].

Nesse sentido, o desenvolvimento de sistemas Fenton heterogêneos ativos, no qual o Fe<sup>2+</sup> solúvel é substituído por sólidos contendo ferro se faz interessante. O sistema heterogêneo permitirá que a reação de operação seja em pH próximo do neutro, sem formação de lodo e com a possibilidade de reciclagem do catalisador [33].

Cabe ainda ressaltar que caso ocorra alguma variação da espécie de fase ativa do catalisador, como a substituição do Fe<sup>2+</sup> por V, Cr, Cu ou Fe(III), o processo será conhecido como Tipo-Fenton. E, em se tratando do catalisador na fase sólida o processo será denominado como heterogêneo do Tipo-Fenton [16].

### 2.1.7 Contaminantes em Meio Aquoso: Azul de Metileno e Índigo Carmim

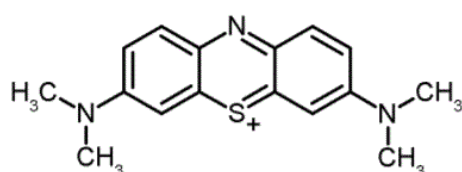
A responsabilidade pela geração de efluentes coloridos é atribuída a diversos tipos de indústrias como, por exemplo, têxtil, de cosméticos, farmacêuticas, alimentícia e de bebidas, lavanderia e de couro. As substâncias

liberadas são de altíssima toxicidade e apresentam uma gigantesca ameaça à saúde humana, ao ecossistema aquático e ao meio ambiente [4].

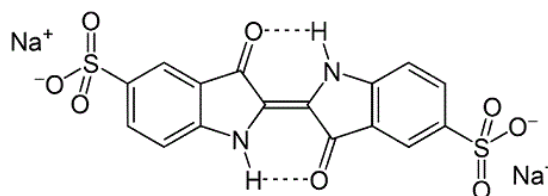
Há uma estimativa anual de cerca de 10.000 tipos de corantes sintéticos e naturais produzidos em todo o mundo. A indústria têxtil é responsável por 54% dos corantes presentes no meio ambiente e sabe-se ainda que uma quantidade significativa é desperdiçada durante os processos que envolvem a fabricação e a aplicação [4].

Os corantes azul de metileno e índigo carmim, com suas estruturas evidenciadas na **Figura 3**, são utilizados de forma extensiva [3,4].

**Figura 3** - Moléculas do corante (a) azul de Metileno e (b) índigo Carmim



(a) Azul de Metileno



(b) Índigo Carmim

O corante azul de metileno é um corante catiônico muito empregado no tingimento de tecidos de algodões e lãs. Entretanto, se descartado de forma incorreta pode comprometer a transparência das águas e, também, limitar a passagem de radiação solar provocando alterações em toda a biota aquática [3].

Além deste corante, tem-se o índigo carmim que é uma molécula aniônica, muito conhecida pelo seu uso na coloração de artigos denim e também para detecção biológica, indústrias farmacêuticas, cosméticas e outras. Foi relatado que cerca de 40 mil toneladas de índigo carmim são produzidas com base na demanda anual global [4].

Nesse sentido, diversos estudos que visam a sua remoção, completa ou parcial, de matrizes aquáticas têm ganhando cada vez mais notoriedade. O método da adsorção, por exemplo, que baseia-se na remoção do corante na presença de algum material adsorvente vem sendo amplamente empregado no

tratamento de efluentes coloridos devido ao seu baixo custo e a facilidade de operação [3].

### 3 PARTE EXPERIMENTAL

---

#### 3.1 PREPARO DOS MATERIAIS

##### - *Calcinação do óxido de ferro*

Parte do rejeito de ferro (LM), gentilmente concedido e proveniente do processo de beneficiamento da mineração da empresa Samarco, foi calcinado com uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , onde permaneceu nessa temperatura por 2 h, denominado LM300.

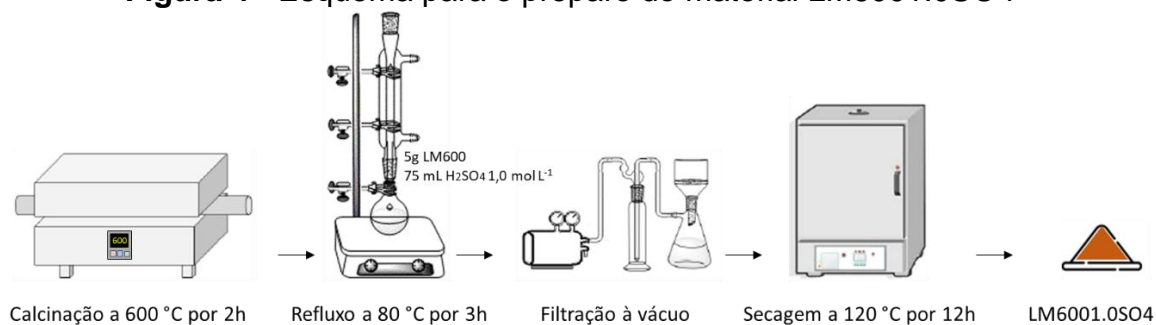
Uma segunda porção do rejeito de ferro também foi calcinada, porém a calcinação ocorreu com uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , onde permaneceu nessa temperatura por 2 h, denominado LM600.

##### Modificação do rejeito de mineração de ferro com ácido sulfúrico

##### - *Modificação após a calcinação a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$*

Cerca de 5 g do rejeito de ferro, previamente calcinado a  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , foi colocado em um balão de fundo redondo onde foram adicionados 75 mL de uma solução de  $1,0\text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e deixado sob refluxo a  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 3 h. Em seguida, o material foi filtrado passando por uma lavagem extensiva para atingir pH neutro. Após esta etapa, o material passou por uma secagem em estufa a  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 12 h. A este material atribuiu-se a nomenclatura de LM6001.0SO4 e o esquema de preparo está mostrado na **Figura 4**.

**Figura 4** - Esquema para o preparo do material LM6001.0SO4



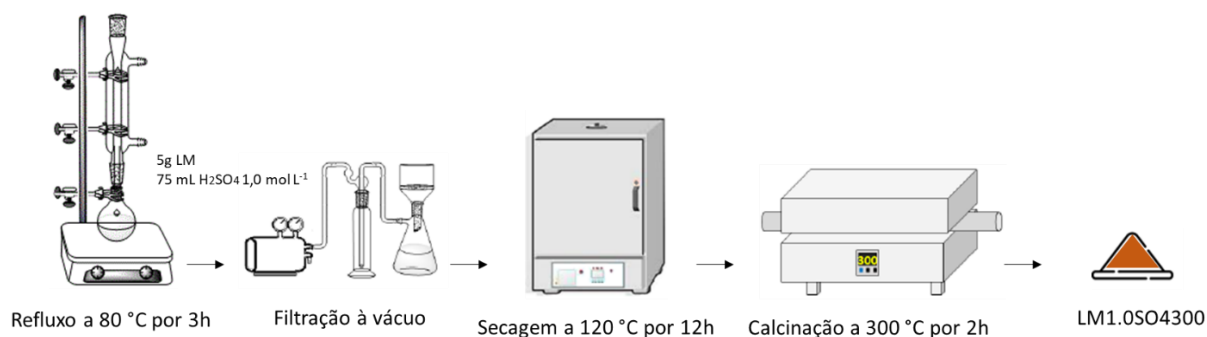


O procedimento anterior foi repetido para soluções com concentrações de 1,5 e 3,0 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que foram então identificados por LM6001.5SO<sub>4</sub> e LM6003.0SO<sub>4</sub>, respectivamente.

*- Modificação anterior a calcinação a 300 °C*

Cerca de 5 g do rejeito de ferro foi colocado em um balão de fundo redondo onde foram adicionados 75 mL de uma solução de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e deixado sob refluxo por a 80 °C por 3 h. Em seguida, o material foi filtrado passando por uma lavagem extensiva até atingir pH neutro. Após esta etapa o material passou por uma secagem a 120 °C por 12 h. Ao final, foi calcinado com uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> até 300 °C, onde permaneceu nessa temperatura por 2h, sendo denominado LM1.0SO<sub>4</sub>300. A **Figura 5** mostra o esquema de preparo deste material.

**Figura 5** - Esquema para o preparo do material LM1.0SO<sub>4</sub>300



O procedimento anterior foi repetido para soluções com concentrações de 1,5 e 3,0 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que foram então identificados por LM1.5SO<sub>4</sub>300 e LM3.0SO<sub>4</sub>300, respectivamente.

### Modificação do rejeito de ferro com ácido p-toluenossulfônico (PTSA)

#### *- Modificação após a calcinação a 600 °C*

Cerca de 5 g do rejeito de ferro previamente calcinado a 600 °C, foi colocado em um balão de fundo redondo onde foram adicionados 75 mL de uma solução de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de PTSA e deixado sob refluxo a 80 °C por 3 h. Em seguida, o material foi filtrado passando por uma lavagem extensiva até atingir pH neutro. Após esta etapa o material passou por uma secagem a 120 °C por 12 h e atribuiu-se a ele a nomenclatura de LM6001.0PTSA.

O procedimento anterior foi repetido para soluções com concentrações de 1,5 e 3,0 mol L<sup>-1</sup> de PTSA que foram então identificados por LM6001.5PTSA e LM6003.0PTSA, respectivamente. O esquema de preparo desses materiais é semelhante ao mostrado na **Figura 4**.

## 3.2 EQUIPAMENTOS

### Forno tubular

O forno tubular Fortelab, modelo FT1200H/V, em aço inoxidável com diâmetro interno de 6 cm, e comprimento de 45 cm, foi utilizado para a calcinação dos materiais. As calcinações foram realizadas no laboratório de trabalho, sala 149, do Departamento de Química da UFMG.

### Análise Térmica (TG)

Os equipamentos da análise térmica (Termobalanças Shimadzu DTA60H) foram utilizados para avaliar a estabilidade térmica dos materiais. Amostras dos materiais utilizados com massas de aproximadamente 2,0 mg foram colocadas em um cadinho de alumina e analisadas nas seguintes condições: atmosfera de ar sintético com fluxo de 50 mL min<sup>-1</sup>, faixa de temperatura entre 25 e 900 °C e razão de aquecimento 10 °C min<sup>-1</sup>. As análises foram realizadas no laboratório de trabalho, Lab. 141, do Departamento de Química da UFMG.

### Espectroscopia Mössbauer

As análises de espectroscopia Mössbauer foram realizadas no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN). Os espectros Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  foram obtidos em um espectrômetro convencional (CMTE modelo MA250) com aceleração constante movendo uma fonte de  $^{57}\text{Co}$  em uma matriz de Rh.

### Espectroscopia na região do Infravermelho

As análises de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas no laboratório 173 do Departamento de Química da UFMG em um espectrômetro da PerkinElmer, modelo Frontier Single Range – MIR, no módulo de ATR. Os espectros foram obtidos em uma faixa espectral de 4000 a 550  $\text{cm}^{-1}$ , 16 scans e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X (DRX) foram obtidos utilizando-se um difratômetro Shimadzu MAXIMA XRD-7000 X-Ray Diffractometer com tubo de cobre. A tensão aplicada foi de 40 kV e a corrente de 30 mA. As medidas foram realizadas na faixa angular de  $2\theta$  entre 10 a 70 °. As análises foram realizadas no Laboratório de Fluorescência e Difração de Raios X que está localizado na infraestrutura do Departamento de Química da UFMG. E a identificação dos picos foi feita utilizando o banco de dados do programa Crystallographica Search-Match.

### Espectrometria na região do UV-VIS

As análises por espectroscopia na região do ultravioleta foram realizadas em um espectrômetro UV-VIS Shimadzu UV 1800 no laboratório de trabalho, 149, do Departamento de Química da UFMG. Os comprimentos de onda analisados são os correspondentes à absorção máxima dos corantes: azul de metileno 663,5 nm e índigo-carmim 610 nm .

### 3.3 EXPERIMENTOS DE REMOÇÃO DOS CORANTES

#### Decomposição do peróxido de hidrogênio

Os testes catalíticos de decomposição do peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ ) foram realizados em um sistema simples de laboratório, acompanhando-se a quantidade de  $\text{O}_2$  formado em intervalos de 5 min até tempo total de 1h. Para cada experimento adicionou-se 30 mg dos materiais inicialmente preparados, 5 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  e, ao final, 2 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (35%).

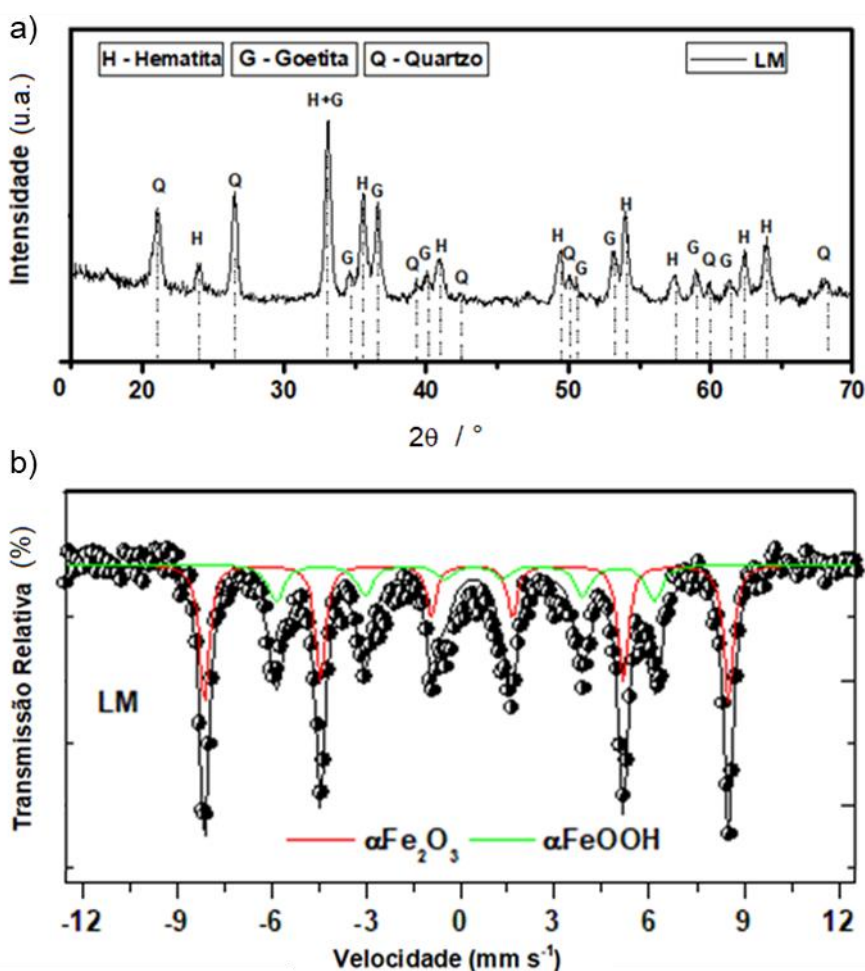
#### Processo combinado de adsorção seguida de oxidação

Os experimentos de adsorção foram realizados com 30 mg de cada material que foram colocados em contato com 4 mL de solução aquosa 25 ppm dos corantes, azul de metileno ou índigo carmim, em um frasco âmbar. Os frascos foram deixados sob agitação em uma mesa agitadora a 180 rpm, a 22 °C por um período de 24 h. Após a leitura da absorbância referente ao período de adsorção foi adicionado 0,1 mL de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$  35%) em cada um dos frascos, que retornaram para a mesa agitadora. Para a realização das medidas de oxidação, cada um dos conteúdos dos frascos foram analisados em intervalos de 6 min até tempo total de 1h por espectroscopia na região do uv-vis.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O rejeito da mineração de ferro usado nesta dissertação foi a lama (LM) de flotação obtida da empresa Samarco com teores médios de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$  de 57,2% e 14,1%, respectivamente [34], indicados pela técnica de fluorescência de raios X. A caracterização por difração de raios X (DRX) e o Mössbauer são mostrados na **Figura 6**. O difratograma de raios X indicou a presença de fases cristalinas de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), goetita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) e quartzo ( $\text{SiO}_2$ ). Enquanto que o Mössbauer indicou a presença das fases de hematita com 59% e goetita com 41% como fases de ferro majoritárias.

**Figura 6** – (a) DRX e (b) Análise Mössbauer à temperatura ambiente da amostra de rejeito da flotação (LM)

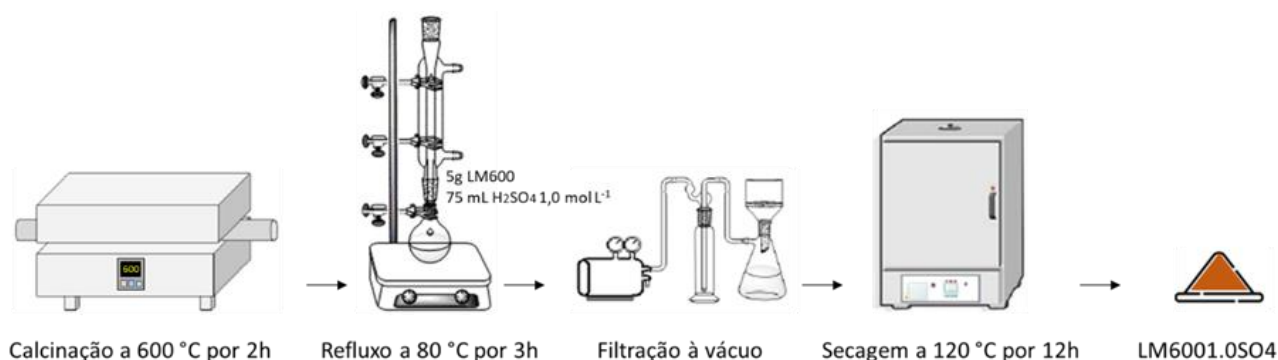


Para os estudos de modificação superficial, a amostra de rejeito foi pré-tratada a 300 °C (LM300) e a 600 °C (LM600), e serão discutidas em seguida.

