

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Jade Boscaglia Vieira da Cunha

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FOTOCATALISADORES
HETEROGÊNEOS A PARTIR DE REJEITO DA MINERAÇÃO DE FERRO E
SUA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES**

Belo Horizonte
2018

UFMG/ICEx/DQ. 1287^a

D. 705^a

Jade Boscaglia Vieira da Cunha

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FOTOCATALISADORES
HETEROGÊNEOS A PARTIR DE REJEITO DA MINERAÇÃO DE FERRO E
SUA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES**

Dissertação apresentada ao
Departamento de Química do Instituto de
Ciências Exatas da Universidade Federal de
Minas Gerais, como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre em Química -
Química Inorgânica.

Belo Horizonte

2018

C961o
2018
D

Cunha, Jade Boscaglia Vieira da
Obtenção e caracterização de fotocatalisadores
heterogêneos a partir de rejeito da mineração de ferro
e sua aplicação de contaminantes emergentes
[manuscrito] /Jade Boscaglia Vieira da Cunha. 2018.
95 f. : il.

Orientadora: Ana Paula de Carvalho Teixeira.

Coorientadora: Flavia Cristina Camilo Moura.

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

1. Química Inorgânica -Teses 2. Resíduo de
mineração - Teses 3. Fotocatálise -Teses 4.Minérios de
ferro-Teses. I. Teixeira, Ana Paula de Carvalho
Orientadora II. Moura, Flavia Cristina Camilo
Coorientadora III. Título.

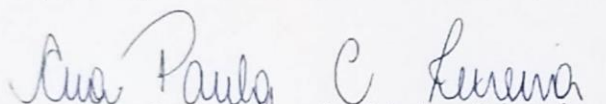
CDU 043

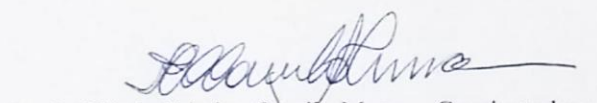


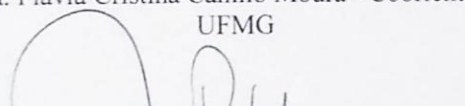
"Obtenção e Caracterização de Fotocatalisadores Heterogêneos a Partir de Rejeito da Mineração de Ferro e sua Aplicação na Remoção de Contaminantes Emergentes"

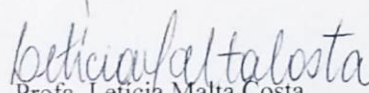
Jade Boscaglia Vieira da Cunha

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Ana Paula de Carvalho Teixeira - Orientadora
UFMG


Prof. Flávia Cristina Camilo Moura - Coorientadora
UFMG


Prof. Patrícia Alejandra Robles -Azocar
UFMG


Prof. Leticia Malta Costa
UFMG

Belo Horizonte, 18 de julho de 2018.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por ser fonte de toda força e fé.

Aos meus pais, Eliana e José Aloísio, por serem minha fortaleza, os amores da minha vida e por sempre terem apoiado todas as minhas decisões pessoais e profissionais.

À minha avó, Irenia, por ser um exemplo de pessoa e bondade pra mim e por sempre ter palavras sábias para me acalmar.

Ao meu irmão, Aloísio, por ser um grande incentivador da minha vida profissional e por muitas vezes acreditar mais em mim do que eu mesma.

Aos meus padrinhos, Ana e Rui e aos meus primos, Kelly, Rafael, Fábio e Raquel por constituírem essa família que tanto amo e me fazerem sentir tão amada e acolhida.

À minha orientadora, Ana Paula, por ser uma das pessoas mais humanas que conheço e por ter tanto tato e carinho com nossa profissão. Por me fazer ter fé e confiar no meu trabalho.

À minha coorientadora, Flávia, por ser muito solícita e ter me ajudado sempre com tudo que foi preciso.

À banca examinadora, Patrícia e Letícia, por enriquecerem meu trabalho.

Ao eixo, por serem as melhores amigas que eu poderia sonhar em ter. Por estarem comigo nos momentos bons e ruins há 10 anos.

À Isabela, Juliana e Nathália por estarem na minha vida a tanto tempo que nem posso chamar de amigas, são irmãs que a vida me deu.

Ao Pedro, por se fazer presente mesmo estando longe e fazer questão de me apoiar em tudo. Obrigada por ser o melhor amigo de todos!

Aos meus queridos, Tereza e Elias, por serem verdadeiros amigos que estiveram presentes sempre que precisei e que carrego no meu coração.

Às minhas meninas, Amanda e Larissa, que formam a minha família em BH e dividem mais que um apartamento comigo, são parte do meu coração.

Aos meus queridos do laboratório 277, Carol, Carla, Rayane, Rubens, Vivian e Tayline, por me aguentarem durante esses dois anos em momentos difíceis e cantorias de Sandy Junior.

Às meninas do laboratório 149, Amanda, Iza, Natália, Patrícia e Regiane por todas os risos, choros, descontração e principalmente por terem me feito sentir tão bem acolhida.

Em especial à Regiane, por além de ter se tornado uma grande amiga, ter me ajudado muito durante esse trabalho.

Ao Matheus, por sempre acreditar na minha capacidade profissional.

Ao Jean, Marcelo e Mirra por terem me ajudado fazendo análises que enriqueceram esse trabalho.

Ao Grutam de forma geral, pelo auxílio de todos e toda a estrutura que me propiciou concluir esse trabalho.

Ao seu Luíz, por ser simpatia e educação em pessoa no departamento de química.

Ao centro de microscopia pelas imagens.

Ao Programa de pós-graduação em química da UFMG.

RESUMO

Os rejeitos de mineração e os contaminantes emergentes, tais como hormônio e corantes caracterizam dois graves problemas ambientais que vêm sendo estudados extensivamente nos últimos anos. Neste trabalho, o rejeito da mineração de ferro (RS) foi utilizado como precursor para síntese de catalisadores heterogêneos pela redução sob diferentes temperaturas (RS460, RS560, RS660, RS760 e RS860) que posteriormente foram aplicados em processos oxidativos avançados (Fenton, foto-Fenton e fotocátalise) para degradação do hormônio 17 α -etinilestradiol e do corante Ponceau S. Para averiguar as fases de ferro presentes, todos os materiais produzidos e o rejeito original foram caracterizados por redução termoprogramada (RTP), espectroscopia Mössbauer, difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise termogravimétrica (TG). Pelos espectros Mössbauer e difratogramas de raios X foi possível identificar as fases goethita e hematita para RS, para a amostra reduzida em temperaturas baixas, RS460, foi observada a presença de hematita e magnetita e para todos os demais foram identificadas fases de magnetita e Fe^{2+} . Ao utilizar esses materiais como catalisadores na remoção dos contaminantes 17 α -etinilestradiol e Ponceau S foi possível verificar a importância das fases de Fe^{2+} para os processos estudados, pois os materiais reduzidos termicamente se mostraram mais eficazes em relação ao rejeito sem tratamento prévio. Dentre os catalisadores testados, o RS860 apresentou a melhor atividade catalítica em todos os três processos estudados. Para cada processo e poluente estudado foram avaliadas a influência do pH, do tempo de reação e a capacidade catalítica após vários ciclos de reação. Em geral, para os dois analitos, as reações realizadas em pH 3,0 levaram aos melhores resultados e os melhores catalisadores foram RS660 e RS860, com porcentagens de remoção acima de 90,0%.

Palavras chave: Rejeito de mineração, contaminantes emergentes, Fenton, foto-Fenton e fotocátalise.

ABSTRACT

Mining tailings and emerging contaminants such as hormones and dyes characterize two serious environmental problems that have been extensively studied lately. In this work, the waste from iron mining (RS) was used as a precursor for the synthesis of heterogeneous catalysts by the reduction at different temperatures (RS460, RS560, RS660, RS760 e RS860) that were later applied in advanced oxidative processes (Fenton, photo Fenton and photocatalysis) for the degradation of the hormone 17 α -ethynilestradiol and the Ponceau S dye. To investigate the iron phases present, all materials produced and the iron tailing were characterized by temperature programmed reduction (TPR), Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and thermogravimetric analysis (TG). Analyzing the Mössbauer spectra and X-ray diffractograms it was possible to identify goethite and hematite for RS, and hematite and magnetite was identified in the sample treated at low temperature, RS460. For all other reduced materials we noticed phases of magnetite and Fe^{2+} . When using these materials as catalysts in the removal of the contaminants 17 α -ethynylestradiol and Ponceau S it was possible to verify the importance of the phases of Fe^{2+} for the studied processes, since the thermally reduced materials showed to be more effective in relation to the tailings without previous treatment. Among the catalysts tested, RS860 presented the best catalytic activity in all three processes. For each process and pollutant studied, the influence of pH, time of reaction and catalytic capacity were evaluated after several reaction cycles. In general, for the two analytes, the reactions performed at pH 3,0 led to the best results and the best catalysts were RS660 and RS860 with removal percentages above 90,0%.

Key words: Iron tailings, emerging contaminants, Fenton, photo Fenton and photocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Vista aérea da região da usina de Candongas (MG). Foto: G1..... | 1 |
| Figura 2. Gráfico da produção bruta de minério de ferro no Brasil no período de 2000 a 2016. (Adaptado de USGS)..... | 4 |
| Figura 3. Estrutura da goethita | 6 |
| Figura 4. Estrutura da hematita | 6 |
| Figura 5. Estrutura da magnetita | 7 |
| Figura 6. Estrutura molecular do 17 α -etinilestradiol. Fonte: SIGMA-ALDRICH. | 9 |
| Figura 7. Estrutura molecular do Ponceau S. Fonte: SIGMA-ALDRICH. | 10 |
| Figura 8. Esquema de reações Fenton utilizando catalisadores de ferro: (1) Mecanismo heterogêneo induzido por espécies presentes na superfície do catalisador. (2) Mecanismo homogêneo induzido pela lixiviação de ferro do catalisador | 17 |
| Figura 9. Esquema simplificado da fotoativação de um semicondutor | 19 |
| Figura 10. Esquema do sistema utilizado para verificação da decomposição de H ₂ O ₂ | 24 |
| Figura 11. Espectro Mössbauer obtido a 298K para o material RS..... | 27 |
| Figura 12. Curva de RTP para o rejeito..... | 28 |
| Figura 13. Espectros Mössbauer obtidos a 298K para os materiais RS, RS460, RS560, RS660, RS760 e RS860..... | 30 |
| Figura 14. Áreas relativas, em porcentagem, das fases de ferro, obtidas por espectroscopia Mössbauer para os materiais RS, RS460, RS560, RS660, RS760 e RS860. | 31 |
| Figura 15. Difractogramas de raios-X dos materiais RS, RS460, RS560, RS660, RS760 e RS860. | 32 |
| Figura 16. Perfis de RTP para os materiais tratados termicamente. | 35 |
| Figura 17. Imagens de microscopia eletrônica de varredura para RS..... | 36 |
| Figura 18. Imagens de microscopia eletrônica de varredura para RS460, RS560, RS660, RS760 e RS860..... | 37 |
| Figura 19. Imagens de MEV e respectivos mapas químicos de distribuição de ferro (vermelho) e silício (verde) nos materiais RS e RS860..... | 38 |
| Figura 20. Curvas TG e DTG, obtidas em atmosfera de ar, para RS. | 39 |