#### 4.1 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS MODIFICADOS COM ÁCIDO SULFÚRICO (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Primeiramente, foi preparada uma série de materiais que foram inicialmente calcinados a 600 °C por 2 h e a seguir foi feita uma modificação com ácido sulfúrico em diferentes concentrações, i.e. 1,0, 1,5 e 3,0 mol L<sup>-1</sup> e deixado sob refluxo a 80 °C por 3 h. Logo depois, o material foi filtrado e passou por uma lavagem extensiva até atingir pH neutro. Após esta etapa o material passou por uma secagem em estufa a 120 °C por 12 h. A **Figura 7** mostra as etapas pelas quais o material passou para ser preparado.

**Figura 7** - Esquema de preparo para o material LM6001.0SO4



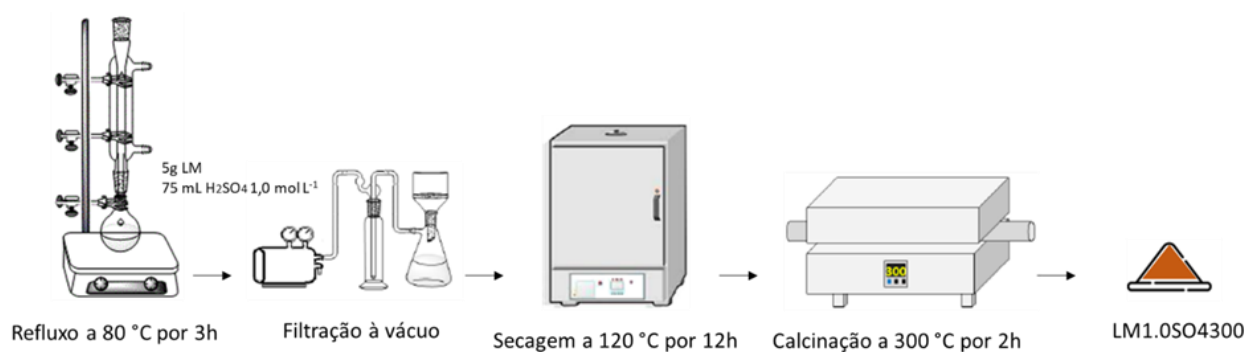
A **Tabela 2** mostra todos os materiais preparados nesta série e suas respectivas nomenclaturas.

**Tabela 2** - Materiais baseados em rejeitos de ferro previamente calcinados e em seguida modificados com  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Amostra	Tratamento
LM600	LM calcinada a 600 °C por 2 h
LM6001.0SO4	LM calcinada a 600 °C por 2 h e modificada com $\text{H}_2\text{SO}_4$ 1.0 mol L <sup>-1</sup>
LM6001.5SO4	LM calcinada a 600 °C por 2 h e modificada com $\text{H}_2\text{SO}_4$ 1.5 mol L <sup>-1</sup>
LM6003.0SO4	LM calcinada a 600 °C por 2 h e modificada com $\text{H}_2\text{SO}_4$ 3.0 mol L <sup>-1</sup>

Uma segunda série de materiais também foi preparada, onde a LM bruta foi calcinada a 300 °C por 2 h e, em seguida, passou por uma modificação com ácido sulfúrico em diferentes concentrações, *i.e.* 1,0, 1,5 e 3,0 mol L<sup>-1</sup> que foi deixada sob refluxo a 80 °C por 3 h. Logo depois, o material foi filtrado e passou por uma lavagem extensiva até atingir pH neutro. Após esta etapa o material passou por uma secagem a 120 °C por 12 h e, ao final, foi calcinado com uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> até 300 °C. A **Figura 8** mostra as etapas pelas quais o material passou para ser preparado.

**Figura 8** - Esquema de preparo do material LM1.0SO4300



A **Tabela 3** mostra os materiais preparados nesta segunda série e suas respectivas nomenclaturas.

**Tabela 3** - Materiais baseados em rejeitos de ferro previamente modificados e posteriormente calcinados

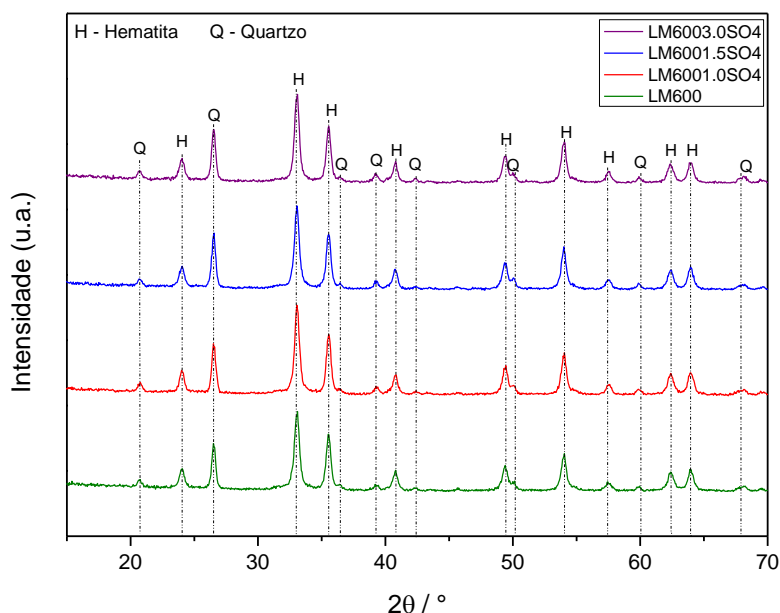
Amostra	Tratamento
LM300	LM calcinada a 300 °C por 2 h
LM1.0SO4300	LM modificada com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.0 mol L <sup>-1</sup> e calcinada a 300 °C por 2 h
LM1.5SO4300	LM modificada com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.5 mol L <sup>-1</sup> e calcinada a 300 °C por 2 h
LM3.0SO4300	LM modificada com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 3.0 mol L <sup>-1</sup> e calcinada a 300 °C por 2 h

## - CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS -

### Difratometria de raios X

O primeiro conjunto de materiais previamente calcinado a 600 °C e posteriormente modificado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi caracterizado por difração de raios X a fim de se identificar as fases cristalinas existente nos materiais. Os perfis de difração estão apresentados na **Figura 9**.

**Figura 9** - Difratogramas de raios X dos materiais previamente calcinados e em seguida modificados com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em diferentes concentrações



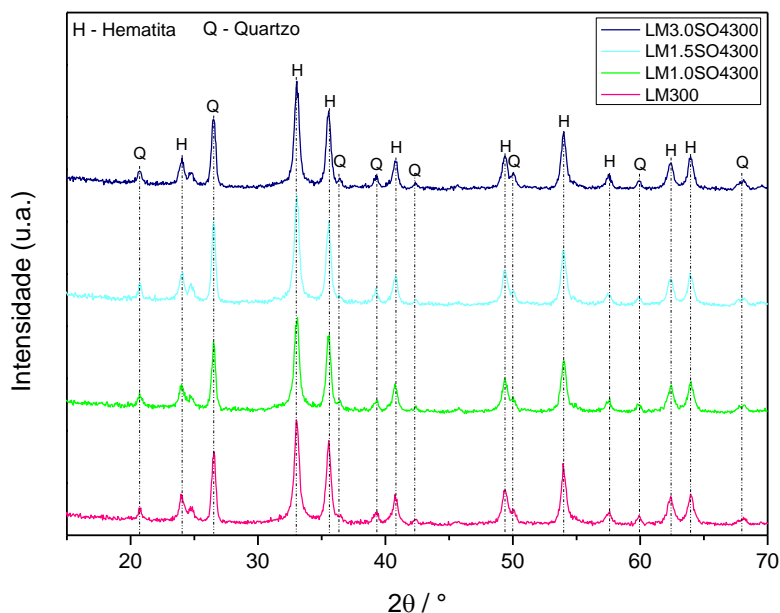


Ao analisar o perfil dos difratogramas observa-se picos de difração bem definidos típicos de materiais cristalinos. Para a LM600, que se trata da lama calcinada a 600 °C por 2 h, observam-se picos de difração em  $2\theta = 24,1^\circ; 33,1^\circ; 35,6^\circ; 40,9^\circ; 49,3^\circ; 54,1^\circ; 57,6^\circ; 62,5^\circ$  e  $64,0^\circ$  [35]. Tal perfil coincide com a fase hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) pura romboédrica (PDF n° 89-598). Os demais picos observados são referente ao quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) (PDF n° 83-539), presente em altas quantidades no resíduo de mineração [36].

Os demais difratogramas dos materiais produzidos apresentam picos que coincidem com os da amostra LM600 indicando que o tratamento de modificação realizado após a calcinação de 600 °C em concentrações de 1,0, 1,5 e 3,0 mol  $\text{L}^{-1}$  não provocou mudanças significativas na composição ou na estrutura cristalina das fases citadas.

Na Figura 10 é possível observar, para a lama calcinada a 300 °C, a presença dos mesmos picos de difração referentes à hematita pura romboédrica e ao quartzo.

**Figura 10** - Análise dos difratogramas de raios X para os materiais modificados com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e posteriormente calcinados a 300 °C



Em seguida, ao analisar os demais difratogramas para os outros três materiais, que foram inicialmente modificados e posteriormente calcinados, i.e., LM1.0SO4300, LM1.5SO4300 e LM3.0SO4300, não é observada nenhuma mudança nos perfis dos picos apresentados. Sendo assim, a inversão na ordem do tratamento também não se mostrou capaz de interferir na integridade da estrutura cristalina desses materiais.

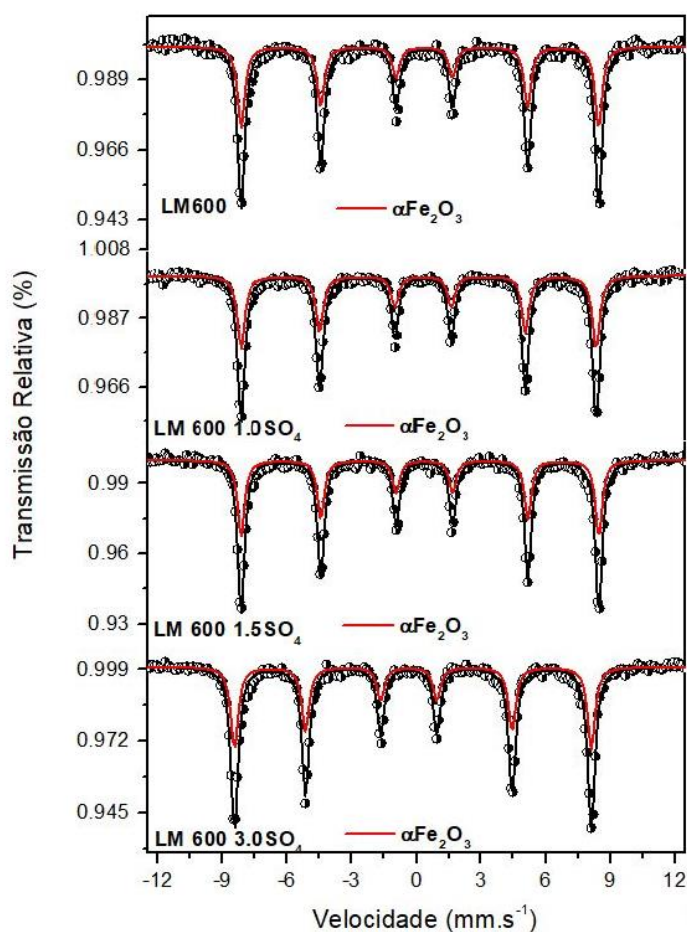
### **Espectroscopia Mössbauer**

A fim de caracterizar as fases de ferro dos materiais foi feita a caracterização por espectroscopia Mössbauer de todos os materiais produzidos.

Os espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente, os parâmetros hiperfinos obtidos para as fases de ferro presentes nas amostras e a porcentagem das fases de ferro para LM600 e para os outros materiais que foram calcinados e posteriormente modificados com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> são mostrados na **Figura 11** e na **Tabela 4**, respectivamente.

O espectro Mössbauer da amostra LM600 apresenta um único sexteto. O perfil observado do sexteto indica que a amostra apresenta parâmetros hiperfinos consistentes com os da hematita. O campo máximo  $B_{hf} (max) = 51,5 \text{ T}$  ( $\pm 0,5$ ) obtido é bem próximo do valor característico para a hematita, 51,8 T, de acordo com Cornell e Schwertmann [37]. Cabe ainda ressaltar que a calcinação a 600 °C foi suficiente para ocasionar a mudança de fase da maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), presente na amostra calcinada a 300 °C (mostrado posteriormente na **Figura 12**), e sua conversão em hematita, que mostrou área relativa de 100%.

**Figura 11** - Espectros Mössbauer para a amostra calcinada a 600 °C e para os materiais posteriormente modificados com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



O perfil referente as amostras LM6001.0SO<sub>4</sub>, LM6001.5SO<sub>4</sub> e LM3.0SO<sub>4</sub> também apresenta um sexteto com valor de campo máximo de 51,5; 51,5 e 51,3 T, respectivamente, que é similar ao perfil identificado para LM600. A área relativa também indica que a única fase de ferro presente no material é a hematita.

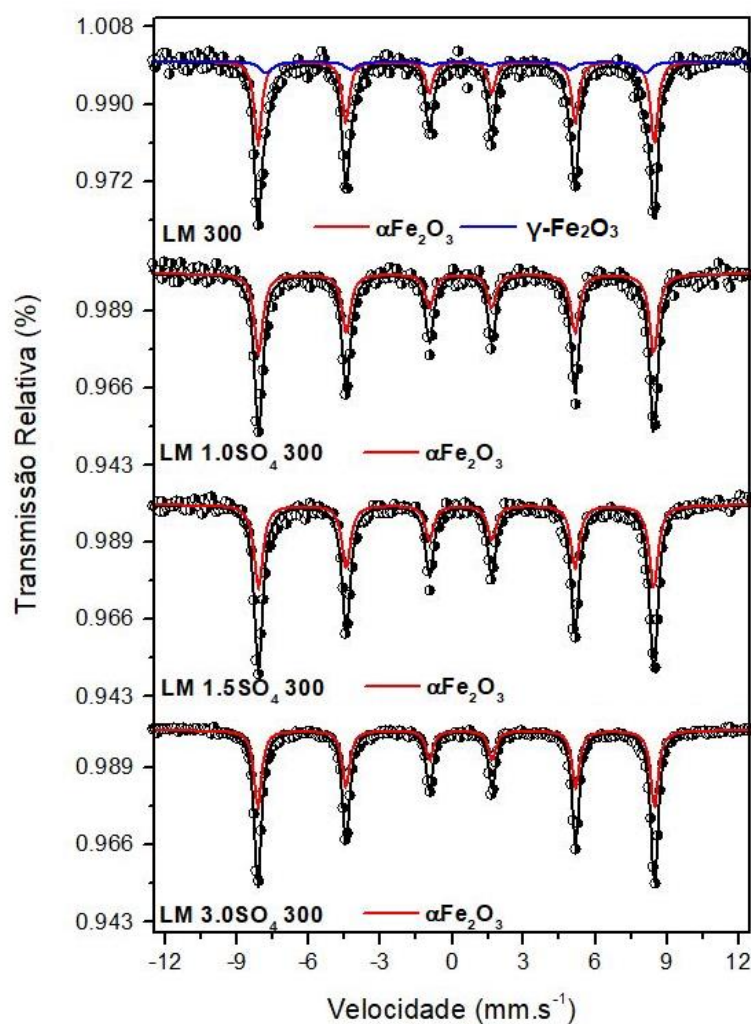
**Tabela 4** - Parâmetros hiperfinos Mössbauer para a LM600 e para os materiais posteriormente modificados com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Amostra	Fase	$\delta$ mm s <sup>-1</sup> ( $\pm 0.05$ )	$\varepsilon/\Delta$ mm s <sup>-1</sup> ( $\pm 0.05$ )	B <sub>HF</sub> / T ( $\pm 0,5$ )	Área relativa (%)
LM600	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.36	-0.20	51.5	100
LM6001.0SO4	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.36	-0.20	51.5	100
LM6001.5SO4	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.36	-0.19	51.5	100
LM6003.0SO4	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.36	-0.19	51.3	100

A **Figura 12** mostra os espectros Mössbauer para a LM300 e para os materiais que foram previamente modificados com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e posteriormente calcinados a 300 °C. As proporções das fases minerais contendo ferro e os parâmetros hiperfinos calculados para essas amostras são mostrados na **Tabela 5**.

O material denominado LM300 apresenta dois sextetos. O sexteto em vermelho com campo hiperfino (B<sub>hf</sub>) de 51,5 T, deslocamento isomérico ( $\delta$ ) de 0,36 mm s<sup>-1</sup> e desdobramento quadrupolar ( $\varepsilon$ ) de -0,18 mm s<sup>-1</sup> é referente a hematita por apresentar parâmetros hiperfinos consistentes aos encontrados na literatura [37]. A área relativa da hematita indica que este é o óxido de ferro dominante com valor de área superior a 70%. O outro perfil em azul escuro que possui campo hiperfino (B<sub>hf</sub>) de 49,2 T, deslocamento isomérico ( $\delta$ ) de 0,34 mm s<sup>-1</sup> e desdobramento quadrupolar ( $\varepsilon$ ) de 0,02 mm s<sup>-1</sup> é atribuído à fase maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) que não foi observada pela difratometria de raios X. Provavelmente, essa fase não foi observada por DRX devido à baixa concentração e também ao pequeno tamanho dos cristalitos altamente dispersos pela amostra. A identificação definitiva dessa fase deve ser feita em trabalhos posteriores.

**Figura 12** - Espectros Mössbauer para a LM300 e para os materiais previamente modificados com  $\text{H}_2\text{SO}_4$



Os materiais inicialmente modificados e que foram em seguida calcinados a 300 °C apresentaram apenas um sexteto. Ao observar o perfil da linha em vermelho verifica-se que este é consistente com a fase da hematita que apresenta área de 100% em todos os materiais. Dessa maneira, percebe-se que a modificação previamente performada nas concentrações de 1,0, 1,5 e 3,0 mol L<sup>-1</sup> seguida de calcinação a 300 °C é responsável pela perda da fase maghemita do material, devido à mudança estrutural de cúbica (maghemita) para hexagonal (hematita) provocada pelo aquecimento.

**Tabela 5** - Parâmetros Mössbauer para a LM300 e para os materiais previamente modificados com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

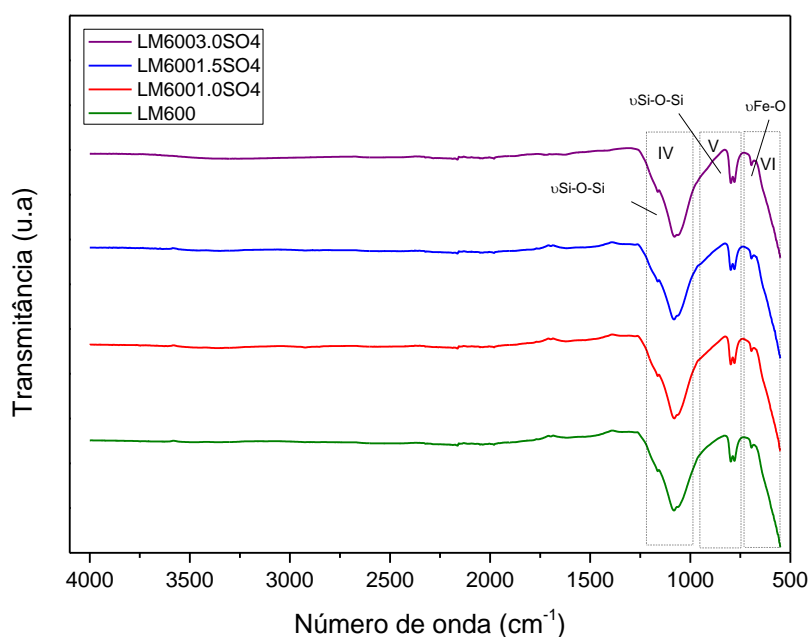
Amostras	Fases	$\delta(\pm 0.05)$ (mm/s)	$\varepsilon/\Delta(\pm 0.05)$ (mm/s)	$B_{hf}(\pm 0.5)$ (T)	Área relativa (%)
LM300	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.36	-0.18	51.5	71
	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.34	0.02	49.2	29
LM1.0SO4300	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.36	-0.18	51.4	100
LM1.5SO4300	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.36	-0.19	51.4	100
LM3.0SO4300	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.36	-0.18	51.5	100

### Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho para os materiais em estudos também foram obtidos. Para facilitar a compreensão foi feita uma divisão dos espectros em seis regiões com bandas características de óxido de ferro, água e quartzo.

Na **Figura 13** a região IV apresenta bandas em 1080 e 1053 cm<sup>-1</sup> que são características de vibrações de ligações Si-O-Si [38]. Observa-se também na região V a presença das bandas 798 e 778 cm<sup>-1</sup> que provavelmente devem estar relacionadas ao quartzo que está presente no rejeito [38]. Na região VI, a banda em 685 cm<sup>-1</sup> é característica da vibração de Fe-O [37]. Todas as bandas anteriormente mencionadas podem ser identificadas para a LM600 e também para os materiais LM6001.0SO<sub>4</sub>, LM6001.5SO<sub>4</sub> e LM6003.0SO<sub>4</sub>.

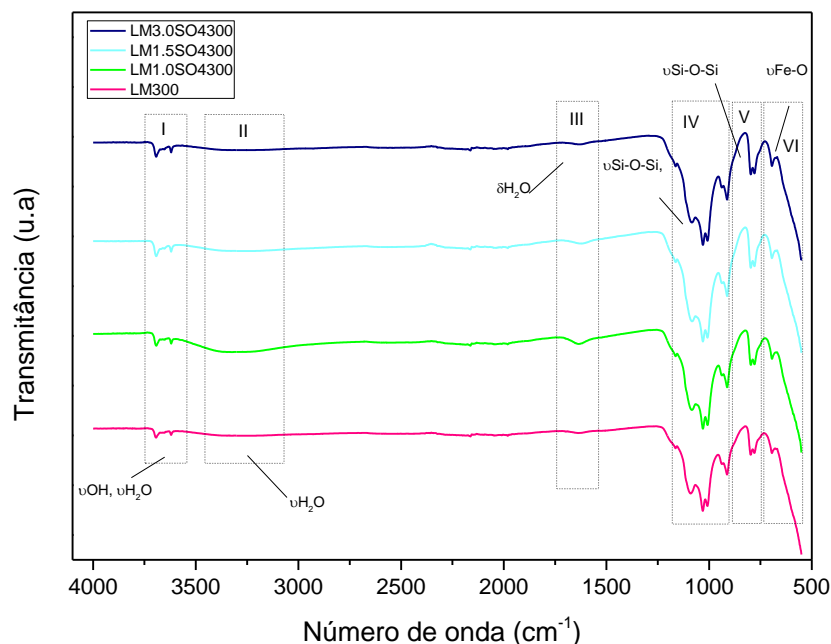
**Figura 13** - Espectros na região do Infravermelho para as amostras inicialmente calcinadas a 600 °C e posteriormente modificadas com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



Os materiais previamente modificados, LM1.0SO4300, LM1.5SO4300, LM3.0SO4300 e também a LM300, têm os espectros evidenciados na **Figura 14**. Para estes materiais podemos destacar na região I a presença de bandas em 3690 e 3620 cm<sup>-1</sup> que são atribuídas ao estiramento -OH da molécula de H<sub>2</sub>O. A banda que aparece em 3400 cm<sup>-1</sup>, região II, é atribuída ao estiramento -OH presente na superfície do material [37,39]. Na região III, em 1644 cm<sup>-1</sup> aparece uma banda referente à deformação angular de H<sub>2</sub>O [39].

As regiões IV, V e VI em destaque apresentam bandas semelhantes àquelas anteriormente discutidas. Este espectro apresenta mais bandas referentes a água e a grupos hidroxilas vibrando para dentro e para fora do plano.

**Figura 14** - Espectros na região do infravermelho para as amostras inicialmente modificadas com  $H_2SO_4$  e em seguida calcinadas a  $300\text{ }^\circ\text{C}$



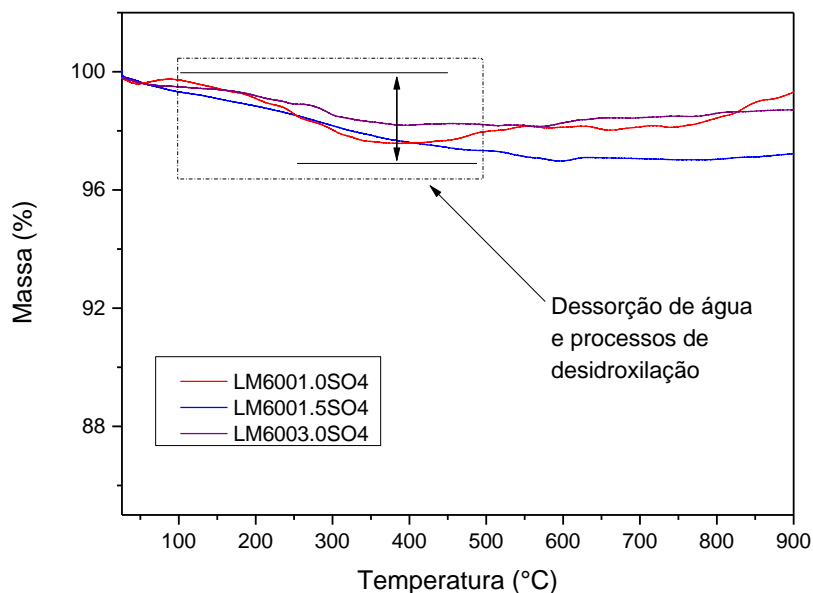
### **Análise termogravimétrica (TG)**

Na **Figura 15** encontram-se os perfis de perda de massa dos materiais da série LM600 modificados, obtidos em atmosfera dinâmica de ar.

Nas curvas TG dos materiais modificados é possível observar uma perda de massa, semelhante para todos os materiais modificados, entre  $100$  e  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , de aproximadamente 2-4%. A amostra LM600 recém obtida não deve apresentar perda de massa nessa faixa. Esta perda, provavelmente, está associada à dessorção de moléculas de água que ocorre em temperaturas mais baixas ( $100$ - $200\text{ }^\circ\text{C}$ ) e à sugestão de desidroxilação de espécies  $Fe(OH)_x$  formadas no processo de modificação com  $H_2SO_4$ , em temperaturas um pouco superiores ( $200$ - $400\text{ }^\circ\text{C}$ ).



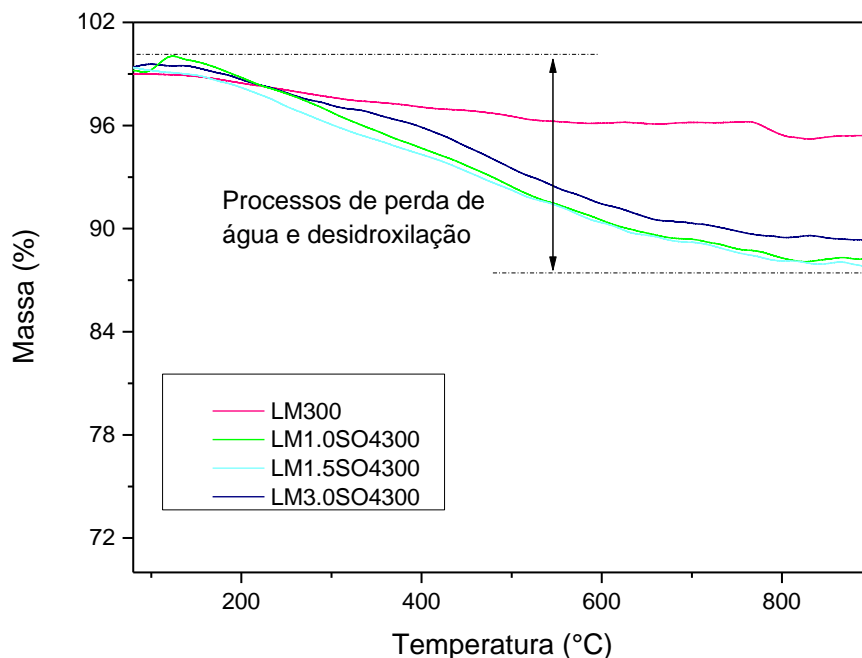
**Figura 15** - Curvas TG obtidas sob atmosfera dinâmica de ar, com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e fluxo de  $50\text{ mL min}^{-1}$  para LM6001.0SO<sub>4</sub>, LM6001.5SO<sub>4</sub> e LM6003.0SO<sub>4</sub>



A **Figura 16** mostra o perfil TG para a LM300. Observa-se, portanto, uma perda de massa de cerca de 4% entre 150 – 600 °C, provavelmente, relacionada à processos de desidroxilação de espécies  $\text{Fe}(\text{OH})_x$  que não foram eliminadas no tratamento a 300°C.

Os demais materiais desta série que foram modificados e posteriormente calcinados a 300 °C apresentaram maiores perdas de massa chegando a valores próximos de 13%. Essa maior perda de massa está eventualmente associada, além da dessorção de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , também à desidroxilação das espécies do tipo  $\text{Fe}(\text{OH})_x$  formadas pelo tratamento com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

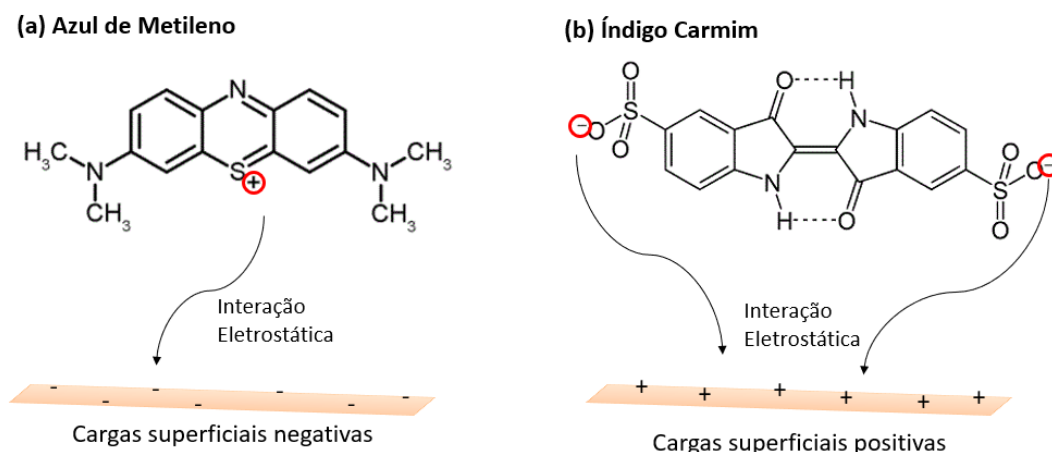
**Figura 16** - Perfis de análise termogravimétrica sobre atmosfera de ar com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e fluxo de  $50\text{ mL min}^{-1}$  da LM300, LM1.0SO4300, LM1.5SO4300, LM3.0SO4300



### **Adsorção dos corantes-sonda azul de metileno (catiônico) e índigo carmim (aniônico)**

Nesta parte do trabalho foi estudada a adsorção das moléculas-sonda azul de metileno e índigo carmim para a investigação das cargas superficiais nos materiais produzidos. A interação eletrostática dos corantes-sonda com a superfície pode ser observada na **Figura 17**.

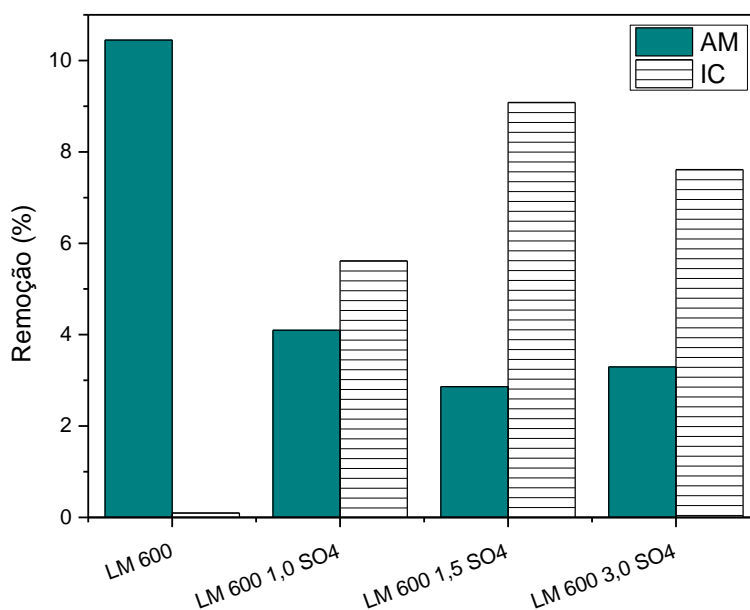
**Figura 17** - Interação eletrostática dos corantes-sonda com a superfície do material



As moléculas-sonda de cada um dos corantes permitem, portanto, investigar o efeito eletrostático e o de carga superficial dos materiais durante a adsorção [40].

Na **Figura 18** é observado que a LM600 apresenta uma adsorção de AM ligeiramente maior que 10%. A medida desse percentual pode ser atribuída à predominância de cargas negativas na superfície do material. Já os materiais modificados com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , i.e. LM6001.0SO<sub>4</sub>, LM6001.5SO<sub>4</sub> e LM6003.0SO<sub>4</sub>, apresentaram uma redução da capacidade de adsorção de AM.

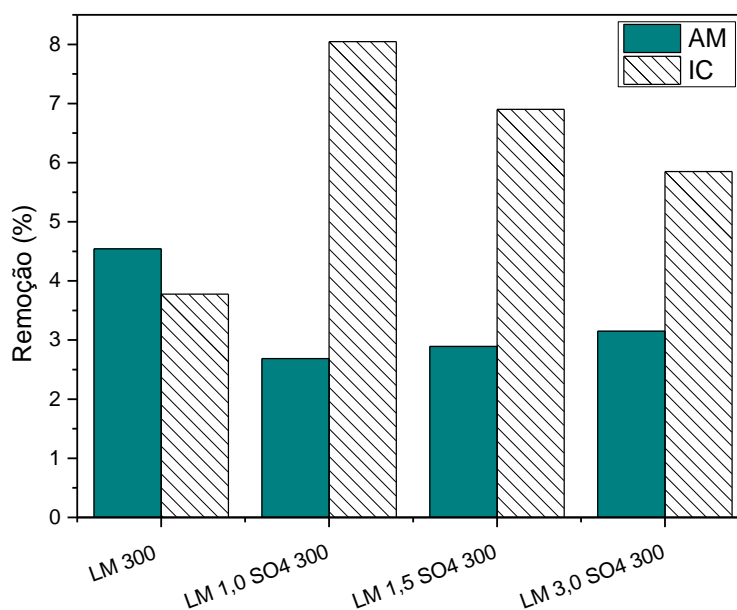
**Figura 18** - Adsorção de azul de metileno e índigo carmim para LM600, LM6001.0SO<sub>4</sub>, LM6001.5SO<sub>4</sub> e LM6003.0SO<sub>4</sub> após 24h



Em se tratando do corante aniônico, IC, pode-se observar que a capacidade de adsorção do material LM600 é irrelevante, sugerindo que no pH do meio de 7,5 há uma predominância de cargas negativas na superfície. Sendo assim, por não haver atração eletrostática entre as cargas de superfície e a molécula-sonda de IC, não se espera uma adsorção significativa. Ao analisar o comportamento de adsorção dos demais materiais modificados observa-se que os valores de adsorção aumentam significativamente, chegando a um valor perto de 9% para o material LM6001.5SO<sub>4</sub>. Esses resultados indicam que o material LM600 tem predominância de cargas negativas em sua superfície e que o tratamento com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pode estar gerando cargas positivas na superfície dos materiais.