| | |
|--|----|
| Figura 21. Curvas TG obtidas em atmosfera de ar, dos materiais reduzidos termicamente..... | 39 |
| Figura 22. Decomposição de peróxido de hidrogênio para os materiais RS, RS460, RS560, RS660, RS760 e RS860..... | 42 |
| Figura 23. Efeito do pH no processo Fenton de remoção do 17 α -etinilestradiol para todos os catalisadores..... | 45 |
| Figura 24. Porcentagem de remoção versus tempo no processo Fenton para o 17 α -etinilestradiol na presença dos catalisadores RS, RS660 e RS860 (50,0 mg L ⁻¹ do hormônio, 0,25 mol L ⁻¹ de H ₂ O ₂ e pH 3)..... | 46 |
| Figura 25. Efeito do pH no processo foto Fenton de remoção do 17 α -etinilestradiol para todos os catalisadores..... | 47 |
| Figura 26. Porcentagem de remoção versus tempo no processo foto Fenton para o 17 α -etinilestradiol na presença dos catalisadores RS, RS660 e RS860 (50,0 mg L ⁻¹ do hormônio, 0,25 mol L ⁻¹ de H ₂ O ₂ , luz UVC e pH 3)..... | 49 |
| Figura 27. Efeito do pH no processo de fotocatalise de remoção do 17 α -etinilestradiol para todos os catalisadores..... | 50 |
| Figura 28. Porcentagem de remoção versus tempo no processo foto Fenton para o 17 α -etinilestradiol na presença dos catalisadores RS, RS660 e RS860 (50,0 mg L ⁻¹ do hormônio, 6 horas de reação, luz UVC e pH 3)..... | 51 |
| Figura 29. Avaliação da capacidade catálitica do material RS860 em três ciclos reacionais para os processos Fenton, foto Fenton e fotocatalise do 17 α -etinilestradiol. | 53 |
| Figura 30. Espectros das soluções de corante após o processo Fenton (a) do corante Ponceau S (20,0 mg L ⁻¹ do corante, 6 horas de reação, 0,25 mol L ⁻¹ de H ₂ O ₂ e pH 3). | 55 |
| Figura 31. Espectros das soluções de corante após o processo foto-Fenton (b) do corante Ponceau S (20,0 mg L ⁻¹ do corante, 6 horas de reação, 0,25 mol L ⁻¹ de H ₂ O ₂ , luz UVC e pH 3). | 56 |
| Figura 32. Efeito do pH no processo Fenton de descoloração do Ponceau S para todos os catalisadores..... | 57 |
| Figura 33. Efeito do pH no processo foto Fenton de descoloração do Ponceau S para todos os catalisadores. | 58 |

| | |
|---|----|
| Figura 34. Porcentagem de remoção de cor versus tempo no processo Fenton para o Ponceau S na presença dos catalisadores RS, RS660 e RS860 (20 mg L ⁻¹ do corante, 0,25 mol L ⁻¹ de H ₂ O ₂ e pH 3)..... | 60 |
| Figura 35. Porcentagem de remoção de cor versus tempo no processo foto Fenton para o Ponceau S na presença dos catalisadores RS, RS660 e RS860 (20 mg L ⁻¹ do corante, 0,25 mol L ⁻¹ de H ₂ O ₂ , luz UVC e pH 3)..... | 62 |
| Figura 36. Efeito do pH na fotocatalise para degradação do Ponceau S para todos os catalisadores..... | 64 |
| Figura 37. Porcentagem de remoção de cor versus tempo no processo de fotocatalise de degradação do Ponceau S para os catalisadores RS, RS660 e RS860 (20,0 mg L ⁻¹ do corante, luz UVC e pH 3). | 65 |
| Figura 38. Avaliação da capacidade catáltica do catalisador RS860 em três ciclos reacionais para os processos Fenton, foto Fenton e fotocatalise do Ponceau S..... | 66 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Potencial redox de alguns agentes oxidantes fortes..... | 12 |
| Tabela 2. Principais sistemas de POA..... | 13 |
| Tabela 3. Lista de reagentes e soluções com as respectivas marcas e teores /concentrações..... | 21 |
| Tabela 4. Valores de bandgap para os materiais, RS, RS460, RS560, RS660, RS760 e RS860. | 40 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DEs – Disruptores Endócrino

DRX – Difração de raios X

EE2 - 17 α -etinilestradiol

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NBR – Norma Brasileira

POAs – Processos Oxidativos Avançados

PS – Ponceau S

TPR – Redução Termoprogramada

US – Ultrassom

USGS – United States Geological Survey

UV – Ultravioleta

SUMÁRIO

| | | |
|--------|---|----|
| 1 | Introdução | 1 |
| 1.2. | Objetivos | 2 |
| 1.2.1. | Objetivo geral..... | 2 |
| 1.2.2. | Objetivos específicos | 2 |
| 2 | Revisão Bibliográfica..... | 3 |
| 2.1. | Minério de Ferro..... | 3 |
| 2.1.1. | Mineração no Brasil | 3 |
| 2.2. | Óxidos de Ferro do Rejeito de Mineração..... | 5 |
| 2.2.1. | Goethita | 5 |
| 2.2.2. | Hematita | 6 |
| 2.2.3. | Magnetita | 7 |
| 2.3. | Contaminantes ambientais..... | 8 |
| 2.3.1. | Hormônio 17 α -etinilestradiol | 8 |
| 2.3.2. | Corante Ponceau S..... | 10 |
| 2.4. | Processos Oxidativos Avançados..... | 11 |
| 2.4.1. | Fenton e foto-Fenton homogêneos..... | 13 |
| 2.4.2. | Fenton e foto-Fenton heterogêneos..... | 16 |
| 2.4.3. | Fotocatálise Heterogênea..... | 18 |
| 3 | Metodologia..... | 21 |
| 3.1. | Reagentes e Soluções | 21 |
| 3.2. | Síntese dos Materiais..... | 21 |
| 3.3. | Caracterização dos materiais..... | 22 |
| 3.3.1. | Redução em temperatura programada (RTP) | 22 |
| 3.3.2. | Difração de raios X (DRX) | 22 |
| 3.3.3. | Espectroscopia Mössbauer..... | 22 |
| 3.3.4. | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 22 |
| 3.3.5. | Análise Térmica (TG)..... | 23 |
| 3.3.6. | Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível por Reflectância Difusa..... | 23 |
| 3.4. | Curva Analítica 17 α -etinilestradiol..... | 23 |
| 3.5. | Curva Analítica Ponceau S | 24 |
| 3.6. | Decomposição de peróxido de hidrogênio | 24 |

| | |
|--|----|
| 3.7. Aplicação dos catalisadores na degradação do corante Ponceau S e do hormônio 17 α -etinilestradiol | 25 |
| 3.7.1. Fenton..... | 25 |
| 3.7.2. Foto-Fenton | 25 |
| 3.7.3. Fotocatálise | 26 |
| 3.8. Cromatografia Líquida de Alta Performance | 26 |
| 4 Resultados e Discussão | 27 |
| 4.1. Caracterização dos materiais..... | 27 |
| 4.1.1. Espectroscopia Mössbauer do rejeito | 27 |
| 4.1.2. Redução em temperatura programada do rejeito | 28 |
| 4.1.3. Espectroscopia Mössbauer..... | 29 |
| 4.1.4. Difração de raios X (DRX) | 31 |
| 4.1.5. Redução em temperatura programada dos materiais reduzidos termicamente | 34 |
| 4.1.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 36 |
| 4.1.7. Análise Térmica (TG)..... | 38 |
| 4.1.6. Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível por Reflectância Difusa..... | 40 |
| 4.2. Decomposição de peróxido de hidrogênio | 41 |
| 4.3. Aplicação dos catalisadores na degradação do hormônio 17 α -etinilestradiol e do corante Ponceau S..... | 43 |
| 4.2.1. Remoção do hormônio 17 α -etinilestradiol..... | 44 |
| 4.2.2. Corante Ponceau S..... | 54 |
| 5 Conclusão | 69 |
| 6 Referências | 71 |

1 Introdução

Em novembro de 2015 ocorreu um dos maiores desastres ambientais do Brasil. O rompimento da barragem de Fundão (Figura 1), propriedade da Samarco, localizada no município de Mariana (MG) espalhou mais de 50 milhões de metros cúbicos de uma lama contendo rejeitos de mineração ao longo do rio Doce chegando a atingir o mar no Espírito Santo, ocasionando danos para população e meio ambiente.¹



Figura 1. Vista aérea da região da usina de Candongas (MG). *Foto: G1.*²

Desde então, a busca para tentar minimizar os impactos, ainda desconhecidos, deste rejeito em longo prazo vem se intensificando. Análises preliminares mostraram que este rejeito é rico em óxidos de ferro.¹ Portanto, além de buscar formas de retirar este material do meio ambiente, uma alternativa é procurar aplicações para este rejeito.

Os óxidos de ferro são capazes de atuar como catalisadores heterogêneos em diversas reações.³ Neste trabalho, o rejeito da mineração de ferro foi utilizado como precursor para síntese de catalisadores heterogêneos à base de ferro que posteriormente foram aplicados em processos oxidativos avançados. Para averiguar as fases de ferro presentes, todos os materiais produzidos bem como o rejeito foram caracterizados por diversas técnicas.

Outro problema crescente na atualidade é a grande quantidade de contaminantes emergentes que estão presentes em águas residuais. Dentre estes se destacam os hormônios e corantes, que pelos métodos convencionais usados atualmente não conseguem ser totalmente removidos do meio ambiente.^{4,5}

É neste âmbito que o rejeito rico em ferro, atuando como catalisador em POAs se torna importante. O foco deste trabalho é desenvolver materiais derivados do rejeito que sejam capazes de acelerar a degradação dos contaminantes emergentes, preferencialmente com a formação de espécies não tóxicas, que não apresentem riscos ao meio ambiente.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo geral

Avaliar a atividade de um rejeito de mineração de ferro sem tratamento e tratado termicamente como catalisador nas reações Fenton, foto-Fenton e de fotocatalise para degradação de contaminantes industriais.

1.2.2. Objetivos específicos

- Modificar o rejeito oriundo da mineração através de tratamento térmico sob atmosfera redutora em diferentes temperaturas.
- Caracterizar o rejeito e os materiais produzidos por difração de raios X (DRX), espectroscopia Mössbauer, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TG) e espectroscopia na região do ultravioleta e visível por reflectância difusa.
- Investigar a influência da temperatura de redução na obtenção de fases de ferro ativas para formação de catalisadores ativos.
- Utilização do rejeito e dos materiais sintetizados para a degradação do hormônio 17 α -etinilestradiol e do corante ponceau S em reações de fotocatalise, Fenton e foto-Fenton.