A **Figura 19** mostra a adsorção dos materiais inicialmente modificados e em seguida calcinados a 300 °C quando em contato tanto com o AM quanto com o IC. A LM 300 apresenta adsorções semelhantes, por volta de 4%, para o IC e AM.

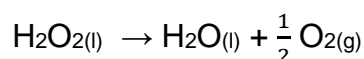
**Figura 19** - Adsorção de azul de metileno e índigo carmim para LM300, LM1.0SO4300, LM1.5SO4300 e LM3.0SO4300 após 24h



Para os demais materiais, quando em contato com o AM, observa-se uma leve diminuição da adsorção, o que pode indicar superfícies carregadas negativamente em menor extensão. Por outro lado, o corante aniônico IC apresenta comportamento diferente, mostrando um aumento na tendência de adsorção do corante de IC para os materiais modificados com ácido sulfúrico. Esses resultados sugerem também que o tratamento com  $H_2SO_4$  pode ser responsável por aumentar o número de cargas positivas na superfície do material.

### **Reações de decomposição de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ )**

Os materiais preparados foram aplicados em reações de decomposição de  $H_2O_2$  e a cinética de reação foi acompanhada no intervalo de 5 min durante 60 min através da medida do  $O_2$ . A sua reação de decomposição pode ser observada na equação simplificada:



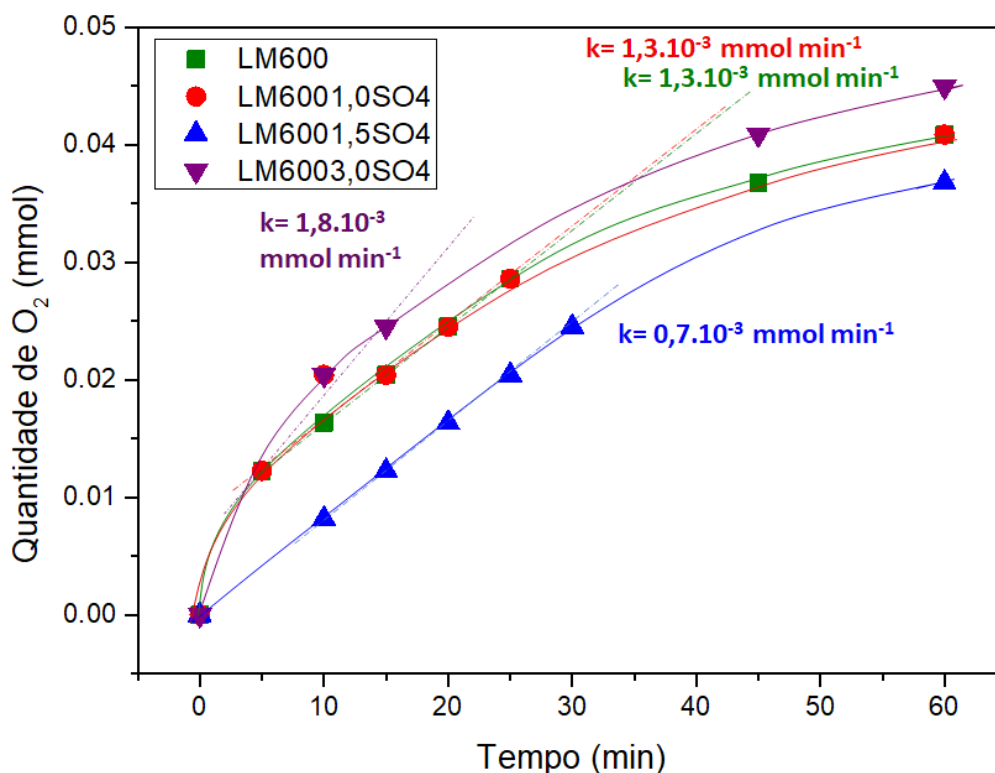
Equação 2

Na **Figura 20** observa-se a formação de  $O_2$  mais rapidamente nos primeiros 20-30 min de reação. Os valores das constantes de velocidade foram estimados no intervalo de 5-30 min onde a cinética se aproximou de um comportamento linear de pseudo ordem zero.

A partir do coeficiente linear das retas pontilhadas na **Figura 20** foram calculados os valores das constantes de velocidade,  $k$ . Sendo assim, observou-se que o material LM6003.0SO4 mostrou o maior valor de  $k$  igual a  $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mmol min}^{-1}$ . Já os materiais LM600 e LM6001.0SO4 mostraram comportamentos semelhantes apresentando  $k = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mmol min}^{-1}$ . E o material LM6001.5SO4 mostrou o menor valor, onde  $k = 0,7 \cdot 10^{-3} \text{ mmol min}^{-1}$ .

Outro ponto a ser destacado é que a partir do tempo 20-30 min a velocidade de formação de  $O_2$  diminui gradativamente dando sinal de que a reação em algum momento após 60 min deve parar.

**Figura 20** - Decomposição de peróxido para os materiais LM600, LM6001.0SO4, LM6001.5SO4 e LM6003.0SO4



Considerando que no início da reação esse processo depende, basicamente, de duas espécies, i.e.  $\text{H}_2\text{O}_2$  e espécies de Fe que atuam como catalisadores pode-se fazer as seguintes considerações a partir da equação cinética:

$$V = k.[\text{H}_2\text{O}_2]^x. [\text{espécies de Fe ativas}]^y \quad \text{Equação 3}$$

(i) Nos experimentos realizados foi utilizada uma concentração alta de peróxido no meio de  $11,75 \text{ mol L}^{-1}$ . Quando em excesso, a velocidade da reação se torna independente da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Portanto, neste caso a velocidade da reação independe da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . De fato, a quantidade de  $\text{O}_2$  formada de 0.05 ou 0.2 mmol é muito pequena quando comparada ao peróxido adicionado na reação que foi de 23,5 mmol. Assim, a Eq. 3, se torna:

(ii)

$$V = k.[\text{H}_2\text{O}_2]^0. [\text{espécies de Fe ativas}]^y \quad \text{Equação 4}$$

(iii) No início, até 20-30 min, a velocidade de reação também não depende da concentração de espécies ativas de Fe, levando a um comportamento linear de pseudo ordem zero:

$$V = k.[\text{H}_2\text{O}_2]^0. [\text{espécies de Fe ativas}]^0 \quad \text{Equação 5}$$

Sendo assim, no início da reação, até 20-30 min a velocidade da reação é reduzida à constante de velocidade k, de acordo com a Eq. 6:

$$V = k \quad \text{Equação 6}$$

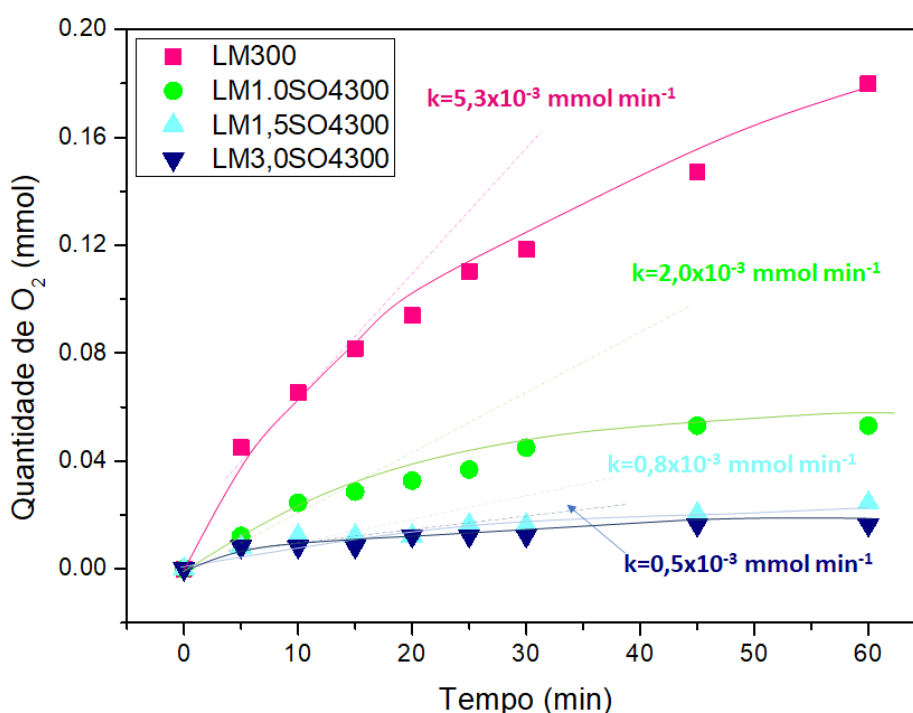
(iv) A partir de 30 min, a diminuição da velocidade de reação está relacionada com a desativação das espécies catalíticas de Fe.

Entretanto, é importante enfatizar que os dados cinéticos observados direcionam apenas para conclusões preliminares e qualquer consideração mais séria sobre o mecanismo de reação deve ser objeto de estudos mais aprofundados.

A **Figura 21** mostra que a LM300 foi o material que produziu maior quantidade de  $O_2$  em mmol. Já os materiais modificados não se mostraram eficientes no intervalo observado.

Observa-se para os materiais da série LM300 a formação de uma quantidade relativamente maior quando comparado à série LM600. Na série 300, o material LM300 mostrou a maior atividade para decomposição do  $H_2O_2$ . É interessante observar que à medida que a concentração de  $H_2SO_4$  aumentou, de 1 para  $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ , ocorreu uma diminuição da atividade para a formação de  $O_2$ . Uma cinética de pseudo ordem zero também foi observada nos primeiros 15-20 min, assim como na série da LM600.

**Figura 21** - Decomposição de peróxido para os materiais LM300, LM1.0SO4300, LM1.5SO4300 e LM3.0SO4300



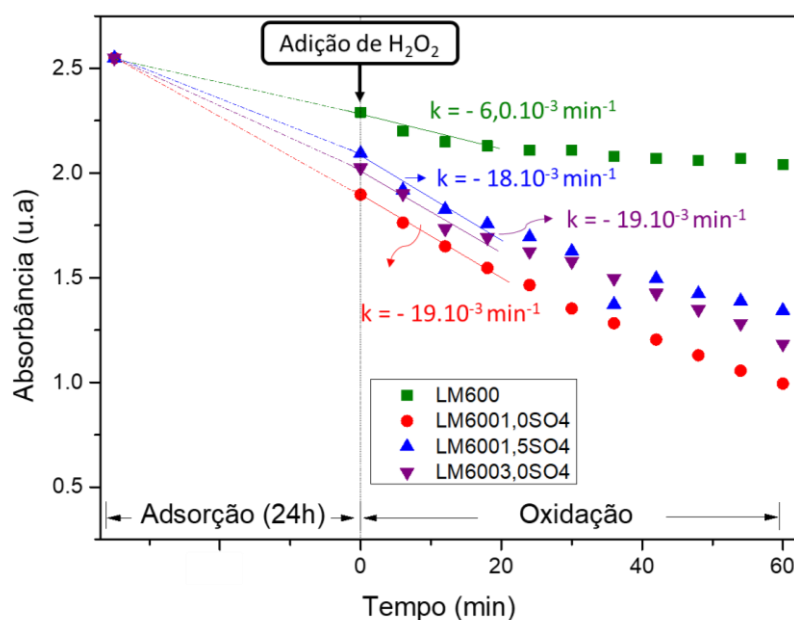
### Testes de oxidação dos Corantes

Os materiais preparados foram utilizados para a oxidação dos corantes-sonda azul de metileno e índigo carmim, utilizando  $H_2O_2$  como oxidante. O processo foi executado em duas etapas combinadas: adsorção e oxidação.



Na etapa de adsorção uma solução do corante, azul de metileno ou índigo carmim, a 25 ppm foi colocada em contato com o material a ser testado durante 24 h sob agitação e temperatura de 25 °C. Após esse período de adsorção, foi adicionado o peróxido de hidrogênio (0,1 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 35%) e a cor da solução foi monitorada por medidas de espectroscopia na região do UV-Vis a cada 6 min durante 1 h. O resultado obtido para o azul de metileno para a série LM600 é mostrado na **Figura 22**.

**Figura 22** - Adsorção seguida de oxidação do azul de metileno para a LM600, LM6001.0SO<sub>4</sub>, LM6001.5SO<sub>4</sub> e LM6003.0SO<sub>4</sub>



A partir da **Figura 22** é possível observar uma remoção inicial de 10% do AM através da adsorção, utilizando o material LM600. Este comportamento, que pode ser observado a partir da interpretação dos dados da parte esquerda do gráfico e ocorre devido a adsorção após 24h de contato do material com o corante-sonda. Ainda sobre a LM600, após a adição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o material apresentou uma pequena remoção de cor adicional, mostrando uma remoção final para o processo combinado de adsorção seguido de oxidação de aproximadamente 20%.

Em se tratando dos materiais modificados pode-se observar que após as 24 h de contato de adsorção, cerca de 20% do AM foi removido da solução. Estes materiais, apesar de apresentarem menor adsorção, mostraram um aumento na inclinação da curva quando foi adicionado o peróxido de hidrogênio, indicando que nesses casos o processo de oxidação apresenta maior velocidade. Este comportamento foi responsável por uma remoção de cor adicional de 40% do AM. Sendo assim, pode-se verificar que, após o processo combinado de adsorção seguido de oxidação, estes materiais apresentam uma remoção final de 60%, o que é um pouco inferior ao valor observado para o material não modificado. Cabe ressaltar que este dado está de acordo com os experimentos de adsorção mostrado na **Figura 18**.

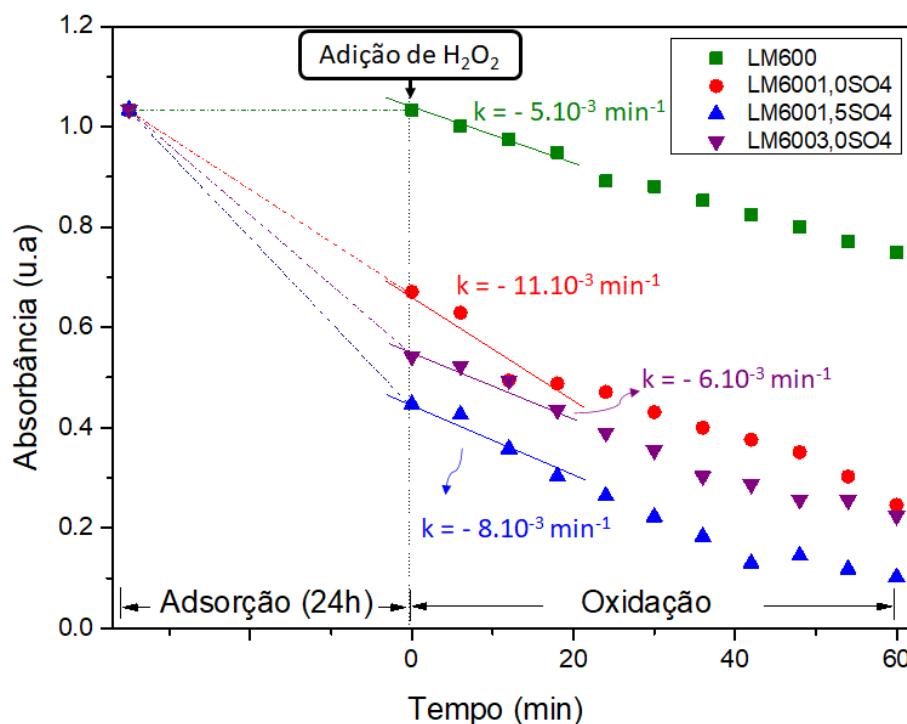
Outro aspecto que podemos explorar é o de cinética da reação após adição de  $H_2O_2$ . Observa-se que há uma diminuição da absorbância no comprimento de onda 663 nm, referente ao AM, de forma aproximadamente linear nos primeiros 20 min. Esse comportamento linear indica uma cinética que pode ser aproximada a de uma pseudo ordem zero. A partir do coeficiente linear nos 20 min iniciais da oxidação foi possível estimar os valores das constantes de velocidade  $k$ . Sendo assim, observa-se para a amostra LM600 um valor de  $k$ , em módulo, de  $6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Por outro lado, os materiais modificados mostram uma maior velocidade de oxidação com valores de  $k$ , em módulo, entre  $18$  e  $19 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Estes resultados claramente indicam que a modificação da LM600 pelo tratamento ácido gera espécies mais ativas para a oxidação do corante AM por  $H_2O_2$ .

A **Figura 23** mostra o processo combinado para o corante-sonda índigo carmim. O material LM600 mostra uma adsorção irrelevante após 24 h de contato do material com o IC. E após a adição de  $H_2O_2$  observa-se uma remoção de cor de 30 % após o final do processo de adsorção seguido de oxidação.