2 Revisão Bibliográfica

2.1. Minério de Ferro

O ferro é o quarto elemento e o metal de transição mais abundante da crosta terrestre e pode ser encontrado na natureza em dois estados de valência diferentes: Fe^{2+} (íons ferrosos) e Fe^{3+} (íons férricos). O termo minério é descrito como um agregado de minerais metálicos e/ou não metálicos que possuem alto valor econômico. Diversos minerais possuem o ferro como componente principal, e alguns dos que estão presentes no minério de ferro são: a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magnetita (Fe_3O_4), goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$). Esses minerais se distinguem entre si não apenas quanto ao estado de oxidação do ferro, mas também em sua composição e estrutura cristalina.⁶⁻⁸

2.1.1. Mineração no Brasil

A mineração é considerada um processo industrial primário, ou seja, os bens produzidos são provenientes da crosta terrestre. Possui grande importância para produção de bens utilizados no cotidiano, desde utensílios domésticos, como talheres e panelas, até televisões, celulares e carros possuem componentes derivados da mineração.⁶

Segundo o Serviço Geológico dos Estados Unidos (USGS), em 2017 os três maiores produtores de minério de ferro do mundo foram Austrália (880 milhões t), Brasil (440 milhões t) e China (340 milhões t).⁹ Entretanto, a vantagem do Brasil em relação aos outros dois países é a porcentagem de ferro presente em seu minério de ferro, o que agrega maior valor de mercado à esse produto. O minério de ferro brasileiro possui um teor de ferro de 52%, enquanto o australiano possui 44% e o chinês 31%. No Brasil, as maiores empresas produtoras de minério de ferro são Vale S.A (84,52%), Samarco (6,29%), Companhia Siderúrgica Nacional (5,45%), MMX Mineração e Metálicos S.A (2,03%) e Usiminas (1,70%), se concentrando nos estados de Minas Gerais (67%) e Pará (29,3%).¹⁰

A produção bruta de minério de ferro no Brasil durante 16 anos está apresentada na Figura 2, onde é possível perceber um crescimento entre 2000

a 2008, com uma pequena queda em 2009, devido à crise da bolsa de valores dos Estados Unidos ocorrida em 2008. Em seguida, a partir de 2010 houve uma recuperação da produção e estabilização do mercado até 2016.^{9,11,12}

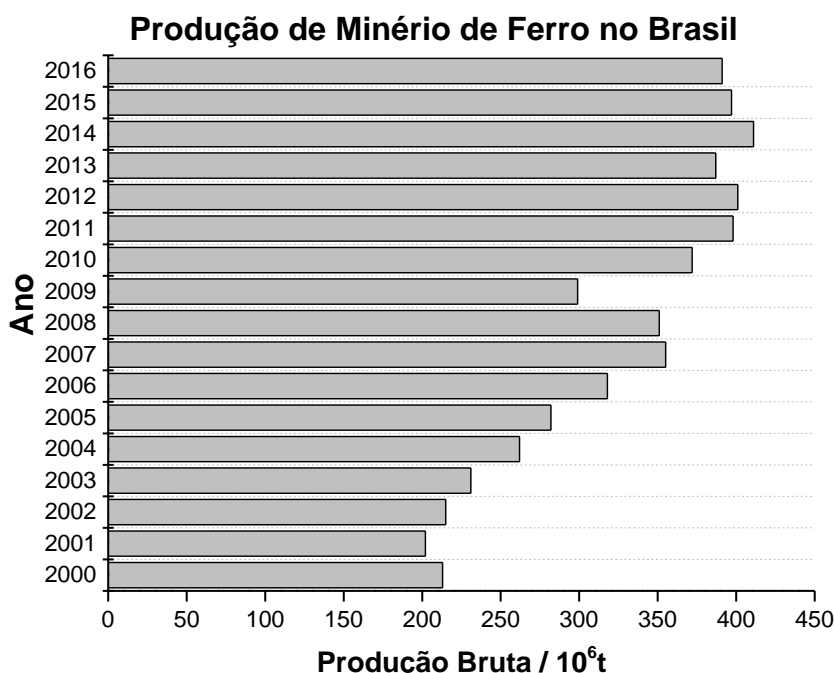


Figura 2. Gráfico da produção bruta de minério de ferro no Brasil no período de 2000 a 2016. (Adaptado de USGS)^{9,12}

Os dados apresentados na Figura 2 mostram a relevância econômica da mineração para o Brasil. Porém, o aumento da produção do minério está diretamente relacionado a uma maior geração na quantidade de rejeito é produzido. Em uma indústria de mineração, as barragens são responsáveis pela retenção do rejeito produzido, evitando assim, a contaminação do meio ambiente ao redor.^{1,6}

No Brasil, a construção dessas barragens deve seguir a norma técnica NBR 13028, emitida pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Os principais desafios que podem afetar a estabilidade de uma barragem são: inundação do reservatório de rejeito causando transbordamento da barragem, alto nível de água subterrânea dentro da barragem e erosão causada pelo encanamento.⁶

Em 5 de novembro de 2015, a barragem de Fundão (propriedade da Samarco), localizada na unidade industrial de Germano, no Município de Mariana se rompeu, levando uma grande quantidade de lama e rejeitos de

mineração para toda a bacia do rio Doce, provocando destruição do subdistrito de Bento Rodrigues com danos à vida humana e animal, além dos graves danos ambientais causados ao longo do Rio Doce.¹

De acordo com o Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), a barragem possuía 60 milhões de metros cúbicos de rejeitos de minério, provenientes da exploração das minas na região, que percorreram 600 quilômetros pelo leito do Rio Doce, até chegar ao litoral capixaba¹. As tentativas de tratamento deste rejeito *in loco* não se mostraram suficientes para solucionar o problema e, portanto, é importante estudar possibilidades de aplicação deste material^{1,2}. Por ser majoritariamente composto por óxidos de ferro, algumas aplicações alternativas já vem sendo estudadas para materiais similares à este rejeito, como o uso para a fabricação de cerâmicas¹³, tijolos¹⁴, concretos¹⁵, em processo de adsorção de fosfatos¹⁶, fluoretos¹⁷ e outros contaminantes¹⁸ e como catalisador em processos oxidativos avançados.

2.2. Óxidos de Ferro do Rejeito de Mineração

As principais fases de ferro presentes em rejeitos de mineração desse metal são hematita, goethita e magnetita. Além disso, também são encontrados sílica e outros óxidos em quantidades menores, como por exemplo o óxido de alumínio.¹¹

2.2.1. Goethita

O mineral goethita (α -FeOOH) é antiferromagnético e possui estrutura ortorrômbica com cada íon Fe^{3+} coordenado a três íons OH^- e três íons O^{2-} formando assim octaedros (Figura 3). Apesar de ser muito estável a temperatura ambiente, acima de 200°C sofre desidroxilação se convertendo em hematita, Fe_2O_3 .¹⁹

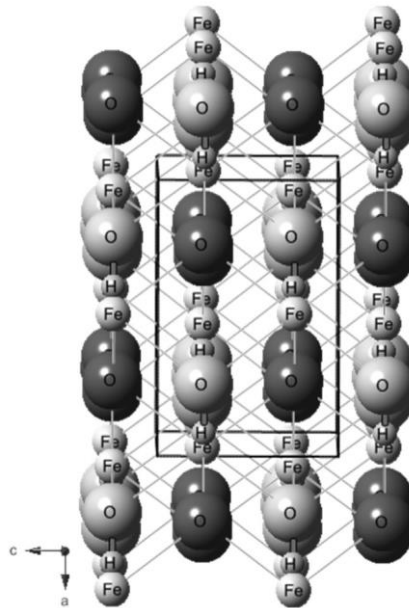


Figura 3. Estrutura da goethita.¹⁹

Mesmo sendo um óxido de Fe^{3+} , a goethita possui uma estrutura menos compacta em relação às outras fases de ferro como a hematita e magnetita, o que facilita a substituição isomórfica em sua estrutura, aumentando assim sua capacidade catalítica.¹⁹

2.2.2. Hematita

A estrutura da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é constituída por um empacotamento hexagonal e cúbico (octaedros de ferro) como exemplificado pela Figura 4. Possui alta estabilidade e propriedades semicondutoras.¹⁹

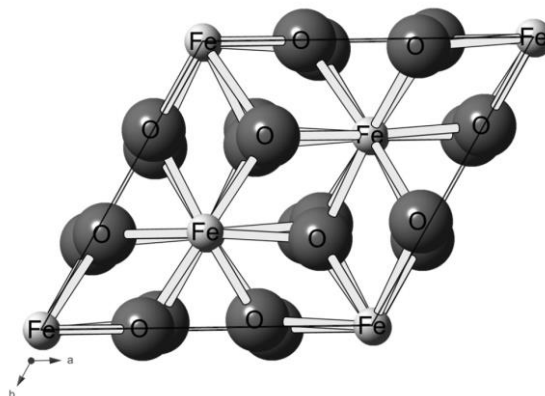


Figura 4. Estrutura da hematita.¹⁹

2.2.3. Magnetita

A magnetita, Fe_3O_4 , pode ser representada por uma mistura dos óxidos FeO e Fe_2O_3 e apresenta em sua estrutura átomos de ferro em dois estados de oxidação: Fe^{2+} e Fe^{3+} . É um mineral ferrimagnético com estrutura do tipo espinélio invertido, com íons O^{2-} se coordenando tanto a íons Fe^{2+} como Fe^{3+} nos sítios octaédricos e nos sítios tetraédricos coordenados apenas a íons Fe^{3+} (Figura 5). Como os íons Fe^{3+} estão presentes nos sítios octaédricos e tetraédricos o momento magnético resultante desses íons é zero e portanto são os íons Fe^{2+} , presentes nos interstícios octaédricos, os responsáveis pelo comportamento magnético desse mineral.^{19,20}

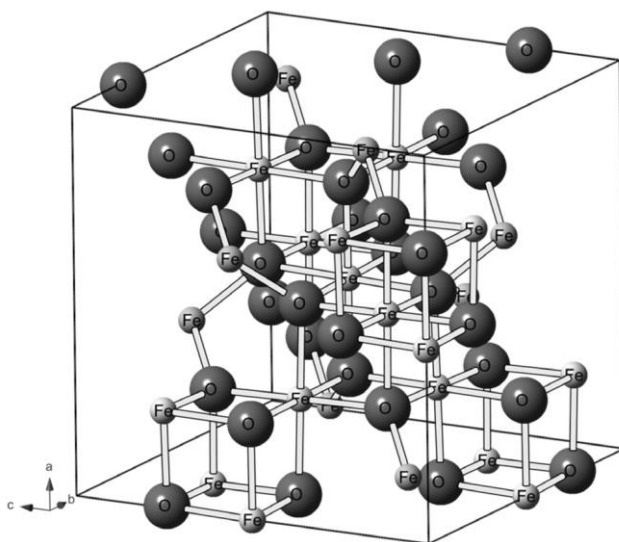


Figura 5. Estrutura da magnetita¹⁹.