Os materiais modificados apresentam adsorção de IC em torno de 50 - 60 % dada as 24 h. Já na etapa de oxidação, o material LM6001.0SO4 se destaca com a maior velocidade de reação ao apresentar uma elevada inclinação da curva nos 20 min iniciais. Entretanto, ao final do processo combinado, os

materiais modificados apresentam remoção de cor final aproximada de 70 a 90%.

**Figura 23** – Adsorção seguida de oxidação do índigo carmim para a LM600, LM6001.0SO<sub>4</sub>, LM6001.5SO<sub>4</sub> e LM6003.0SO<sub>4</sub>



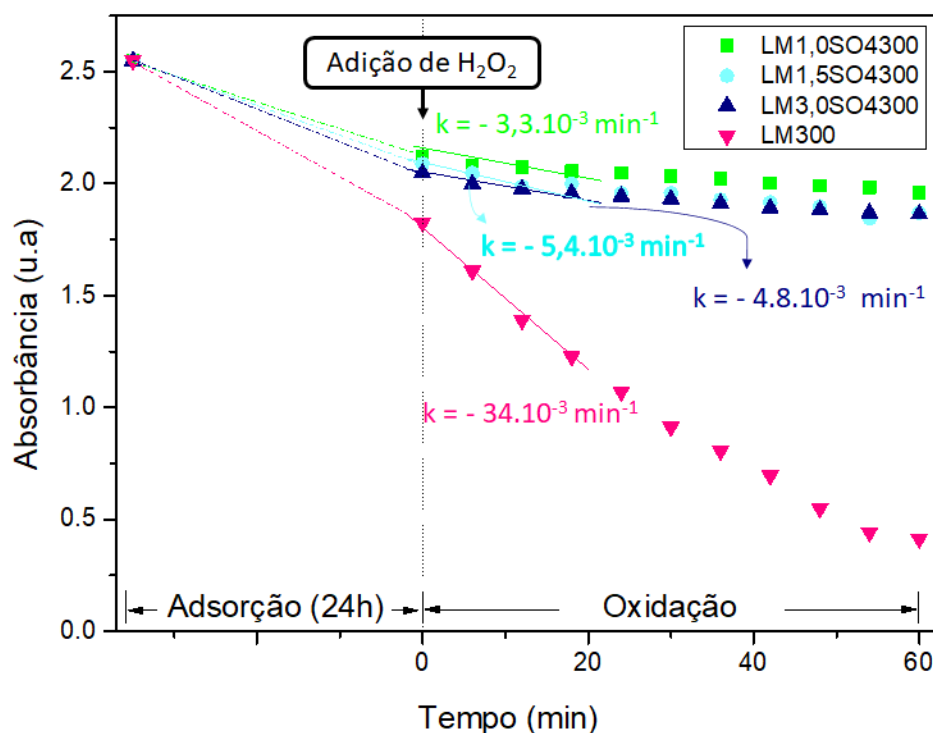
Do ponto de vista da cinética de reação, após adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, observa-se, também, uma diminuição da absorbância no comprimento de onda 610 nm, referente ao IC. O comportamento linear nos primeiros 20 min de reação indica uma cinética que pode ser aproximada a de uma pseudo ordem zero. O que permite estimar os valores das constantes de velocidade durante o processo de oxidação a partir do coeficiente linear. O valor de k observado para a LM600, em módulo, é de  $5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Os materiais LM6003.0SO<sub>4</sub> e LM6001.5SO<sub>4</sub> apresentam valores de k, em módulo, que são ligeiramente maiores que o da LM600 alcançando  $6 \times 10^{-3}$  e  $8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , respectivamente. Já o valor de k para o LM6001.0SO<sub>4</sub> mostra ser claramente maior chegando a  $11 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Sendo assim, os resultados mostrados apontam que a modificação feita através do tratamento ácido gera espécies mais ativas para a oxidação do corante IC por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Um estudo de adsorção combinado de oxidação com a série 300 também foi performedo para os dois corantes-sonda, AM e IC, nas mesmas condições e serão apresentados a seguir.

Na **Figura 24** é possível observar, para a etapa de adsorção, uma remoção inicial de 30% do AM para a LM300. Após a adição do oxidante,  $H_2O_2$ , o material apresenta uma significativa inclinação em sua curva indicando que a remoção da cor da solução está ocorrendo rapidamente. O processo de perda de cor mostra uma remoção final de aproximadamente 85% para o processo combinado de adsorção seguido de oxidação.

Ao observar os materiais modificados pode-se observar que ao final da primeira etapa cerca de 15% da coloração da solução de AM foi removida. Embora estes materiais apresentem uma adsorção menor que a da LM300, a curva de inclinação após adição do  $H_2O_2$  se mostra pouco inclinada indicando que a remoção da cor da solução está acontecendo de forma lenta. O que faz com que apenas 5% de remoção da cor seja alcançado na segunda etapa. O processo combinado alcança em torno 20% da remoção final. Portanto, após observado o comportamento dos materiais modificados nessa série pode-se afirmar que estes não são eficientes para a oxidação do corante-sonda AM.

**Figura 24** - Adsorção seguida de oxidação do azul de metileno para a LM300, LM1.0SO4300, LM1.5SO4300 e LM3.0SO4300



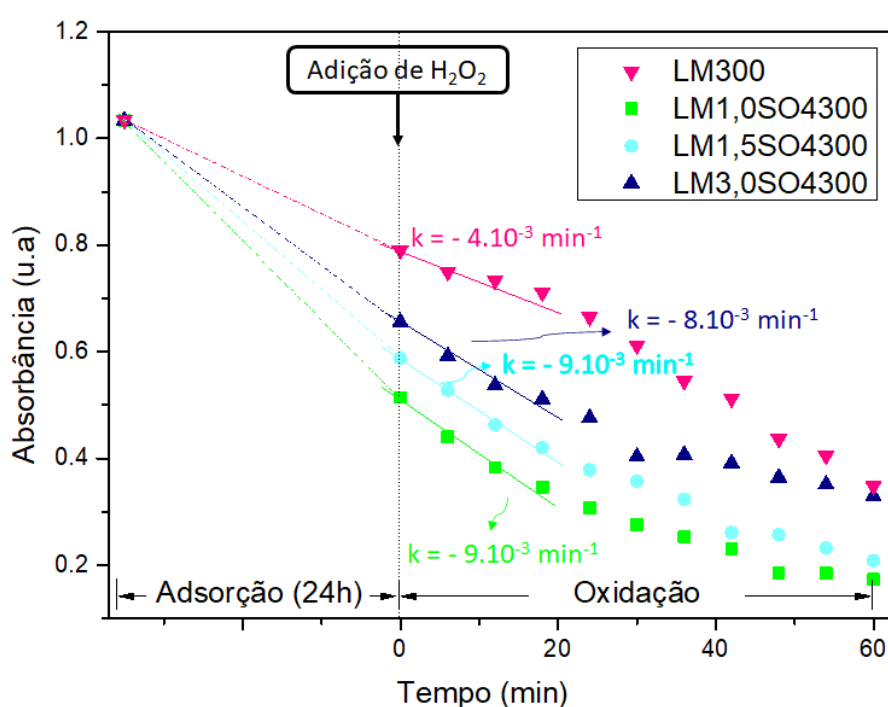
A cinética de reação de oxidação nos 20 min iniciais após adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no comprimento de onda referente ao AM se dá de maneira linear. A diminuição da absorbância que ocorre com comportamento linear indica uma cinética que pode ser aproximada a de uma pseudo ordem zero. O valor de k para a LM300 se destacou frente aos demais materiais alcançando uma constante de velocidade de  $34 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Enquanto que os materiais modificados mostram valores de k, em módulo, em torno de  $3,3$  e  $5,4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Sendo assim, os efeitos do tratamento ácido para a oxidação do corante-sonda de AM por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gera espécies menos ativas.

Já a **Figura 25** permite observar o comportamento desta série quando em contato com o corante-sonda de IC. Para a LM300 é possível observar que após 24 h de adsorção um pouco mais de 20% da coloração foi removida. Após a adição do oxidante o material apresenta uma remoção de cor adicional de 40%. Sendo assim, ao final do processo combinado de adsorção seguido de oxidação a remoção alcançada foi de um pouco mais de 60%.

Quanto aos materiais modificados observa-se que ao final da etapa de adsorção entre 50 e 70% do corante IC foi removido da solução inicial. O

comportamento dos materiais modificados indica que estes apresentam maior capacidade de adsorção. A inclinação da curva, após a adição do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , indica que o processo de oxidação apresenta maior velocidade quando comparado com a LM300. Esse comportamento é responsável pela remoção adicional de cor de 20 a 40% de IC, o que faz com que ao final do processo combinado seja alcançada uma remoção final de 60 a 80%.

**Figura 25** - Adsorção seguida de oxidação do índigo carmim para a LM300, LM1.0SO4300, LM1.5SO4300 e LM3.0SO4300

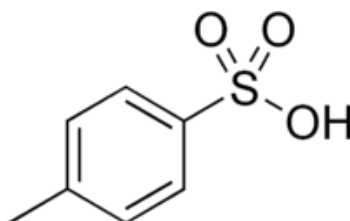


Nos 20 min iniciais é observado um comportamento linear dos materiais indicando uma cinética aproximada de pseudo ordem zero. O coeficiente linear referente a etapa de oxidação permite a estimativa de valores de  $k$ . Para a LM300  $k = 4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Já para os materiais modificados é possível observar que os valores de  $k$  praticamente dobram atingindo valores de  $8 \times 10^{-3}$ ,  $9 \times 10^{-3}$  e  $9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  para os materiais LM3.0SO300, LM1.5SO4300 e LM1.0SO4300, respectivamente. Os resultados mostram que os materiais desta série são eficientes para a oxidação do corante de IC após a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ao final de 60 min.

## 4.2 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS MODIFICADOS COM ÁCIDO PARA-TOLUENOSSULFÔNICO

Em um segundo momento o material LM600, foi modificado com o ácido *p*-toluenossulfônico (PTSA) que tem sua estrutura mostrada na **Figura 26**. A escolha do ácido orgânico foi feita a fim de se comparar o efeito da força ácida no ataque da superfície de ferro, uma vez que o PTSA apresenta um valor de  $pK_a = -2,8$  [41], significativamente menor ao valor de  $pK_a$  do  $H_2SO_4$  de  $-5$  [42].

**Figura 26** - Fórmula estrutural do ácido *p*-toluenossulfônico



A nomenclatura e o respectivo tratamento ácido realizado está indicado na **Tabela 6**.

**Tabela 6** - Materiais baseados em óxido de ferro previamente calcinados

Amostra	Tratamento
LM600	LM calcinada a 600 °C por 2 horas
LM6001.0PTSA	LM calcinada a 600 °C por 2 horas e modificada com PTSA 1.0 mol L <sup>-1</sup>
LM6001.5PTSA	LM calcinada a 600 °C por 2 horas e modificada com PTSA 1.5 mol L <sup>-1</sup>
LM6003.0PTSA	LM calcinada a 600 °C por 2 horas e modificada com PTSA 3.0 mol L <sup>-1</sup>

### - Caracterização dos materiais -

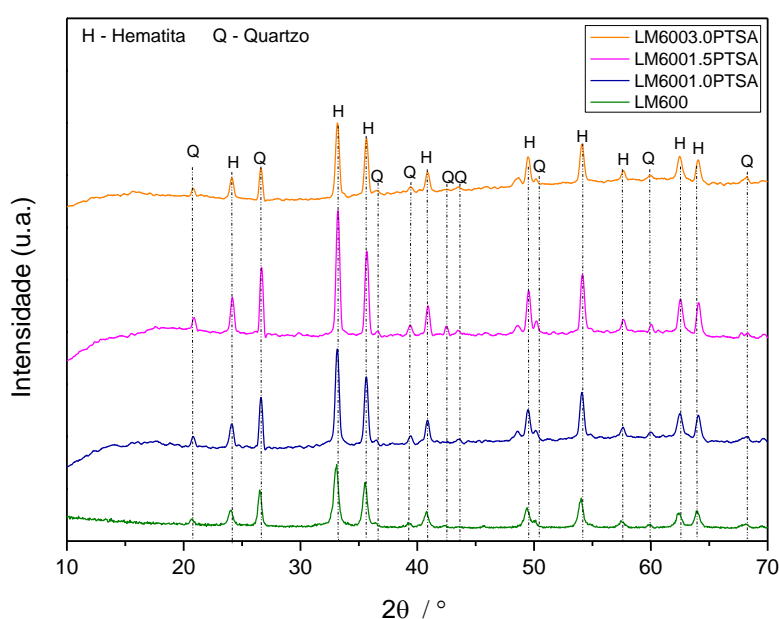
#### Difratometria de Raios X

Como mostrado anteriormente, a amostra LM600 apresenta a fase hematita,  $\alpha-Fe_2O_3$ , pura romboédrica (PDF n° 89-598) e também picos referentes ao quartzo,  $SiO_2$ , (PDF n° 83-539).

As amostras modificadas com o ácido orgânico apresentaram picos ligeiramente mais intensos e estreitos para a fase de hematita e quartzo indicando uma maior cristalinidade dos materiais modificados. Além disso, os

difratogramas destes materiais, presentes na **Figura 27**, apresentaram os mesmos picos identificados para a LM600. Tal comportamento indica que o tratamento ácido com PTSA, realizado após calcinação a 600 °C, nas concentrações de 1,0, 1,5 e 3,0 mol L<sup>-1</sup> não altera a composição ou a estrutura cristalina desses materiais.

**Figura 27** - Análise dos difratogramas de raios X para os materiais calcinados a 600 °C e em seguida modificados com PTSA



### Espectroscopia Mössbauer

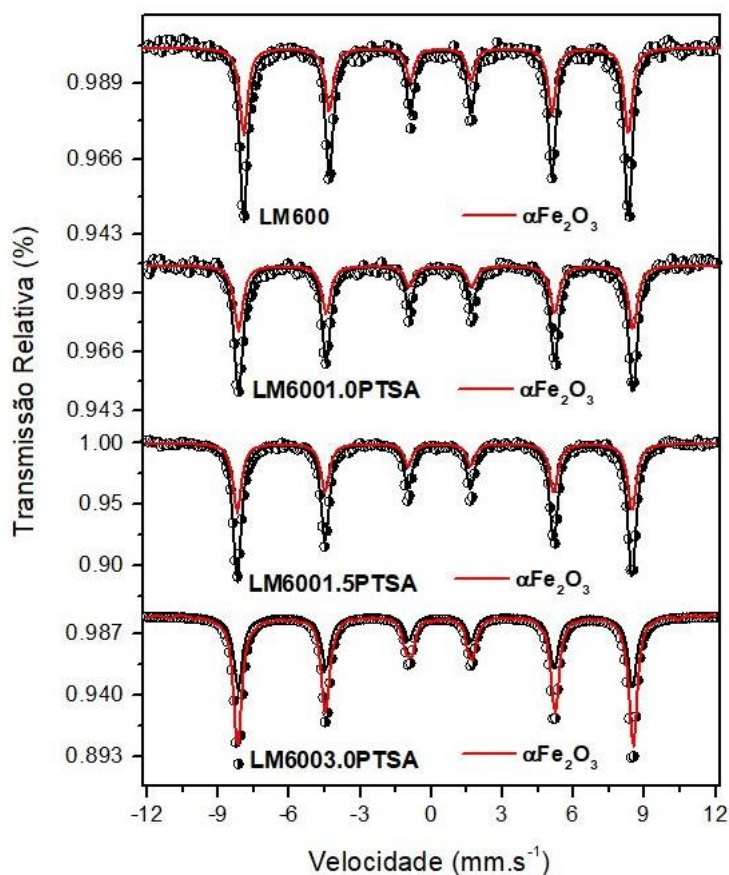
Os espectros Mössbauer para a LM600 e para os demais materiais modificados com PTSA também foram obtidos com intuito de se conhecer as fases de ferro presente nas amostras. A **Figura 28** mostra os espectros Mössbauer para esta série e as proporções das fases contendo ferro e os parâmetros hiperfinos obtidos estão mostrados na **Tabela 7**.

A amostra LM600 apresenta um sexteto referente a fase hematita na totalidade de sua área avaliada. E o perfil observado para cada um dos três



materiais modificados com PTSA após calcinação de 600 °C apresenta também apenas um sexteto relacionado a fase de hematita.