A configuração de espinélio invertido contendo íons Fe^{2+} nos sítios octaédricos permite que esse mineral atue como doador de elétrons para iniciar reações de oxidação-redução, como por exemplo nas reações Fenton. Além disso, as espécies de ferro podem ser substituídas por outros metais de transição com o objetivo de aumentar sua capacidade catalítica.^{19,20}

2.3. Contaminantes ambientais

Um outro problema ambiental que vem sendo evidenciado nos últimos anos são os contaminantes emergentes. Esses contaminantes possuem alta estabilidade química e conseqüentemente dificuldade de serem completamente mineralizados por tratamentos biológicos convencionais. Sendo assim, é preciso o desenvolvimento de outros sistemas mais eficazes do que os processos convencionais, tais como os processos oxidativos avançados (POAs).²¹ Dois exemplos de poluentes ambientais largamente estudados nas últimas décadas são os disruptores endócrinos, principalmente hormônios, e os corantes de diversas indústrias.

2.3.1. *Hormônio 17 α -etinilestradiol*

Disruptores endócrinos (DE) são compostos que causam alterações no sistema endócrino humano, podendo ser substâncias orgânicas ou inorgânicas. Muitos destes compostos não são facilmente biodegradáveis e com isso acabam permanecendo no solo e em sedimento de rios. Com o passar do tempo, acabam sendo transportados em longas distâncias de sua origem, além disso, podem permanecer nos solos e sedimentos, se acumulando ao longo da cadeia trófica, representando um sério risco à saúde dos humanos.^{22,23}

Esses disruptores geralmente são encontrados em solo contaminado de depósitos de lixo, lençóis freáticos e mananciais de água para abastecimento público, podendo estar presentes em áreas urbanas ou rurais, além de serem encontrados como resíduos ou subprodutos gerados por diversos tipos de indústrias. Além disso, também podem ser gerados pela queima de resíduos hospitalares e industriais em incineradores, como é o caso das dibenzo-p-dioxinas policloradas e dos dibenzofuranos policlorados.^{24,25}

Os DE são divididos em quatro categorias: estrogênios naturais, estrogênios sintéticos, fito-estrogênios e produtos químicos industriais (i.e., pesticidas, compostos organoclorados e organohalogênios, alquil fenóis e metais tóxicos). Esses compostos possuem a capacidade de interagir com o sistema endócrino dos organismos, causando uma variedade de doenças de desenvolvimento e reprodução, assim como efeitos de feminização.

Atualmente, os DE conseguem ser apenas parcialmente removidos nas estações convencionais de tratamento de água, comumente por uma combinação de processos de biodegradação e sorção em flocos microbianos. Apesar disso a contribuição de cada parte do processo na remoção dos DE não é completamente compreendida.²⁶

Com o aumento da preocupação em relação à poluição de ambientes aquáticos por DEs, o estudo da remoção destes compostos cresceu significativamente nos últimos anos. A Figura 6 representa a estrutura molecular do 17 α -etinilestradiol (EE) que é um disruptor endócrino da categoria de estrogênios sintéticos.²⁷ O EE é um componente ativo da maioria dos contraceptivos desde a década de 1970 e também usado para reposição hormonal.^{27,28} Esse composto apresenta uma alta potência estrogênica, podendo inclusive induzir a feminização de peixes machos alterando assim o potencial de reprodução da população de peixes²⁹. Por ser uma substância sintética, o EE é mais estável em meio aquoso do que estrogênios naturais, o que o torna resistente à biodegradação e por isso é considerado um poluente persistente.^{27,30}

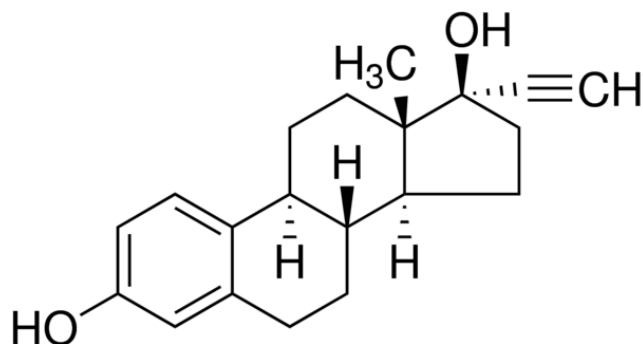


Figura 6. Estrutura molecular do 17 α -etinilestradiol. Fonte: *SIGMA-ALDRICH*.

Muitos estudos apontam para a ocorrência do EE2 em efluentes de estações de tratamento de água ao redor do mundo (em concentrações na ordem de ng L⁻¹). Além disso, cada vez mais estudos vêm detectando a presença do EE em águas superficiais e potável, aumentando assim a preocupação com a saúde pública.³¹

Com o objetivo de encontrar métodos que promovam a degradação total do EE, muitos estudos estão sendo feitos com processos alternativos, como por exemplo os processos oxidativos avançados.

2.3.2. Corante Ponceau S

Compostos azo são aqueles que possuem em sua estrutura a ligação N=N. Muitos dos corantes comumente utilizados nas indústrias têxtil, alimentícia, farmacêutica e cosmética do mundo inteiro são compostos azo.³²

Os corantes são considerados contaminantes ambientais por serem de difícil degradação. Isso ocorre devido ao caráter retirador de elétrons do grupo azo que estabiliza compostos aromáticos evitando a conversão por oxigenases, que são enzimas capazes de promover a oxidação de compostos orgânicos a partir da transferência de átomo de oxigênio do O₂ molecular para essas moléculas.³²

O Ponceau S (PS), de nome oficial ácido (3-hidroxi-4-[4-sulfofenilazo]fenilazo) -2,7-naftalenodissulfônico, também conhecido como vermelho ácido 112 (Figura 7) é um corante aniônico diazo sulfonado comercializado na forma de sal de sódio e possui coloração vermelha. O PS é utilizado na indústria têxtil e na coloração de couro e papel³². Além disso, também é usado para determinação de proteínas em membranas de nitrocelulose ou de fluoreto de polivinilideno.^{33,34}

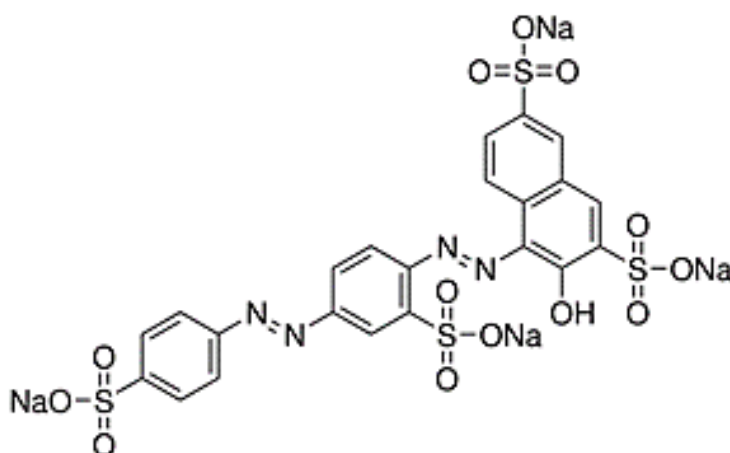


Figura 7. Estrutura molecular do Ponceau S. *Fonte: SIGMA-ALDRICH.*

Por se tratar de compostos persistentes na natureza, a busca pela remoção dos corantes azo de efluentes ambientais é constante e diversos métodos vêm sendo reportados na literatura, como por exemplo a oxidação química e eletroquímica, ativação biológica, coagulação e adsorção em matrizes orgânicas e inorgânicas.^{32,33,34}

Nesse âmbito, os processos oxidativos avançados aparecem como alternativa para os métodos convencionais citados anteriormente. Os POAs vêm se mostrando mais eficientes na degradação e mineralização de poluentes orgânicos devido a produção de espécies altamente oxidantes durante o processo.³²

2.4. Processos Oxidativos Avançados

Muitas pesquisas nos últimos anos estão utilizando os processos oxidativos avançados (POAs) como alternativa para os processos convencionais de degradação de contaminantes persistentes além de possuírem a vantagem de geralmente ocorrerem a temperatura e pressão ambientes.²¹

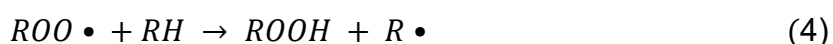
Os POAs são baseados em processos físico-químicos nos quais os agentes oxidantes utilizados são capazes de produzir radicais livres e com isso promover alterações significativas na estrutura química dos poluentes.^{35,36}

O conceito dos POAs foi primeiramente introduzido por Glaze e colaboradores (1987)³⁷, que os definiram como processos em que há produção de espécies transitórias com alto poder oxidante em quantidade suficiente para afetar o tratamento de água^{37,38}. Uma das espécies reativas mais importantes nos POAs é o radical hidroxila devido ao seu alto potencial redox (2,80 V) sendo menor apenas do que o do flúor (3,03 V)³⁶. O radical hidroxila geralmente é produzido em reações que contenham oxidantes fortes como peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ozônio (O_3) e ainda podem ser obtidos por semicondutores como o óxido de titânio (TiO_2) e o óxido de zinco (ZnO) e ainda através da radiação ultravioleta.³⁹ A Tabela 1 mostra algumas das principais espécies oxidantes e seus respectivos potenciais de oxidação.

Tabela 1. Potencial redox de alguns agentes oxidantes fortes.³⁶

| Espécie | Potencial Redox (V) |
|---|---------------------|
| Flúor (F) | 3,03 |
| Radical Hidroxila (\bullet OH) | 2,80 |
| Oxigênio Atômico (O) | 2,42 |
| Ozônio (O ₃) | 2,07 |
| Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂) | 1,78 |
| Permanganato(MnO ₄ ⁻) | 1,68 |

O principal interesse acerca desses processos é a eficácia que possuem para transformar poluentes orgânicos em dióxido de carbono (CO₂), água e ânions inorgânicos. Os compostos orgânicos podem estar em fase aquosa, gasosa ou adsorvidos em uma matriz sólida que a transformação ocorrerá com resultado satisfatório. Os radicais hidroxila podem atacar moléculas orgânicas de duas maneiras: pela abstração de um átomo de hidrogênio ou pela adição às duplas ligações. As equações de (1) a (4) demonstram o mecanismo mais aceito de degradação de um composto orgânico genérico (R) pelo radical hidroxila.^{36,40}



Há uma grande variedade de métodos disponíveis para produção de radicais livres hidroxila (\bullet OH). Eles podem ser classificados como processos fotoquímicos (absorvem luz ultravioleta e/ou luz visível) e não fotoquímicos (não ocorre absorção da luz ultravioleta). Além disso, os processos podem ser heterogêneos (quando há presença de catalisadores sólidos) ou homogêneos (uso de catalisadores solúveis no meio reacional).^{39,41} Alguns dos principais sistemas POAs estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Principais sistemas POAs.⁴²

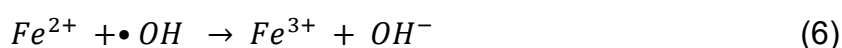
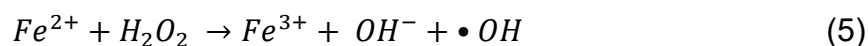
| | |
|------------------------------|---|
| Sistemas Homogêneos | Com Irradiação |
| | O ₃ /UV H ₂ O ₂ /UV Feixe de elétrons US H ₂ O ₂ /US UV/US |
| Sistemas Heterogêneos | Sem Irradiação |
| | O ₃ /H ₂ O ₂ O ₃ /OH ⁻ H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton) |
| Sistemas Heterogêneos | Com Irradiação |
| | TiO ₂ /O ₂ /UV TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ sólido /UV |
| Sistemas Heterogêneos | Sem Irradiação |
| | Eletro-Fenton H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ sólido |

Os estudos e uso dos POAs como método para degradação de compostos orgânicos vêm aumentando com o passar dos anos devido às suas vantagens tais como: transformar produtos refratários em compostos biodegradáveis; forte poder oxidante com elevada velocidade de reação; em geral, não necessitam de pós tratamento ou disposição final; mineralização do contaminante sem formação de subprodutos e possibilidade de tratamento *in situ*.³⁹

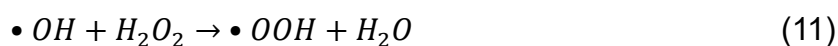
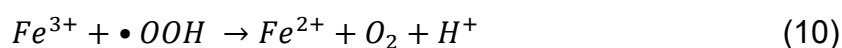
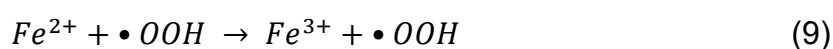
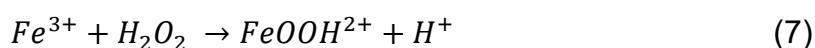
Dentre os processos oxidativos avançados existentes estão inseridos os processos que utilizam íons ferrosos em presença de um agente oxidante para degradação/oxidação de compostos orgânicos descobertos por Fenton, em 1894, com a reação de oxidação do ácido tartárico.⁴³ Deste processo Fenton foram derivados os processos Fenton heterogêneo e foto-Fenton homogêneo e heterogêneo.

2.4.1. Fenton e foto-Fenton homogêneos

A reação Fenton é um tipo de processo oxidativo avançado e ocorre entre íons ferrosos (Fe²⁺) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) gerando radicais hidroxila (•OH) na etapa limitante (equação 5). O radical •OH pode reagir com outro íon Fe²⁺ (equação 6) ou reagir com um composto orgânico.^{36,44}



O Fe^{3+} também pode atuar como catalisador na reação de decomposição do H_2O_2 em H_2O e O_2 como demonstrado pelas equações de (7) a (11). As etapas dessa reação dependem do pH do sistema e há também a formação de íons ferrosos e radicais. É importante destacar que os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} estão presente em solução como aquocomplexos.^{40,44}



A equação (8) mostra a formação do radical hidroperóxil ($\bullet OOH$). Este radical também é capaz de degradar moléculas orgânicas, porém as reações ocorrem mais lentamente pois seu potencial de redução é menor ($E^0=1,42$ V) do que o do radical $\bullet OH$.⁴⁰ Como a reação entre os íons Fe^{3+} e H_2O_2 (equação 7) é muito lenta em relação a reação (1), a concentração de íons Fe^{2+} no meio reacional será muito menor do que a concentração de Fe^{3+} na presença de excesso de H_2O_2 .^{40,44,45}

Os três parâmetros mais importantes a serem avaliados para o processo Fenton são: pH, concentração de íons ferrosos e concentração de H_2O_2 . A dependência do pH ocorre devido aos fatores de especiação do ferro e do peróxido de hidrogênio. Estudos apontam que o valor ideal de pH para os processos Fenton é próximo de 3,0. Em pHs muito ácidos (abaixo de 2,5), a concentração de íons H^+ no meio reacional é muito alta fazendo que ocorra uma reação entre esses íons e os radicais hidroxila, representada pela equação (12).^{40,45,46}



Por outro lado, em altos valores de pH há a formação de um precipitado de hidróxido férrico e com isso há uma diminuição na formação de radicais

hidroxila devido à redução de íons ferro livres no meio reacional. O potencial de oxidação desses radicais também diminui com o aumento de pH.^{40,45,46}

No caso da concentração de íons ferrosos, em geral o aumento desses íons no meio reacional ocasiona o aumento da degradação. Entretanto, para concentrações muito altas ocorre a formação de uma grande quantidade de sais de ferro que não são aproveitados durante o processo. Já para a concentração de H₂O₂, foi identificado empiricamente que o aumento da dosagem de peróxido de hidrogênio aumenta a porcentagem de degradação do contaminante. Porém, a dosagem deste reagente não pode ser muito alta, uma vez que seu excesso durante o processo Fenton causa o crescimento da demanda química de oxigênio (DQO).^{45,47}

No processo Fenton, os íons Fe³⁺ ficam acumulados no sistema e a reação não continua após o consumo dos íons Fe²⁺. Porém, no processo fotoquímico, em que há a combinação entre H₂O₂ e radiação UV com íons Fe²⁺, a produção de radicais hidroxila é maior se comparado ao processo Fenton e com isso há um aumento da razão de degradação de compostos orgânicos. Isso ocorre devido à regeneração de íons ferrosos a partir da fotorredução de íons férrico, fazendo com que ocorra novamente reação entre Fe²⁺ e H₂O₂ com geração de mais radicais hidroxila e dando continuidade ao ciclo. A equação (13) demonstra o efeito da luz (hv) sobre os íons Fe³⁺.⁴⁰



Em escala orbitalar, quando o complexo de Fe³⁺ sofre irradiação de luz UV, um elétron de um orbital centrado no ligante é promovido para um orbital centrado no metal, processo denominado de transferência de carga ligante-metal. Ocasionalmente a redução de Fe³⁺ para Fe²⁺ com consequente oxidação do ligante e formação de radical •OH.⁴⁰

Em relação aos poluentes ambientais estudados neste trabalho: 17 α -etinilestradiol e Ponceau S, a aplicação de reações Fenton para degradação destes vêm sendo estudados nos últimos anos. Frontistis et al. (2015)³¹ alcançaram 100% de remoção do EE em 30 minutos de reação foto-Fenton utilizando 5,0 mg L⁻¹ de Fe²⁺ e 10 mg L⁻¹ de H₂O₂.

Estudos da última década estão utilizando POAs para degradação do Ponceau S. El-Desoky e colaboradores (2010)⁴⁸ estudaram a descoloração e

degradação do Ponceau S por oxidação Fenton usando eletroquímica para gerar o sistema Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) utilizando FeSO_4 como fonte de íons Fe^{2+} . Em 2013, Muslim e colaboradores³² também estudaram a descoloração do Ponceau S usando processo Fenton, e avaliaram diversos parâmetros da reação como: efeito do pH, concentração de H_2O_2 , concentração de Fe^{2+} . Nos dois casos citados foram empregados catalisadores homogêneos.

2.4.2. Fenton e foto-Fenton heterogêneos

Os processos Fenton e foto-Fenton homogêneos possuem desvantagens como: diminuição da reatividade ocasionada pelo consumo do catalisador, dificuldade para separar e recuperar o ferro dissolvido na solução tratada, possibilidade de formação de lodo de ferro aumentando a quantidade de rejeitos gerados e lenta regeneração de íons ferrosos. Neste cenário, os sistemas Fenton e foto-Fenton heterogêneos, que utilizam catalisadores sólidos, surgem como alternativa para os processos homogêneos. Contudo, o mecanismo das reações de Fenton e foto-Fenton heterogêneo ainda não foi completamente elucidado pois as reações que ocorrem entre a interface do catalisador sólido, o H_2O_2 , e os compostos orgânicos e espécies reativas de oxigênio (ROS) são complexas.⁴⁹⁻⁵¹

Em processos heterogêneos o radical $\bullet\text{OH}$ pode ser gerado de duas maneiras. Pode ocorrer reação heterogênea entre a superfície do catalisador, onde estão contido os íons Fe^{2+} , e o H_2O_2 e também pode acontecer reação de esfera externa entre os íons Fe^{2+} e o H_2O_2 , e neste caso há a clivagem homolítica da ligação O-O do H_2O_2 , o que poderia ser classificado como processo Fenton homogêneo induzido pela lixiviação do ferro.^{49,51} A Figura 8 mostra o esquema para as duas possibilidades de mecanismo.

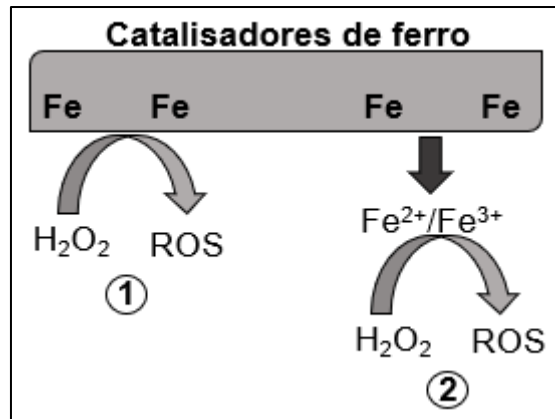
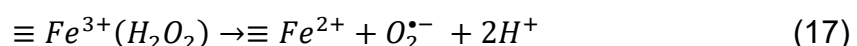
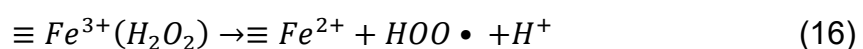
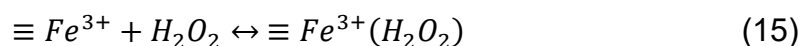
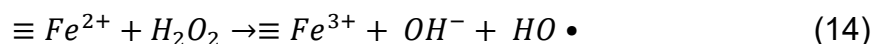


Figura 8. Esquema de reações Fenton utilizando catalisadores de ferro: (1) Mecanismo heterogêneo induzido por espécies presentes na superfície do catalisador. (2) Mecanismo homogêneo induzido pela lixiviação de ferro do catalisador. (Adaptado de ⁵¹).

Assim como para os processos homogêneos, no caso dos processos heterogêneos o pH também é um parâmetro importante, pois este influencia a lixiviação de espécies da superfície do catalisador^{49,50}. Lücking *et al* (1998)⁵² mostraram que há um aumento da lixiviação do catalisador à medida que se diminui o pH.

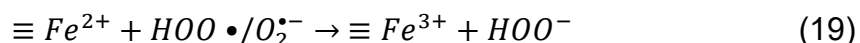
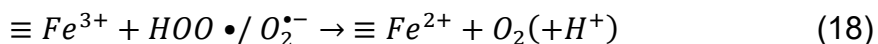
Se os sítios ferrosos ativos já estiverem disponíveis na superfície do catalisador, a reação ocorre diretamente com o H₂O₂ (equação 14), porém caso isso não ocorra, o peróxido de hidrogênio primeiro forma um complexo com os íons férricos presente na superfície do catalisador, que em seguida são reduzidas à espécies Fe²⁺, como mostram as equações (15) e (16). Como o mecanismo para o processo heterogêneo ainda não é completamente elucidado, a equação 17 representa uma opção alternativa para a equação 16.^{49,51}



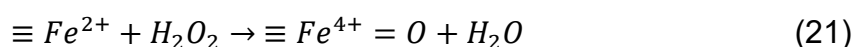
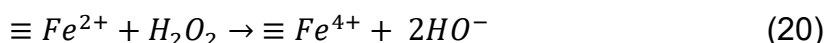
Onde \equiv indica espécies presentes na superfície do catalisador.