**Figura 28** - Espectros Mössbauer para a amostra calcinada a 600 °C e para os materiais posteriormente modificados com PTSA



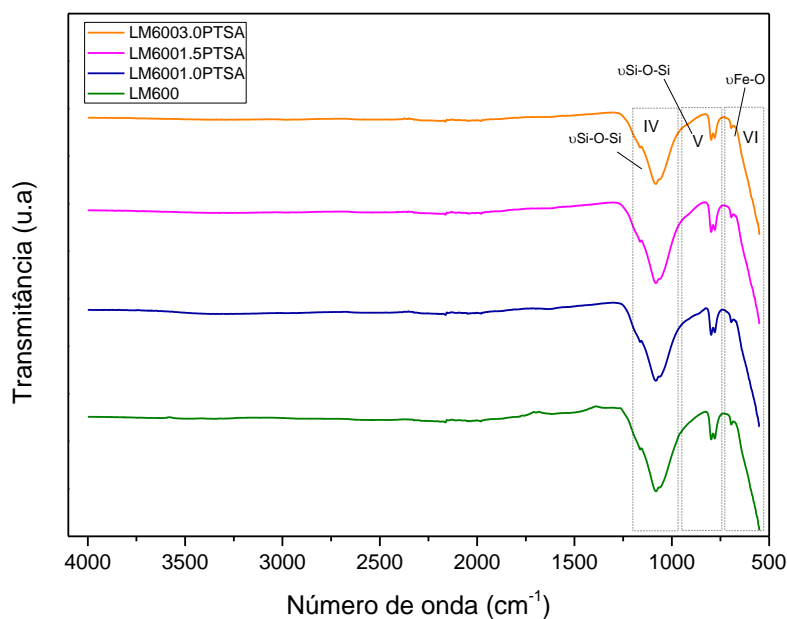
**Tabela 7** – Parâmetros Mössbauer para a lama calcinada a 600 °C e para os materiais posteriormente modificados com PTSA

Amostra	Fase	$\delta$ mm s <sup>-1</sup> (±0.05)	$\epsilon/\Delta$ mm s <sup>-1</sup> (±0.05)	$B_{HF}/T$ (±0,5)	Área relativa (%)
LM600	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.36	-0.20	51.5	100
LM6001.0PTSA	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.35	-0.19	51.6	100
LM6001.5PTSA	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.36	-0.20	51.6	100
LM6003.0PTSA	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.36	-0.21	51.6	100

## Infravermelho

Os materiais modificados com o ácido orgânico PTSA foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho. E para melhor compreensão das bandas seguiu-se a mesma divisão do espectro utilizada com os materiais modificados com o ácido inorgânico. Bandas similares e com menor intensidade foram observadas nos materiais modificados com ácido *p*-toluenossulfônico e são mostradas na **Figura 29**.

**Figura 29** - Espectros obtidos na região do Infravermelho para as amostras inicialmente calcinadas a 600 °C e posteriormente modificadas com PTSA em diferentes concentrações



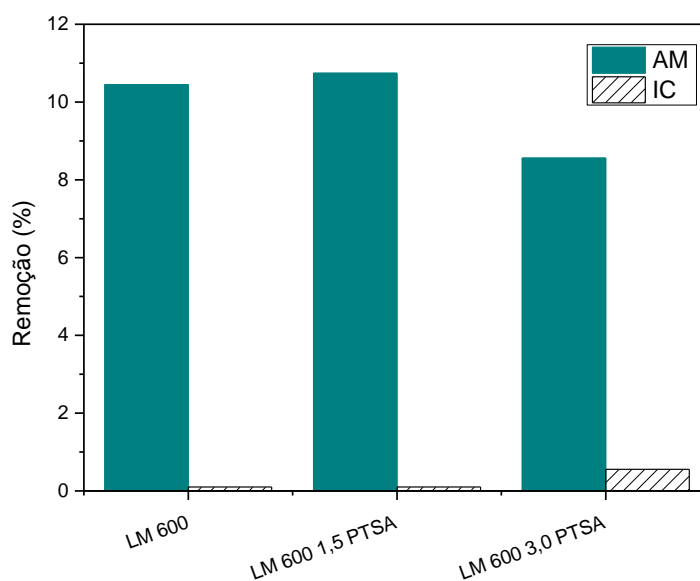
Como mencionado anteriormente, para amostra LM600, são observadas, na região IV, bandas características de vibrações de ligações Si-O-Si em 1080 e 1053  $\text{cm}^{-1}$ . Já na região V identifica-se a presença das bandas 798 e 778  $\text{cm}^{-1}$  que, como descrito anteriormente, devem estar relacionadas ao quartzo, presente no rejeito em quantidades relativamente grandes. E a região VI apresenta o estiramento em 685  $\text{cm}^{-1}$  característico da vibração de Fe-O [37].

Para materiais modificados nas concentrações de 1,0; 1,5 e 3,0 mol L<sup>-1</sup> de PTSA, as mesmas bandas foram observadas. Estes resultados indicam que o tratamento feito com o ácido orgânico nas concentrações pré-estabelecidas não foi possível de ser identificado por esta técnica.

### Adsorção dos corantes-sonda Azul de Metileno (catiônico) e Índigo Carmim (aniônico)

Mais uma vez, estudos de adsorção com os corantes-sonda azul de metileno e índigo carmim foram realizados a fim de aumentar a compreensão da superfície do material. O resultado da interação da superfície dos materiais produzidos com os corantes pode ser observado na **Figura 30**.

**Figura 30** - Adsorção de azul de metileno e índigo carmim para LM600, LM6001.5PTSA e LM6003.0PTSA



Como anteriormente comentado, é observado que a LM600 apresenta uma adsorção de AM ligeiramente maior que 10% e esse valor permite atribuir a predominância de cargas negativas na superfície do material. Para os materiais

modificados com PTSA observa-se a mesma tendência de cargas superficiais visto que todos mostram uma adsorção em torno de 10%.

Ao observar o comportamento para o corante aniônico observa-se que a capacidade de adsorção tanto da LM600 como dos materiais modificados é irrelevante. O que se é esperado visto que a predominância de cargas negativas na superfície do material gera uma repulsão eletrostática com o corante de IC na faixa de pH estudada. Este resultado indica que o PTSA não modificou significativamente a superfície do óxido de ferro provavelmente por conta de sua menor força ácida.

Ao comparar o tratamento com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e PTSA observa-se que para o ácido inorgânico há uma diminuição da adsorção de AM e um aumento da adsorção de IC indicando que na superfície do materiais LM6001.0SO<sub>4</sub>, LM6001.5SO<sub>4</sub> e LM6003.0SO<sub>4</sub> há a predominância de cargas positivas.

### **Reações de Decomposição de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )**

Os materiais modificados com PTSA foram aplicados em reações de decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e a cinética de reação foi acompanhada a cada 5 min durante 60 min através da medida do  $\text{O}_2$ .

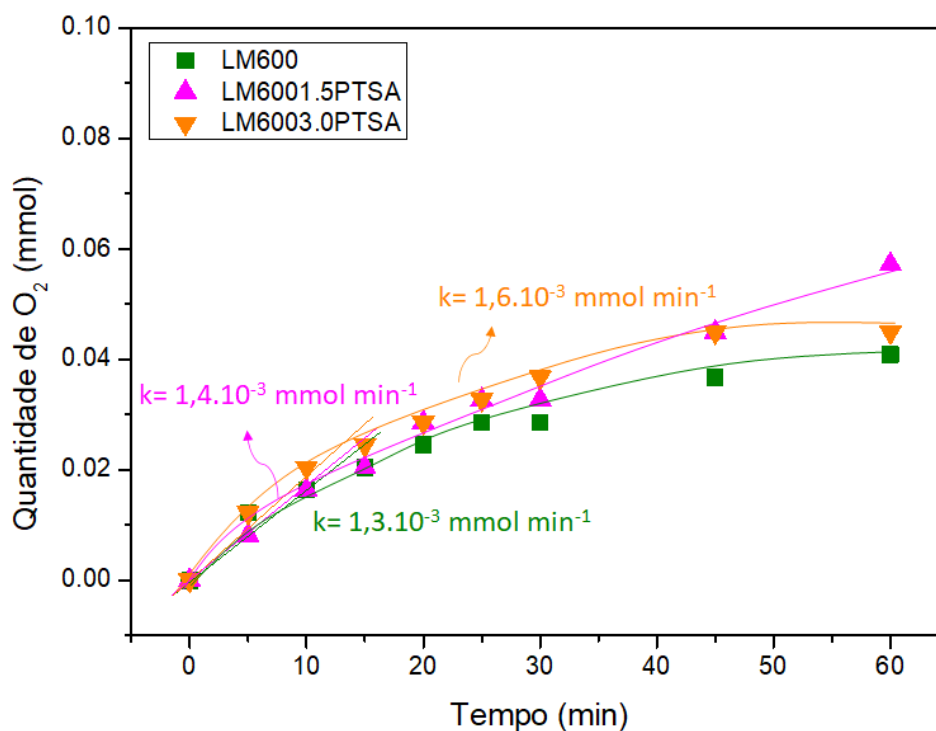
A **Figura 31** mostra que nos primeiros 20-30 min de reação ocorre uma gradativa diminuição da velocidade de formação de oxigênio. Além disso, no intervalo de 5-30 min fez-se uma estimativa dos valores das constantes de velocidade onde a cinética se aproximou de um comportamento linear de pseudo ordem zero.

Os valores das constantes de velocidade da LM600 e dos materiais LM6001.5SO<sub>4</sub> e LM6003.0SO<sub>4</sub> foram de 1,3; 1,4 e 1,6 x 10<sup>-3</sup> mmol min<sup>-1</sup>, respectivamente. O valor de k cresce após a modificação com o PTSA acompanhando o aumento da concentração do ácido. Entretanto, os valores das constantes de velocidade são bem próximos.

Os resultados dos materiais modificados pelo  $\text{H}_2\text{SO}_4$  indicam que a medida de  $\text{O}_2$  produzido durante as decomposições está em torno de 0.05 mmol de  $\text{O}_2$ , a mesma quantidade observada para os materiais modificados com

PTSA. Sendo assim, ambos se mostraram pouco eficientes para a produção de  $O_2$ .

**Figura 31** - Decomposição do  $H_2O_2$  para as amostras inicialmente calcinadas a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  e posteriormente modificadas com PTSA



### Testes de Oxidação dos Corantes

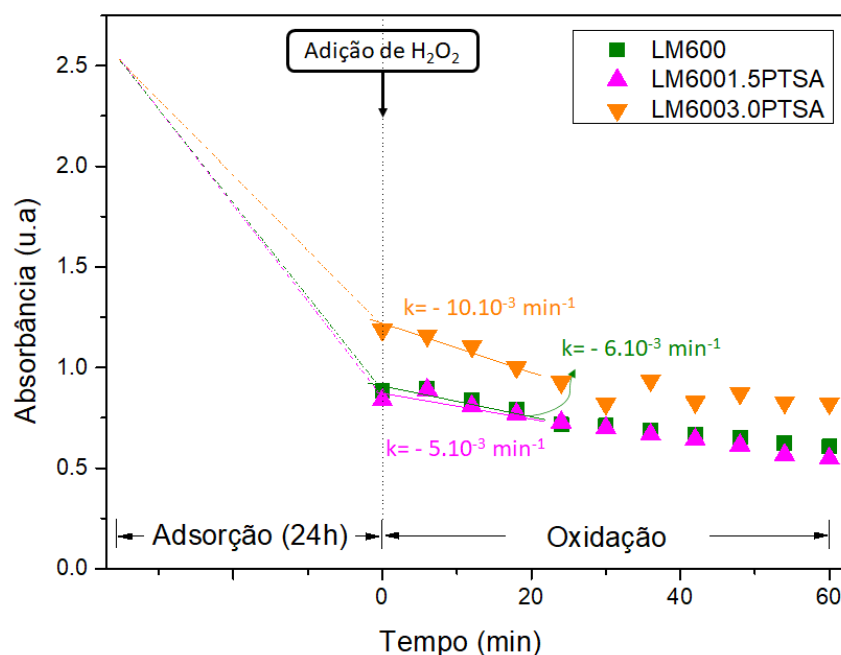
A oxidação dos corantes-sonda AM e IC também foram estudados quando na presença dos materiais da série PTSA fazendo uso do  $H_2O_2$ . O processo foi realizado em duas etapas combinadas: adsorção e oxidação, e nas mesmas condições dos testes modificados com  $H_2SO_4$ .

A **Figura 32** indica uma remoção inicial de 60% do AM para o material LM600 na etapa de adsorção finalizada as 24 h. Após a adição do oxidante observa-se uma remoção adicional de 20%. Portanto, ao final do processo combinado de adsorção seguido de oxidação observa-se uma remoção de cor total de 80%.

O LM6001.5PTSA apresentou comportamento semelhante ao da LM600 tanto na etapa de adsorção, quanto na etapa de oxidação. Contabilizando ao final do processo a mesma porcentagem de remoção total de cor. Já a LM6003.0PTSA apresentou uma remoção inicial próxima de 50%. Após a adição do  $H_2O_2$  uma remoção adicional de 10% foi observada. A remoção final para este material foi de 60%.

A perspectiva da cinética de reação após a adição do peróxido de hidrogênio também foi observada. Assim como comentado para a LM600, os materiais modificados apresentaram diminuição da absorvância nos 20 min iniciais de forma quase linear. Sendo assim, a estes materiais também se atribui uma cinética aproximada de pseudo ordem zero. O coeficiente linear para a LM600, em módulo, é de  $6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . O valor de  $k$  observado para LM6001.5PTSA e LM6003.0PTSA cresce com o aumento da concentração do ácido e apresenta valores de 5 e  $10 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , em módulo. Os resultados indicaram que os materiais modificados por tratamento ácido apresentam comportamento semelhante ao da amostra LM600.

**Figura 32** - Adsorção seguida de oxidação de azul de metileno para LM600, LM6001.5PTSA e LM6003.0PTSA

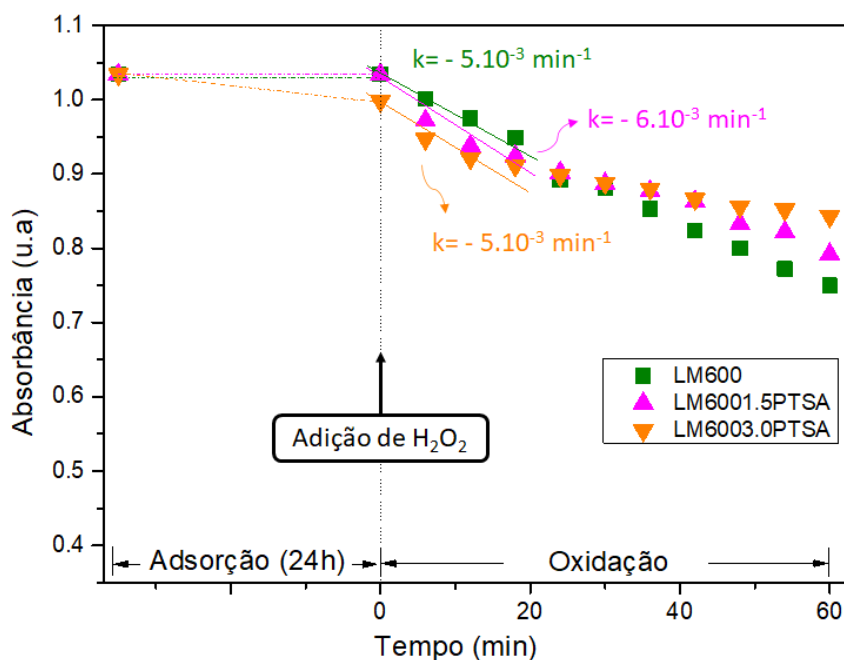


Na **Figura 33** é feita a mesma análise para o corante-sonda IC. O material LM600 não mostra uma remoção inicial de cor relevante após 24 h de contato com a solução de IC. Entretanto, após a adição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> observa-se uma remoção de cor de 30% que é referente ao valor total de remoção após a combinação do processo de adsorção e oxidação.

Para os materiais modificados não se observa uma remoção inicial de cor para a LM6001.5PTSA, enquanto que esse valor para a LM6003.0PTSA chega a cerca de 3%. Após a adição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> observa-se que a LM6001.5PTSA sobressai um pouco a LM6003.0PTSA. Porém, ao final do processo combinado de adsorção seguido de oxidação a remoção final fica em torno de 20% para ambos os materiais. Os dados de adsorção aqui observados estão de acordo com o experimento de adsorção anteriormente discutidos.

Tendo em vista a cinética de reação para os materiais que foram utilizados na etapa de oxidação do corante-sonda índigo carmim nos 20 min iniciais pode-se dizer que é observado um comportamento de pseudo ordem zero. O valor de k para LM600 é de  $-5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . A LM6003.0PTSA apresentou valor estimado de k idêntico ao da amostra LM600. E o valor de k para a LM6001.5PTSA foi sutilmente maior,  $5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Os resultados mostram que o tratamento ácido não gera espécies mais ativas para a oxidação do IC quando comparado com o desempenho da amostra LM600.

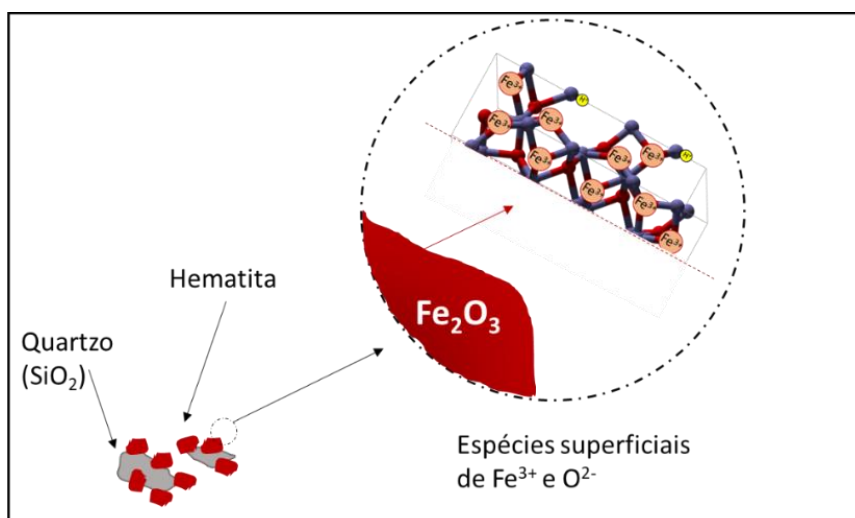
**Figura 33** - Adsorção seguida de oxidação de índigo carmim para LM600, LM6001.5PTSA e LM6003.0PTSA



### Discussão sobre os mecanismos de modificação da superfície do rejeito

O rejeito da mineração é composto basicamente por partículas de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e quartzo ( $\text{SiO}_2$ ). A hematita possui uma estrutura hexagonal e em sua superfície existem espécies de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{O}^{2-}$  ligados de diferentes maneiras. Um esboço das espécies superficiais da hematita pode ser observado na **Figura 34**.