Outro evento que pode ocorrer é a dissociação do H₂O₂ (equação 11) com geração do radical $\bullet OOH$. Este radical por sua vez pode se dissociar em superóxido ($\bullet O_2^-$) e H⁺. De maneira semelhante ao que ocorre para o sistema

homogêneo, os radicais $\bullet\text{OOH}$ e $\text{O}_2^{\bullet-}$ são importantes no ciclo redox do ferro, pois são capazes de promover a redução de íons Fe^{3+} para formação de íons Fe^{2+} , que em seguida reagem com H_2O_2 formando o radical hidroxila (equações 18 e 19).^{49,51}



Alguns estudos ainda indicam a formação de uma espécie de ferro de alta valência por mecanismos diferentes (equações 20 e 21).^{49,51,53}



Em um catalisador sólido, o ferro é estabilizado em um espaço entre camadas na estrutura do material podendo produzir radicais hidroxila a partir da oxidação do peróxido de hidrogênio. Para garantir a eficácia desses catalisadores eles devem ser capazes de i) possuir alta razão de remoção de poluentes orgânicos; ii) ter estabilidade em uma ampla faixa de pH e temperatura e iii) alcançar uma alta conversão de H_2O_2 com mínima decomposição. Muitos materiais de ferro vêm sendo empregados para a catálise heterogênea como: materiais mesoporosos, zeólitas dopadas e/ou impregnadas com ferro e minerais de ferro.^{54,55}

Os minerais de ferro mais utilizados em reações Fenton, foto-Fenton e de fotocatalise são goethita, hematita e magnetita. Alguns fatores são determinantes para aumentar a atividade catalisadora desses materiais, como: concentração de H_2O_2 , área superficial, pH e características do poluente orgânico.^{54,55}

2.4.3. Fotocatálise Heterogênea

A fotólise é o processo em que se incide luz sobre um determinado poluente orgânico para promover sua degradação e/ou oxidação. Porém sua eficiência em relação aos processos Fenton e foto-Fenton é menor. Com o objetivo de aumentar a velocidade de reação são usados semicondutores sólidos como catalisadores caracterizando assim a fotocatalise heterogênea.^{39,40}

Os semicondutores são materiais capazes de ter elétrons promovidos da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) quando absorvem energia de uma fonte externa, por exemplo luz UV. A BV se caracteriza por estar preenchida com elétrons e por isso estes não possuem mobilidade, enquanto que a BC possui maior energia em relação à BV, e pode estar semipreenchida ou vazia, possibilitando a movimentação dos elétrons. Quando uma fonte de luz é incidida sobre um semicondutor, este poderá ter seus elétrons promovidos da BV para BC criando um par elétron/lacuna (e^-/h^+) se a energia absorvida for igual ou maior a diferença de energia (*band gap*) entre BV e BC e com isso apresentam condutividade elétrica. Ou seja, a energia de bandgap é a energia mínima necessária para fazer um elétron migrar da BV para BC, que para os semicondutores deve ter um valor máximo de 3,0 eV.^{39,56}

A fotocatalise de compostos orgânicos pode ocorrer por dois mecanismos diferentes: a rota reacional direta, em que a oxidação acontece entre os compostos e a vacância foto gerada, ou da rota reacional indireta, em que são formados radicais oxidantes pela interação entre as vacâncias e as moléculas de água presentes no meio reacional ou íons hidroxila na superfície do semicondutor.⁵⁷ A Figura 9 mostra a representação de uma célula de um semicondutor em que ocorre a rota reacional indireta com produção de radicais hidroxila.⁵⁸

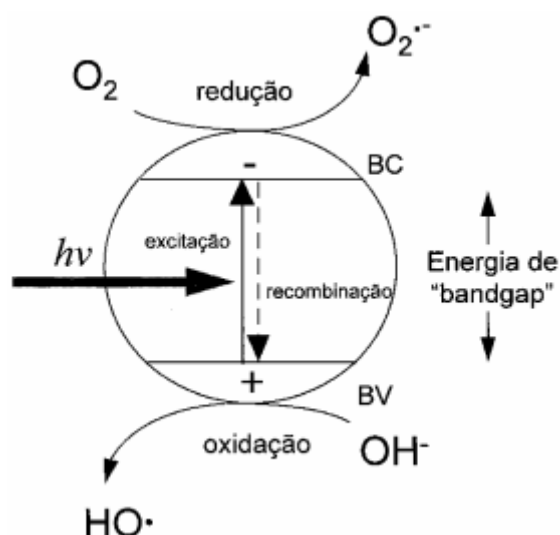


Figura 9. Esquema simplificado da fotoativação de um semicondutor.⁵⁸

Quando há a absorção de fótons com um valor de energia igual ou superior ao valor da energia do *band gap*, o elétron passa da banda de valência para a banda de condução, produzindo radicais $\bullet\text{OH}$, que são gerados diretamente pela fotólise de moléculas de água adsorvida sobre os sítios ativos do semicondutor e que são capazes de destruir compostos adsorvidos na superfície.^{58,59}

Silva e colaboradores (2017)⁶⁰ estudaram o uso de rejeitos magnéticos de ferro como catalisadores para degradação fotocatalítica dos corantes azul de metileno, alaranjado de metila e vermelho do congo. Os autores constataram que todos os rejeitos aumentaram a velocidade de remoção dos corantes, principalmente do azul de metileno e vermelho do congo, com porcentagens de remoção de aproximadamente 80% em 180 minutos de reação. Outros trabalhos recentes também mostram o uso de catalisadores de ferro para degradação de águas residuais contendo corantes e hormônios.^{5,61}

Diante dos problemas ambientais apresentados em relação à geração de rejeitos de mineração de ferro e contaminantes emergentes, como hormônios e corantes, esse trabalho visa estudar o uso desses rejeitos como catalisadores em processos oxidativos avançados para degradação dos poluentes ambientais citados.

3 Metodologia

3.1. Reagentes e Soluções

Os reagentes líquidos e sólidos e as soluções utilizadas neste trabalho estão listadas na Tabela 3.

Tabela 3. Lista de reagentes e soluções com as respectivas marcas e teores /concentrações.

| Reagente/Solução | Marca | Teor/ Concentração |
|-------------------------------|---------------|---------------------------|
| 17 α -etinilestradiol | Sigma-Aldrich | Pureza > 98% |
| Acetonitrila P. A | Vetec | |
| Peróxido de Hidrogênio | Cinética | 35% |
| Ponceau S | Merck | Sólido |
| Solução de ácido clorídrico | - | 0,047 mol L ⁻¹ |
| Solução de hidróxido de sódio | - | 1,0 mol L ⁻¹ |

3.2. Síntese dos Materiais

Os materiais foram preparados a partir de amostras de lama provenientes do desastre ocorrido em Mariana que passaram por um processo de deslamagem. Primeiramente, a lama foi secada em estufa a 120 °C durante 24 horas. Em seguida, foram realizadas reduções controladas em que o rejeito foi colocado em cadinhos de alumina dentro de um tubo de quartzo em um forno tubular Thermo Fisher (Lindberg/Blue M) em diferentes temperaturas: 460, 560, 660, 760 e 860 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e permaneceu por 30 minutos na temperatura desejada sob um fluxo de 50 mL min⁻¹ de uma mistura redutora dos gases H₂ e N₂ durante todo o tempo. Em seguida, os materiais resultantes foram nomeados como: RS460, RS560, RS660, RS760 e RS860, de acordo com a temperatura de tratamento.

3.3. Caracterização dos materiais

3.3.1. Redução em temperatura programada (RTP)

As análises de redução a temperatura programada dos materiais foram realizadas em um equipamento Quantachrome (Chembet-3000) utilizando uma mistura dos gases H₂ e N₂ em um fluxo de 22 mL min⁻¹ e variação de temperatura entre 25 e 900 °C.

3.3.2. Difração de raios X (DRX)

As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro Shimadzu (XRD-7000) da infraestrutura do Departamento de Química da UFMG. A radiação empregada foi a de K α de cobre ($\lambda=1,54056$ Å), com variação de 10 a 70° e velocidade de 4° min⁻¹.

3.3.3. Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer foram obtidos a partir de análise em espectrômetro do Laboratório de Física Aplicada do CDTN (CMTE modelo MA250), com aceleração constante e fonte de ⁵⁷Co em matriz de Ródio (Rh). As análises foram realizadas sem aplicação de campo e a temperatura ambiente (298 K).

3.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas em um microscópio FIB (Quanta FEG 3D FEI) do Centro de Microscopia da UFMG, com objetivo de estudar a morfologia dos materiais. As amostras foram previamente preparadas em fita de carbono e não metalizadas.

3.3.5. Análise Térmica (TG)

As análises termogravimétricas (TG) foram realizadas para todos os materiais produzidos e o rejeito de origem em um equipamento Mettler Toledo - TGA/DSC1, da infraestrutura do Departamento de Química da UFMG. Foi utilizada atmosfera de ar sintético com fluxo de 50 mL min⁻¹ e variação de temperatura de 25 a 900 °C a uma razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

3.3.6. Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível por Reflectância Difusa

As medidas de espectroscopia na região do ultravioleta e visível por reflectância difusa foram realizadas em um espectrômetro Evolution Array da Thermo Scientific e em seguida os resultados obtidos foram usados para calcular os valores de bandgap dos materiais utilizando o método de Kubelka-Munk⁶². Tais análises foram realizadas no laboratório 325, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa.

3.4. Curva Analítica 17 α -etinilestradiol

Os espectros de absorção na região UV-Visível para as soluções aquosas do hormônio 17 α -etinilestradiol foram obtidos em um equipamento da Shimadzu (UV-1800), utilizando para as análises uma cubeta de quartzo com caminho ótico de 1 cm. Uma solução estoque de 200 mg L⁻¹ do hormônio em 20:80 de acetonitrila/água destilada foi utilizada para a preparação das soluções diluídas de concentrações iguais a 2, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 mg L⁻¹, que foram preparadas a partir da diluição com uma solução 20:80 de acetonitrila/água destilada (Figura A1 - Apêndice I). Para a construção da curva analítica (Figura A2 - Apêndice I) foram utilizadas as absorbâncias obtidas para o comprimento de onda de 280 nm.

3.5. Curva Analítica Ponceau S

Os espectros de absorção na região do UV-Visível para as soluções aquosas do corante Ponceau S foram obtidos em um equipamento da Shimadzu (UV-1800) utilizando para as análises uma cubeta de quartzo com caminho ótico de 1 cm. As soluções utilizadas para posterior construção da curva analítica com concentrações 2, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 mg L⁻¹ foram preparadas a partir da diluição com água destilada de uma solução estoque de 200 mg L⁻¹ (Figura B1 - Apêndice II). Para a construção da curva analítica (Figura B2 - Apêndice II) foram utilizadas as absorbâncias obtidas para o comprimento de onda de 520 nm.