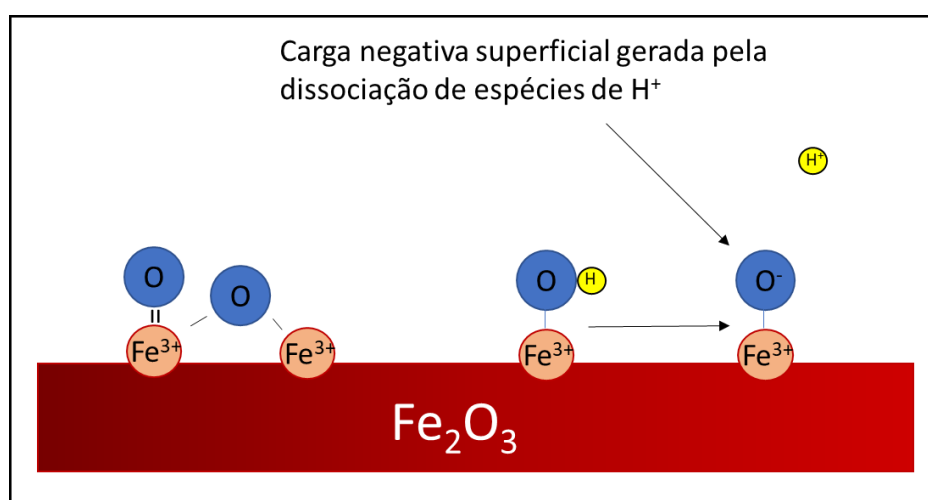
**Figura 34** - Representação esquemática do rejeito de ferro e sua superfície





Na superfície dos rejeitos alguns desses ânions  $O^{2-}$  se ligam ao  $H^+$  para formar espécies do tipo Fe-OH. A **Figura 35** mostra em detalhes essa formação e também exemplifica a ocorrência de cargas negativas superficiais do tipo Fe- $O^-$  que são geradas pela dissociação de espécies  $H^+$  de Fe-OH em solução.

**Figura 35** - Representação esquemática de espécies superficiais da hematita

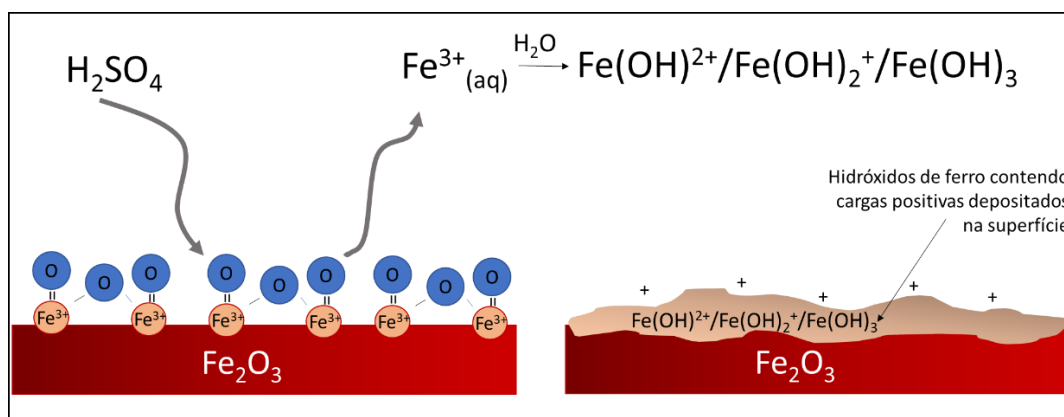


A dissociação depende do pH do meio. A hematita,  $Fe_2O_3$ , presente no rejeito tem ponto de carga zero (PCZ) relatados na literatura de aproximadamente 6 [43,44]. Esse valor de PCZ sugere que no pH do meio utilizado nesta dissertação, i.e. 7,5, os grupos superficiais Fe-OH estão dissociados gerando cargas negativas como sugere a **Figura 35**.

Essas cargas superficiais negativas, provavelmente, são responsáveis pela adsorção do corante catiônico azul de metileno, como observado nas **Figura 18**, **Figura 19** e **Figura 30**.

A **Figura 36** mostra que após o tratamento ácido com o  $H_2SO_4$  parte das espécies  $Fe^{3+}$  superficiais são dissolvidas devido à concentração de ácido e temperatura de 80 °C utilizada.

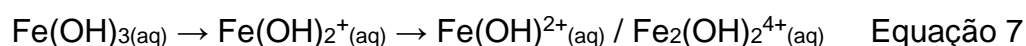
**Figura 36** - Representação esquemática da dissolução de  $\text{Fe}^{3+}$  superficial e hidrólise formando espécies  $\text{Fe}(\text{OH})_x$



As espécies de  $\text{Fe}^{3+}$  em meio aquoso sofrem facilmente um processo de hidrólise, especialmente durante o resfriamento da mistura reacional. Este comportamento pode ser validado ao se observar que o  $\text{Fe}^{3+}$  é um ácido relativamente forte com  $\text{pK}_a$ s de 2,2; 3,5; 6,3 e 9,6 para as espécies,  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}(\text{aq})$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}(\text{aq})$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{aq})$  e  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-(\text{aq})$ , respectivamente.

Nesse processo de hidrólise é formado o hidróxido de ferro na forma de coágulos que podem se precipitar e depositar na superfície do rejeito. De fato, as medidas TG mostraram perdas de massa significativas nas **Figura 15** e **Figura 16** que, provavelmente, devem estar relacionadas a processos de desidroxilação desses hidróxidos de ferro superficiais.

Há ainda a possibilidade de ocorrer um processo de dissociação de  $\text{OH}^-$  na superfície das partículas coloidais que leva à formação de espécies positivas [45].



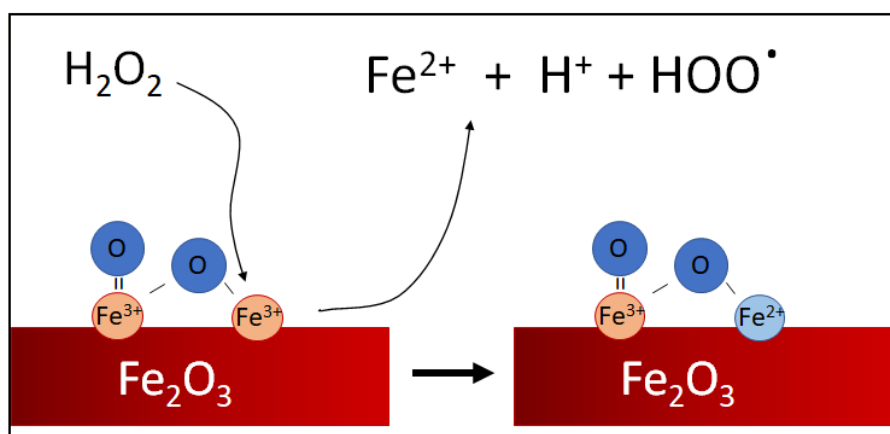
Tais espécies podem então adsorver moléculas negativas como a do corante-sonda índigo carmim que foi observado nas **Figura 18** e **Figura 19** para as duas séries de materiais que passaram pelo tratamento com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

No caso dos materiais tratados com PTSA observou-se uma adsorção baixíssima do corante aniônico índigo carmim. Sendo assim, este resultado mostrado na **Figura 30** indica que a superfície dos materiais mostra baixa

concentração de cargas positivas. Embora a razão dessa menor concentração de cargas positivas não esteja clara, é possível que ela esteja relacionada à menor acidez do PTSA (pKa -2.8) comparada ao  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pKa -5). Devido a essa menor acidez, o ataque da superfície do rejeito pode ocorrer em menor extensão e, provavelmente, o processo de hidrólise para formar espécies positivas do tipo  $\text{Fe}(\text{OH})^+$  também foi menos importante. Entretanto, estudos mais detalhados devem ser realizados a fim de melhor compreender esse comportamento diferenciado do PTSA.

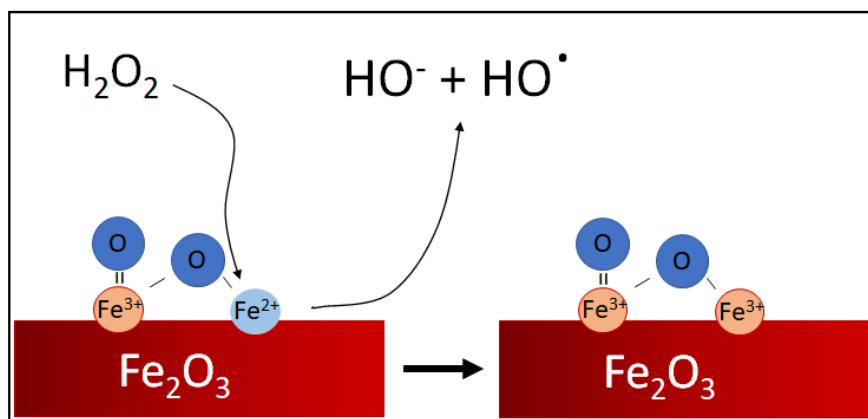
A formação de  $\text{O}_2$  foi observada a partir da decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  na presença dos rejeitos modificados. Embora se trate de um mecanismo complexo e ainda não completamente entendido [28,46] é possível considerar alguns aspectos básicos dessa reação. A **Figura 37** mostra que o peróxido de hidrogênio pode reagir com espécies  $\text{Fe}^{3+}$  superficiais levando à formação de  $\text{Fe}^{2+}$  e o radical hidroperóxido ( $\text{HOO}^\bullet$ ).

**Figura 37** – Representação simplificada da reação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com espécies  $\text{Fe}^{3+}$  na superfície do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$



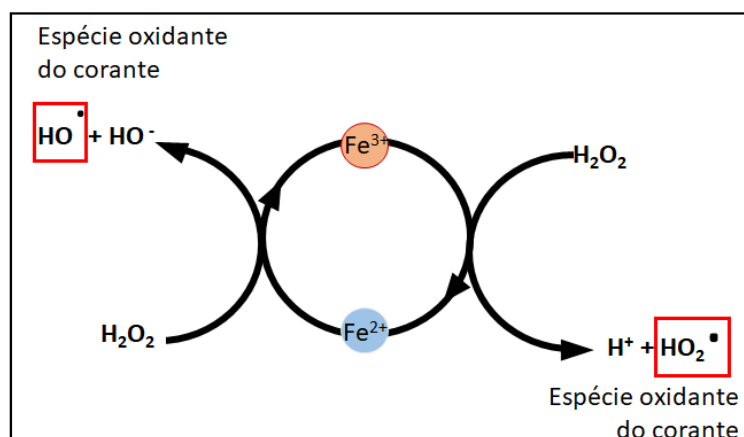
Em seguida, as espécies de  $\text{Fe}^{2+}$  superficiais podem então ser oxidadas à  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{H}_2\text{O}_2$  formando  $\text{HO}^-$  e o radical  $\text{HO}^\bullet$  como indicado na **Figura 38**.

**Figura 38** - Representação esquemática simplificada da oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  superficial por  $\text{H}_2\text{O}_2$

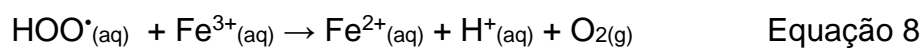


Esse processo pode ser visto na forma de um ciclo simplificado e está evidenciado na **Figura 39**.

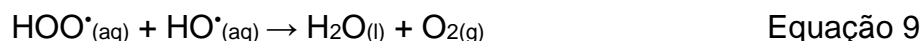
**Figura 39** - Ciclo simplificado da oxidação-redução de espécies de ferro na superfície do rejeito



Grande parte da química redox apresentada neste trabalho é baseada em reações decorrentes da geração dos radicais,  $\text{HOO}^\bullet$  e  $\text{HO}^\bullet$ . A formação do gás  $\text{O}_2$  [47] pode ocorrer através de uma segunda reação de redução do  $\text{Fe}^{3+}$  superficial pelo radical hidroperóxido ( $\text{HOO}^\bullet$ ):



Além disso, uma outra possibilidade é a reação do radical hidroperóxido com o radical HO<sup>•</sup>:

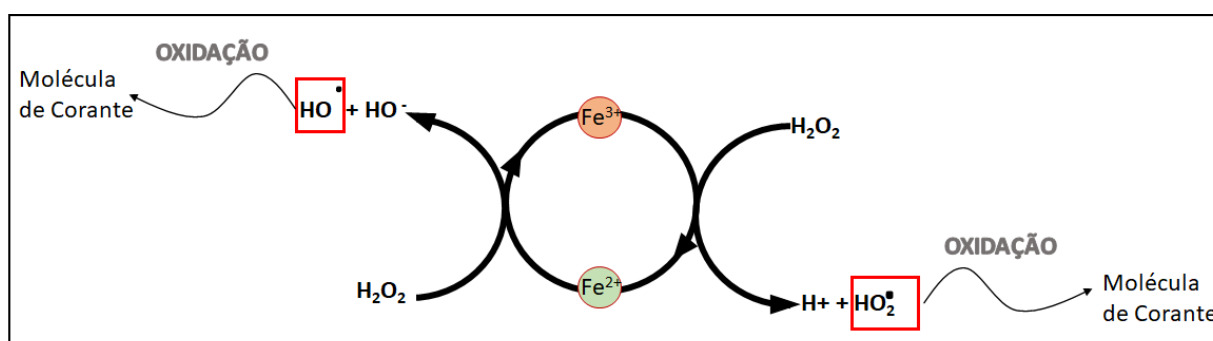


Os resultados obtidos mostram que a LM600 e sua série (LM6001.0SO<sub>4</sub>, LM6001.5SO<sub>4</sub> e LM6003.0SO<sub>4</sub>) promovem a decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (**Figura 20**) com a maior atividade observada para o LM6003,0SO<sub>4</sub>.

É interessante observar que as amostras da série LM300 (LM1.0SO<sub>4</sub>300, LM1.5SO<sub>4</sub>300 e LM3.0SO<sub>4</sub>300) mostraram atividades semelhantes às da série LM600 (LM6001.0SO<sub>4</sub>, LM6001.5SO<sub>4</sub> e LM6003.0SO<sub>4</sub>) para a decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (**Figura 21**). A maior atividade foi observada para a amostra LM1.0SO<sub>4</sub>300.

A **Figura 40** indica que os radicais formados ao longo do processo de oxidação-redução de espécies de ferro na superfície do material, HO<sup>•</sup> e HOO<sup>•</sup>, podem também oxidar as moléculas de corante no meio aquoso.

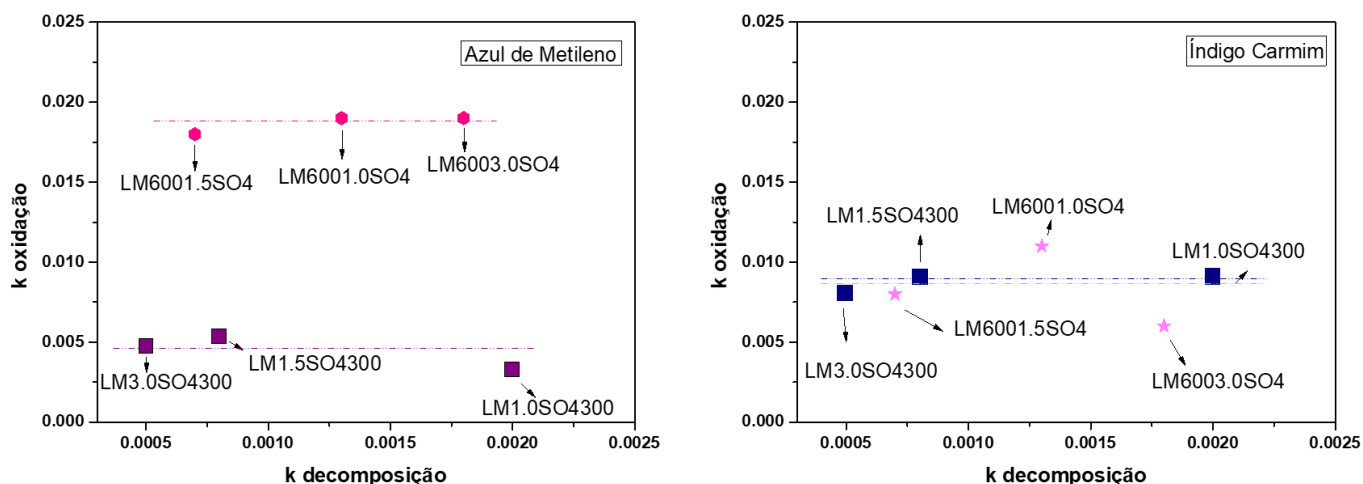
**Figura 40** - Ciclo simplificado da oxidação-redução de espécies de ferro na superfície do rejeito combinado com a oxidação dos corantes



Os resultados obtidos mostraram que a LM600 e sua respectiva série foi ativa para a oxidação do corante-sonda AM. Além disso, o tratamento com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> levou a um aumento da atividade de oxidação (**Figura 22**). A série LM300 mostrou uma atividade menor para a oxidação do AM. No entanto, para a oxidação do IC as séries LM600 e LM300 mostraram atividades próximas. Esses

resultados podem ser melhor visualizados na **Figura 41** que compara as constantes de velocidade de decomposição de  $H_2O_2$  e oxidação na presença de AM e IC.

**Figura 41** - Comparação das constantes de velocidade de decomposição de  $H_2O_2$  e oxidação dos corantes (AM e IC) para as séries LM600 e LM300



O comportamento observado na **Figura 41** tem algo peculiar: para os diferentes materiais o  $k_{decomposição}$  varia significativamente, enquanto o  $k_{oxidação}$  permanece aproximadamente constante para os dois corantes. A partir desse resultado é possível fazer algumas especulações sobre possíveis etapas da reação.

Considerando uma reação completamente heterogênea com difusão dos radicais para o meio aquoso (sem lixiviação do Fe):

Etapa 1: Reação de  $H_2O_2$  com o  $Fe^{3+}$  superficial gerando radicais;

Etapa 2: Os radicais difundem para o meio aquoso e podem oxidar os corantes ou levar à decomposição do  $H_2O_2$  para  $O_2$ .

Esse caminho de reação implica que se a superfície do material é mais eficiente para gerar radicais, tanto a decomposição de  $H_2O_2$  quanto a oxidação serão aceleradas. Entretanto, os resultados obtidos nesse trabalho indicam que

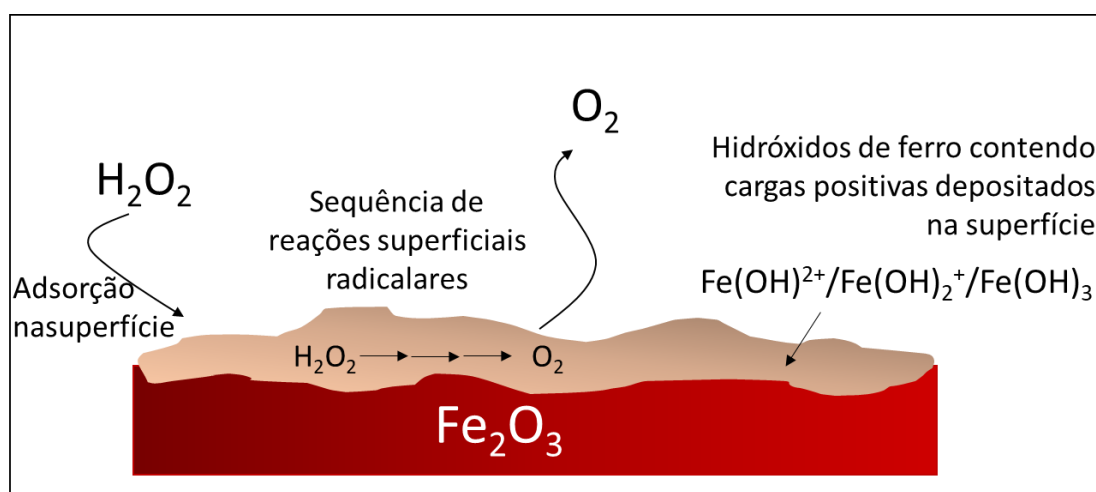
enquanto a decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  é melhorada na presença dos diferentes materiais a oxidação permanece aproximadamente constante.

A razão para esse comportamento atípico não é clara, mas pode-se especular uma possibilidade, considerando a oxidação do corante principalmente em meio homogêneo e a decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  principalmente na superfície do material.

Os resultados obtidos indicam que a superfície dos materiais contém espécies  $\text{Fe}(\text{OH})_x^{n+}$  que tem um caráter fortemente hidrofílico podendo formar um filme superficial.

Após a reação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com  $\text{Fe}^{3+}$ , o radical formado  $\text{HOO}^\bullet$  pode ficar principalmente adsorvido/retido nessa camada de hidróxido de ferro. Com a proximidade do radical  $\text{HOO}^\bullet$  das espécies de ferro na camada superficial, a reação pode ter sequência levando à formação do  $\text{O}_2$  (**Figura 42**). Dessa maneira, o  $\text{O}_2$  formado na forma gasosa se libera da superfície.

**Figura 42** - Possibilidade de mecanismo de decomposição de peróxido envolvendo a superfície dos materiais modificados



Nesse mecanismo, os radicais formados ficam principalmente na superfície dos materiais e não difundem para a solução. Por esse caminho de reação e, considerando que a oxidação dos corantes acontece principalmente na fase aquosa, a modificação da superfície dos materiais pode levar a uma

variação na atividade de decomposição do peróxido sem alterar significativamente a atividade de oxidação do corante.

Essas reações radicalares, na presença de uma superfície bastante heterogênea, são extremamente complexas e o mecanismo apresentado acima é uma primeira especulação que necessita de experimentos adicionais para maior compreensão. Um outro aspecto importante dessas reações é a possibilidade da lixiviação do ferro da superfície para o meio aquoso, o que teria importante impacto tanto na decomposição do peróxido de hidrogênio, quanto na oxidação dos corantes. No entanto, essa perspectiva será investigada em trabalhos futuros.



## 5 CONCLUSÕES

---

Os resultados obtidos neste trabalho indicam que o tratamento realizado com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  modifica a superfície através da geração de espécies de  $\text{Fe}(\text{OH})_x^{n+}$ . Essas levam, então, a adsorção do corante-sonda IC.

Além disso, o tratamento com o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se mostra capaz de alterar a atividade dos materiais para a decomposição do peróxido de hidrogênio e também oxidação dos corantes.

Os valores de  $k$  obtidos indicaram um comportamento peculiar, onde a atividade para decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  variou, mas a atividade de oxidação dos corantes permaneceu aproximadamente constante. E, embora a explicação para esse comportamento não seja clara, discutiu-se esse resultado em termos de um mecanismo radicalar de decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ocorrendo principalmente na superfície dos materiais com pouca difusão para o meio aquoso.

O processo combinado de adsorção combinado com a oxidação se mostrou capaz de remover até 90% da coloração, o que é um resultado promissor.

Cabe ressaltar que os resultados são apenas iniciais e experimentos mais detalhados são necessários para comprovar a proposta de mecanismo sugerida.

O tratamento realizado com o PTSA mostrou uma pequena modificação superficial, provavelmente, devido à menor força ácida do mesmo.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [1] J. Dantas, Direito Humano à água, (2011) 11. [www.redesan.ufrgs.br](http://www.redesan.ufrgs.br).
- [2] R. Connor, O valor da água, United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, Perúgia, 2021.
- [3] A.C. Honorato, J.M. Machado, G. Celante, W.G.P. Borges, D.C. Dragunski, J. Caetano, Biosorption of methylene blue using agro-industrial residues, *Rev. Bras. Eng. Agric. e Ambient.* 19 (2015) 705–710. <https://doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v19n7p705-710>.
- [4] M.F. Chowdhury, S. Khandaker, F. Sarker, A. Islam, M.T. Rahman, M.R. Awual, Current treatment technologies and mechanisms for removal of indigo carmine dyes from wastewater: A review, *J. Mol. Liq.* 318 (2020) 20. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114061>.
- [5] O.R. Carmignano, S.S. Vieira, A.P.C. Teixeira, F.S. Lameiras, P.R.G. Brandão, R.M. Lago, Iron Ore Tailings: Characterization and Applications, *J. Braz. Chem. Soc.* 32 (2021) 1895–1911. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20210100>.
- [6] F.N. Atirah Affandi, F. Mohd Kusin, N. Aqilah Sulong, Z. Madzin, Hydrogeochemical assessment of mine-impacted water and sediment of iron ore mining, *Earth Environ. Sci.* 140 (2018) 1–7. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/140/1/012023>.
- [7] IBRAM Mineração do Brasil, Mineração em Números 1º semestre de 2021, (2021) 2.
- [8] J. Nery, Webinar apresenta números e tendências para o mercado da mineração no Brasil, IBRAM - Mineração Do Bras. (2021) 1. <https://ibram.org.br/noticia/webinar-apresenta-numeros-e-tendencias-para-o-mercado-de-mineracao-no-brasil/>.
- [9] G.M.C. Gonçalves, R.M.F. Lima, Proposal for an Environmentally Sustainable Beneficiation Route for the Amphibolitic Itabirite from the Quadrilátero Ferrífero - Brazil, *Multidiscip. Digit. Publ. Inst. - MDPI.* 10 (2020) 13.

- [10] G.S. Oliveira, A.A. Pereira, Efeitos da implantação e operação do complexo minerário do sistema Minas-Rio na qualidade das águas superficiais, *Holos Environ.* 19 (2019) 22–41.
- [11] C.M. Freitas, M.A. Silva, F.C. Menezes, O desastre na barragem de mineração da Samarco - Fratura exposta dos limites do Brasil na redução de risco de desastres, (2016) 25–30. <http://cienciaecultura.bvs.br/pdf/cic/v68n3/v68n3a10.pdf>.
- [12] B. Illpronti Laurino, C.T. de J.O. Preto, C. do P.F. Junior, Análise Acidente Em Brumadinho - Minas Gerais - Utilização De Rejeitos De Barragens Na Construção Civil, *Brazilian J. Nat. Sci.* V.3 N.1 (2020) 231–238.
- [13] M.T.D. Orlando, E.S. Galvão, A.S. Cavichini, C.V.G.T. Rangel, C.G.P. Orlando, C.F. Grilo, J. Soares, K.S.S. Oliveira, F. Sá, A.C. Junior, A.C. Bastos, V. da S. Quaresma, Tracing iron ore tailings in the marine environment: An investigation of the Fundão dam failure, *Chemosphere.* 257 (2020) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127184>.
- [14] R.M.F. Lima, F.D.P.V.F. Abreu, Characterization and concentration by selective flocculation/magnetic separation of iron ore slimes from a dam of Quadrilátero Ferrífero - Brazil, *J. Mater. Res. Technol.* 9 (2020) 2021–2027. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.12.034>.
- [15] M.D. Figueiredo, F.S. Lameiras, J.D. Ardisson, M.H. Araújo, A.P.C. Teixeira, Tailings from Fundão Tragedy: Physical–Chemical Properties of the Material That Remains by Candonga Dam, *Integr. Environ. Assess. Manag.* 16 (2019) 636–642.
- [16] V.A.A. de Freitas, S.M. Breder, F.P.C. Silvas, P. Radino Rouse, L.C.A. de Oliveira, Use of iron ore tailing from tailing dam as catalyst in a fenton-like process for methylene blue oxidation in continuous flow mode, *Chemosphere.* 219 (2019) 328–334. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.052>.
- [17] C.D. Prates, F.C. Ballotin, H. Limborço, J.D. Ardisson, R.M. Lago, A.P. de C. Teixeira, Heterogeneous acid catalyst based on sulfated iron ore tailings for oleic acid esterification, *Appl. Catal. A Gen.* 600 (2020) 117624.

- <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117624>.
- [18] R.C.F. Silva, J.D. Ardisson, A.A.C. Cotta, M.H. Araujo, A.P. de C. Teixeira, Use of iron mining tailings from dams for carbon nanotubes synthesis in fluidized bed for 17 $\alpha$ -ethinylestradiol removal, *Environ. Pollut.* 260 (2020) 9. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114099>.
- [19] Z. Wei, Y. Jia, S. Wang, Z. Li, Y. Li, X. Wang, Y. Gao, Utilization of iron ore tailing as an alternative mineral filler in asphalt mastic: High-temperature performance and environmental aspects, *J. Clean. Prod.* 335 (2021) 10. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.130318>.
- [20] M.A.M. Aguiar, K.C. Ferreira, A.Q.N. Silva, A.E.C. Peres, Utilização De Resíduos De Minério De Ferro Como Matéria Prima Para Fabricação De Argamassa, *Holos.* 2 (2016) 77. <https://doi.org/10.15628/holos.2016.3704>.
- [21] A.M.L. Silva, Estudo de produção e aplicação de cloreto férrico obtido de rejeito de mineração de ferro no tratamento de esgotos sanitários, *Dissertação ( Mestrado)*, 2019.
- [22] C. Lu, H. Yang, J. Wang, Q. Tan, L. Fu, Utilization of iron tailings to prepare high-surface area mesoporous silica materials, *Sci. Total Environ.* 736 (2020) 139483. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139483>.
- [23] R.R.S. da Silva-Matos, N.A.F. Machado, R.M. Costa, Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Óxido de Ferro, e Utilização do Processo Foto-Fenton Heterogêneo na Degradação do Corante Azul de Metileno, 2020. <https://doi.org/10.22533/at.ed.856202710>.
- [24] N.R.M. Sturt, J.C.S. Terra, D. Lara Sangiorgio, L.C.A. Oliveira, F.C.C. Moura, Performance of niobium catalysts in a one-pot system for selective methanol conversion to dimethoxymethane under mild conditions, *Fuel.* 262 (2020) 11. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116417>.
- [25] K.M. Nguyen, B.Q. Nguyen, H.T. Nguyen, H.T.H. Nguyen, Adsorption of arsenic and heavy metals from solutions by unmodified iron-ore sludge, *Multidiscip. Digit. Publ. Inst. - MDPI.* 9 (2019) 14. <https://doi.org/10.3390/app9040619>.

- [26] C. Costa, M. Cornacchia, M. Pagliero, B. Fabiano, M. Vocciante, A. Pietro Reverberi, Hydrogen sulfide adsorption by iron oxides and their polymer composites: A case-study application to biogas purification, *Multidiscip. Digit. Publ. Inst. - MDPI.* 13 (2020) 1–15. <https://doi.org/10.3390/ma13214725>.
- [27] X. Han, Y. Wang, N. Zhang, J. Meng, Y. Li, J. Liang, Facile synthesis of mesoporous silica derived from iron ore tailings for efficient adsorption of methylene blue, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 617 (2021) 12. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126391>.
- [28] J.M. Britto, M.D.C. Rangel, Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais, *Quim. Nova.* 31 (2008) 114–122. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000100023>.
- [29] F.C.C. Moura, Preparação e caracterização de catalisadores baseados em compósitos metal-óxidos para aplicações ambientais e tecnológicas, Tese (Doutorado), 2006.
- [30] G. Costa, F. Cangerana, Estudo Do Processo Oxidativo Avançado Como Uma Alternativa Tecnológica E Eficaz No Tratamento De, *Rev. Eletrônica Tecnol. e Cult.* 19 (2016) 63–84.
- [31] M. Zhang, H. Dong, L. Zhao, D. xi Wang, D. Meng, A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective, *Sci. Total Environ.* 670 (2019) 110–121. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.180>.
- [32] A.P.C. Teixeira, J.C. Tristão, M.H. Araujo, L.C.A. Oliveira, F.C.C. Moura, J.D. Ardisson, C.C. Amorim, R.M. Lago, Iron: A versatile element to produce materials for environmental applications, *J. Braz. Chem. Soc.* 23 (2012) 1579–1593. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532012005000039>.
- [33] R.C.C. Costa, F.C.C. Moura, J.D. Ardisson, J.D. Fabris, R.M. Lago, Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on Fe<sup>0</sup>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites prepared by controlled reduction of iron oxides, *Appl. Catal. B Environ.* 83 (2008) 131–139. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.01.039>.
- [34] J.M.M. Pires, J.C. de Lena, C.C. Machado, R.S. Pereira, Potencial poluidor

- de resíduo sólido da Samarco Mineração: estudo de caso da barragem de Germano, *Rev. Árvore*. 27 (2003) 393–397. <https://doi.org/10.1590/s0100-67622003000300017>.
- [35] C.P. da Silva, M.O. da G. Souza, S.T. Brandão, Síntese de óxidos de ferro a partir do tratamento térmico assistido por micro-ondas para emprego na degradação de corante, in: *Congresso Bras. Catálise*, São Paulo, 2019: p. 6.
- [36] P.L. Guzzo, Capítulo 31: Quartzo, in: *Rochas Mineraias Ind. Usos E Especificações*. 2a Edição, 2008: pp. 681–721.
- [37] R.M. Cornell, U. Schwertmann, *Introduction to the Iron Oxides*, 2003. <https://doi.org/10.1002/3527602097.ch1>.
- [38] S. Louati, S. Baklouti, B. Samet, Geopolymers Based on Phosphoric Acid and Illito-Kaolinitic Clay, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2016 (2016) 8. <https://doi.org/10.1155/2016/2359759>.
- [39] M.B. Morais, *Modificações do Rejeito da Samarco Rico em Ferro Para Uso Como Adsorventes*, Dissertação ( Mestrado), Universidade Federal de Viçosa, 2018.
- [40] F.G. de Mendonça, I.T. da Cunha, R.R. Soares, J.C. Tristão, R.M. Lago, Tuning the surface properties of biochar by thermal treatment, *Bioresour. Technol.* 246 (2017) 28–33. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.099>.
- [41] W. Yang, J. Wang, L. Jiao, Y. Song, C. Li, C. Hu, Easily recoverable and reusable p-toluenesulfonic acid for faster hydrolysis of waste polyethylene terephthalate, *Green Chem.* 24 (2022) 1362–1372.
- [42] W. Hadinugroho, S. Martodihardjo, A. Fudholi, S. Riyanto, Study of a catalyst of citric acid crosslinking on locust bean gum, *J. Chem. Technol. Metall.* 52 (2017) 1086–1091.
- [43] G.A. Puiatti, E.M. Elerate, J.P. Carvalho, V.A. Luciano, A.P.C. Teixeira, R.P. Lopes, A.T. Matos, Reuse of iron ore tailings as an efficient adsorbent to remove dyes from aqueous solution, *Environ. Technol.* (2021) 13.
- [44] A.A.R. ASSIS, *Estudo de Mycobacterium phlei (ATCC 11758) como*

- agente agregante para hematita e quartzo, Prevalencia Autismo, Diss. Mestr. (2007) 30.
- [45] A. Stefánsson, Iron (III) hydrolysis and solubility at 25 °C, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 6117–61123.
- [46] C. Acioli, M. Regina, I. De Química, R. De Janeiro, R. São, F. Xavier, R.D.J. Rj, D.V. Pérez, Avaliação da Potencialidade de processos pseudo-fenton para remediação de solos contaminados por diesel, *Quim. Nova.* 32 (2009) 2200–2202.
- [47] J. Wang, S. Wang, Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism, *Chem. Eng. J.* 401 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126158>.