3.6. Decomposição de peróxido de hidrogênio

Para os testes de decomposição de peróxido de hidrogênio, uma massa de 30 mg de catalisador juntamente com 5,0 mL de água de destilada e 2,0 mL de H₂O₂ 35% foram colocados em um schlenk, nesta ordem, e sob constante agitação de 300 rpm. O volume de O₂ produzido durante a reação foi medido em um sistema volumétrico de 1 em 1 minuto nos primeiros 15 minutos e após esse tempo foi avaliado de 5 em 5 minutos até completar 30 minutos (Figura 10).

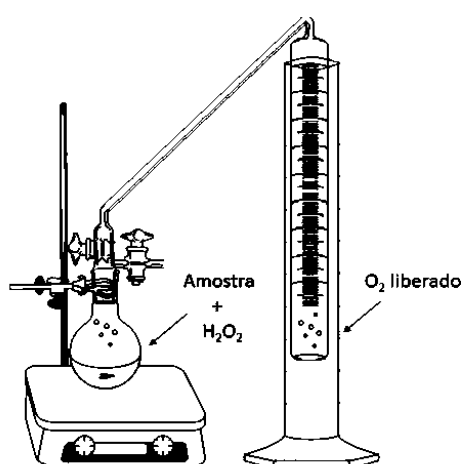


Figura 10. Esquema do sistema utilizado para verificação da decomposição de H₂O₂.

3.7. Aplicação dos catalisadores na degradação do corante Ponceau S e do hormônio 17 α -etinilestradiol

3.7.1. Fenton

Os testes Fenton foram realizados colocando-se 10 mg do catalisador desejado e 10 mL de solução 17 α -etinilestradiol 50 mg L⁻¹ ou 10,0 mL de solução de Ponceau S 20 mg L⁻¹ e 500,0 μ L de uma solução de H₂O₂ 0,25 mol L⁻¹ em béqueres de 50 mL posicionados em uma mesa agitadora (LGI-SK-O330) sob agitação de 200 rpm dentro de uma câmara escura. As leituras foram feitas após 6 horas de reação no espectrômetro de UV-Vis Shimadzu (UV1800) para o Ponceau S e em um cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE) para o 17 α -etinilestradiol.

Foram estudados para o processo Fenton as influências do pH, tempo e reuso.

Além de avaliar esses parâmetros também foram realizados estudos cinéticos e reuso na presença do rejeito e dos materiais tratados que inicialmente apresentaram melhores atividades. De maneira geral, a cinética foi estudada de 15 em 15 minutos para os primeiros 60 minutos e depois foram feitas leituras de hora em hora até completar 6 horas de reação. Para o reuso foram realizados três ciclos de 6 horas cada.

3.7.2. Foto-Fenton

Os testes de foto-Fenton foram realizados colocando-se 10 mg de cada catalisador e 10 mL de solução 17 α -etinilestradiol 50 mg L⁻¹ ou 10,0 mL de solução de Ponceau S 20 mg L⁻¹ e 500,0 μ L de uma solução de H₂O₂ 0,25 mol L⁻¹ em béqueres de 50 mL posicionados em uma mesa agitadora (LGI-SK-O330) sob agitação de 200 rpm dentro de uma câmara escura acoplada com uma lâmpada UVC 30 W (OSRAM G30T8/of). As leituras foram feitas após 6 horas de reação no espectrômetro de UV-Vis Shimadzu (UV1800) para o Ponceau S e em um cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE) para o 17 α -etinilestradiol.

Os parâmetros avaliados para os processos foto Fenton foram os mesmos realizadas para os processos Fenton, avaliando o espectro de 200 a 800 nm, e também foram avaliados o reuso e a cinética na presença do rejeito e dos materiais tratados que apresentaram melhores atividades.

3.7.3. Fotocatálise

Os testes de fotocatálise foram realizados colocando-se 10 mg de cada catalisador e 10 mL de solução 17 α -etinilestradiol 50,0 mg L⁻¹ ou 10 mL de solução de Ponceau S 20 mg L⁻¹ em béqueres de 50 mL posicionados em uma mesa agitadora (LGI-SK-O330) sob agitação de 200 rpm dentro de uma câmara escura acoplada com uma lâmpada UVC 30 W (OSRAM G30T8/of). As leituras foram feitas após 8 horas de reação no espectrôfotometro de UV-Vis Shimadzu (UV1800). As otimizações realizadas nos processos de fotocatálise foram as mesmas realizadas para os processos Fenton e foto-Fenton.

3.8. Cromatografia Líquida de Alta Performance

As amostras das soluções de 17 α -etinilestradiol, após os testes de Fenton e foto-Fenton, foram analisadas em um CLAE com detector de ultravioleta de comprimento de onda variável (UV/VIS). As condições utilizadas para as análises cromatográficas foram: volume de injeção de 20 μ L; temperatura do forno de 25°C; coluna C18 75 x 3mm, 3 μ m (StarlabScientific); fluxo de gás nebulizador de 1,5 L min⁻¹; tensão no detector 1,76 kV, drying gás 200 kPa. Temperatura do bloco de aquecimento e CDL 200°C; e foi empregada uma mistura de 65% de acetonitrila e 35% água como fases móveis para uma corrida de 10 minutos. O comprimento de onda utilizado foi 280 nm.

4 Resultados e Discussão

4.1. Caracterização dos materiais

4.1.1. Espectroscopia Mössbauer do rejeito

Primeiramente, o rejeito foi caracterizado por espectroscopia Mössbauer. No espectro de RS (Figura 11) pode-se observar dois sextetos e um duplete. Um dos sextetos é característico da fase hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ($B_{hf}= 51,8\text{T}$; $\delta= 0,36\text{ mms}^{-1}$ e $\Delta=-0,18\text{ mms}^{-1}$)³ e o outro está relacionado com a presença da fase goethita, $\alpha\text{-FeOOH}$, ($B_{hf}= 37,8\text{ T}$; $\delta= 0,36\text{ mms}^{-1}$ e $\Delta= ,0245\text{ mms}^{-1}$). O duplete existente pode ser devido à presença de uma fase de Fe^{3+} paramagnético ou de óxidos de ferro sob relaxação superparamagnética (isto é, hematita ou goethita) com tamanhos de partícula muito pequenos ($\delta= 0,52\text{ mms}^{-1}$; $\Delta=1,76\text{ mms}^{-1}$).^{63,64}

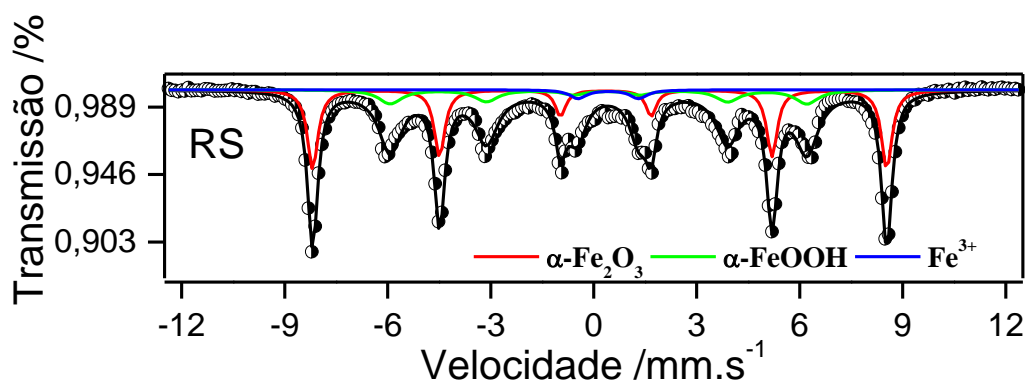


Figura 11. Espectro Mössbauer obtido a 298K para o material RS.

Pela revisão bibliográfica apresentada, fica evidenciado que diferentes fases de ferro podem ser utilizadas para os processos oxidativos avançados, principalmente as fases de Fe^{2+} . Portanto, a obtenção de materiais reduzidos (com fases de Fe^{2+}) a partir deste rejeito é interessante para atuação como catalisadores em POAs. Com o objetivo de investigar as temperaturas de redução deste material foi feita sua caracterização por redução em temperatura programada (RTP) para que posteriormente fosse feita a síntese dos materiais.

4.1.2. Redução em temperatura programada do rejeito

A análise de redução em temperatura programada (RTP) do rejeito (Figura 12) foi realizada com o intuito de investigar quais temperaturas de redução deveriam ser utilizadas no tratamento térmico. Foram observados três principais eventos próximos de 420°C, 480°C e 750°C e um ombro em aproximadamente 380°C. Os dois primeiros eventos sugerem que em temperaturas entre 420 e 480 °C ocorre a redução de parte do Fe³⁺ (hematita e goethita) a Fe²⁺(magnetita) (equação 22), que é um processo exotérmico. Enquanto que para temperaturas mais altas deve estar acontecendo a redução de Fe²⁺ a Fe⁰ (equação 23), que é um processo endotérmico.⁶⁵⁻⁶⁷

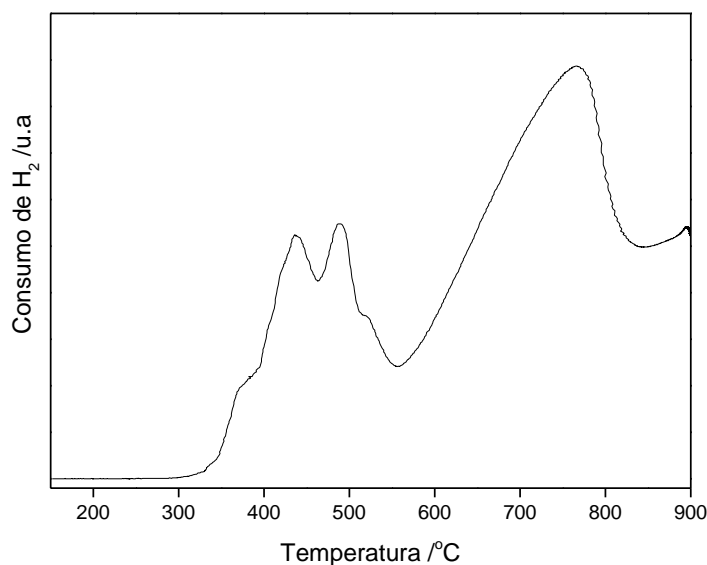
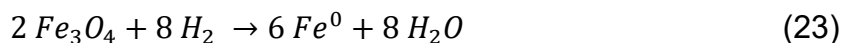
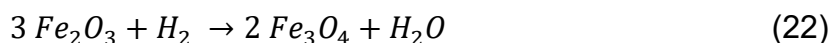


Figura 12. Curva de RTP para o rejeito.

Baseado no perfil de redução em temperatura programada obtido foram escolhidas as seguintes temperaturas para redução do material: 460, 560, 660, 760 e 860°C. O rejeito foi então utilizado como precursor para síntese de materiais sob atmosfera redutora de H₂/N₂. Futuramente foram avaliados seus comportamentos catalíticos em relação as fases de ferro presentes. Para averiguar e confirmar as fases de ferro formadas nestes materiais reduzidos

foram realizadas caracterizações por espectroscopia Mössbauer, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e análise termogravimétrica.

4.1.3. Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer foi usada para avaliar as fases de ferro presentes no rejeito e em todos os cinco materiais reduzidos termicamente. É possível notar pelos espectros (Figura 13), que o material reduzido a temperatura mais baixa (RS460) possui um perfil com algumas similaridades em relação ao do rejeito (RS). Enquanto que os materiais reduzidos a temperaturas mais altas (RS660, RS760 e RS860) possuem perfis similares entre si, porém diferente do rejeito.

Para RS460, três sextetos são observados. Um relativo à hematita ($B_{hf}= 51,7T$; $\delta= 0,36 \text{ mms}^{-1}$ e $\Delta=-0,16 \text{ mms}^{-1}$) e os demais referentes à magnetita ($B_{hf}= 49,2$ e $45,9T$; $\delta= 0,28$ e $0,62 \text{ mms}^{-1}$ and $\Delta=-0,01$ e 0 mms^{-1}). Todos os três espectros mostraram valores esperados para essas fases de acordo com a literatura.⁶⁸ Isso indica que toda goethita e parte da hematita presente no rejeito foram reduzidas à magnetita, o que é comprovado pelo aparecimento de um dos sinais com área relativa de 87% da magnetita neste material (Figura 14). Para RS560, o espectro é composto por dois sextetos característicos da magnetita ($B_{hf}= 49,0$ e $46,1T$; $\delta= 0,27$ e $0,64 \text{ mms}^{-1}$ and $\Delta=-0,01$ e 0 mms^{-1}), o que indica a completa redução de toda hematita e goethita em magnetita, o que novamente é evidenciado pela área relativa de 100% de magnetita neste catalisador.

Os espectros de RS660 e RS760 são muito similares e mostram dois sextetos característicos de magnetita ($B_{hf}= 49,0$ e $46,1T$; $\delta= 0,27$ e $0,64 \text{ mms}^{-1}$ and $\Delta=-0,01$ e 0 mms^{-1}) e um singleto, provavelmente referente à uma fase de Fe^{2+} ($\delta= 1,04$ e $1,09 \text{ mms}^{-1}$ e $\Delta=0,40 \text{ mms}^{-1}$), que pode estar disperso na superfície do catalisador ou pode estar presente na forma de wüstita (FeO).⁶⁹

O espectro do RS860 é semelhante aos de RS660 e RS760, contudo, além dos dois sextetos de magnetita ($B_{hf}= 49,1$ e $46,1T$; $\delta= 0,27$ e $0,66 \text{ mms}^{-1}$ e $\Delta=-0,01$ e 0 mms^{-1}) e do singleto referente à fase de Fe^{2+} ($\delta= 1,09 \text{ mms}^{-1}$ e $\Delta=0,40 \text{ mms}^{-1}$), há um dupletto, possivelmente referente à outra fase de Fe^{2+} ($\delta=$

1,26 mms^{-1} and $\Delta=2,72 \text{ mms}^{-1}$). Os demais parâmetros hiperfinos obtidos por espectroscopia Mössbauer estão dispostos na tabela C1 (Apêndice III).

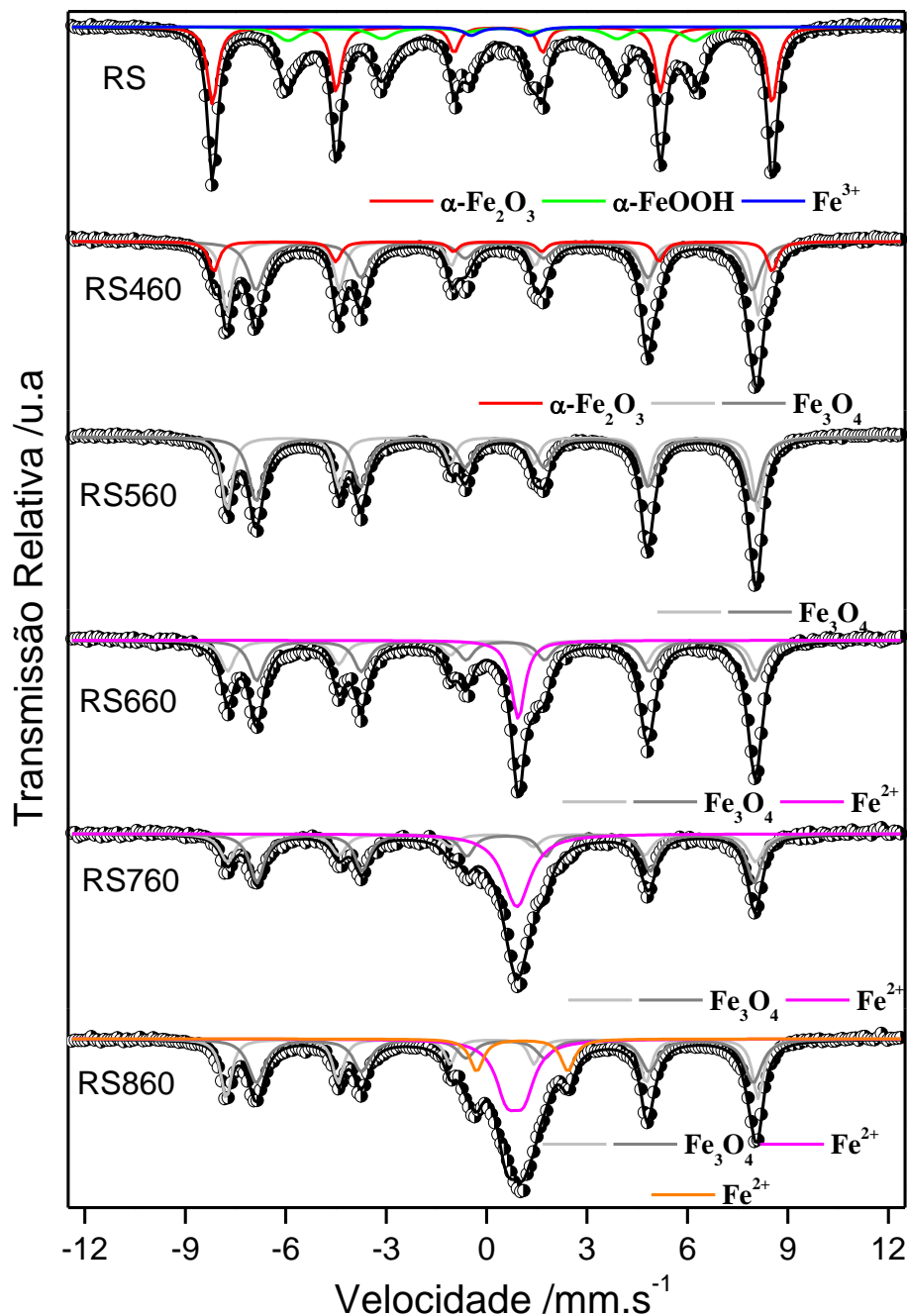


Figura 13. Espectros Mössbauer obtidos a 298K para os materiais RS, RS460, RS560, RS660, RS760 e RS860.

O gráfico representado na Figura 14 mostra a tendência de redução obtida para os materiais. Segundo a literatura, durante a redução de fases de ferro, a quantidade de magnetita atinge seu máximo próximo de 500°C ⁷⁰, o que é compatível com os resultados obtidos. Em temperaturas inferiores a 500°C ,

mesmo com a total redução da goethita, ainda se verifica a presença de hematita junto com a magnetita. Entretanto, a 560°C, não se observa mais picos de hematita, indicando sua total conversão em magnetita. Para temperaturas mais altas, acima de 600°C, parte da magnetita começa a reduzir e uma fase de Fe²⁺ é formada. A quantidade de Fe²⁺ cresce de acordo com o aumento da temperatura de redução.

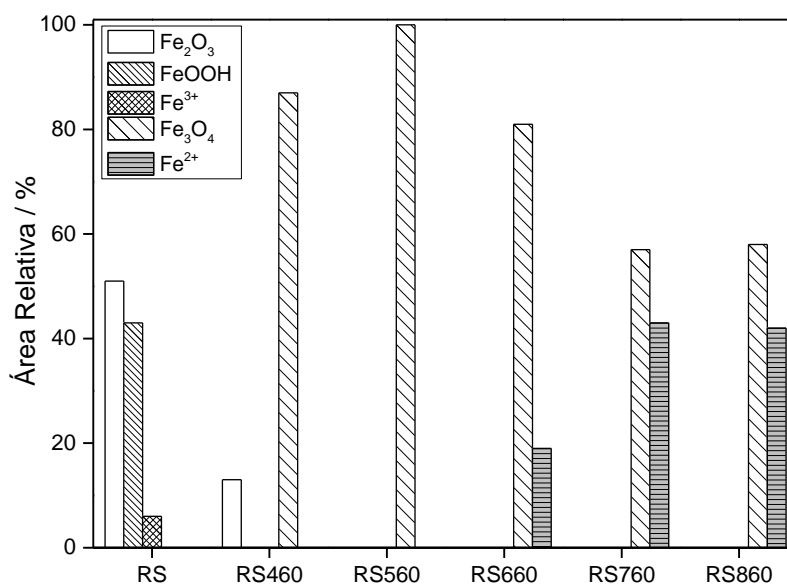


Figura 14. Áreas relativas, em porcentagem, das fases de ferro, obtidas por espectroscopia Mössbauer para os materiais RS, RS460, RS560, RS660, RS760 e RS860.

4.1.4. Difração de raios X (DRX)

De forma geral, os difratogramas de raios X obtidos para os materiais antes e após as reduções (Figura 15) corroboram com os resultados obtidos pela espectroscopia Mössbauer. Para RS, as principais fases observadas são α -Fe₂O₃ (JCPDS 3-800), α -FeOOH (JCPDS 3-249) e SiO₂ (JCPDS 3-444). A presença de α -Fe₂O₃ e α -FeOOH já era esperada por serem os principais óxidos de ferro que compõe o minério de ferro, e a presença de SiO₂, mineral comum nas rochas de extração do minério. Além disso, também foi encontrada a fase de caulinita, Si₂Al₂O₅(OH)₄ (JCPDS 29-1488), que também é um mineral presente nessas rochas.

Para os materiais tratados é notório que ocorreu a redução das fases de ferro. É possível perceber as etapas de redução das fases de ferro pelos difratogramas das diferentes temperaturas de redução. Em 460°C (RS460), a magnetita (JCPDS 11-614) começa a se formar, porém ainda há presença de hematita no material. Em 560°C (RS560), já não há mais hematita e todo o material é composto por Fe_3O_4 e SiO_2 . Em 660°C (RS660), começa a ocorrer a redução parcial da magnetita à wüstita, FeO (JCPDS 74-1886), que se prolonga até a temperatura de 860°C (RS860).

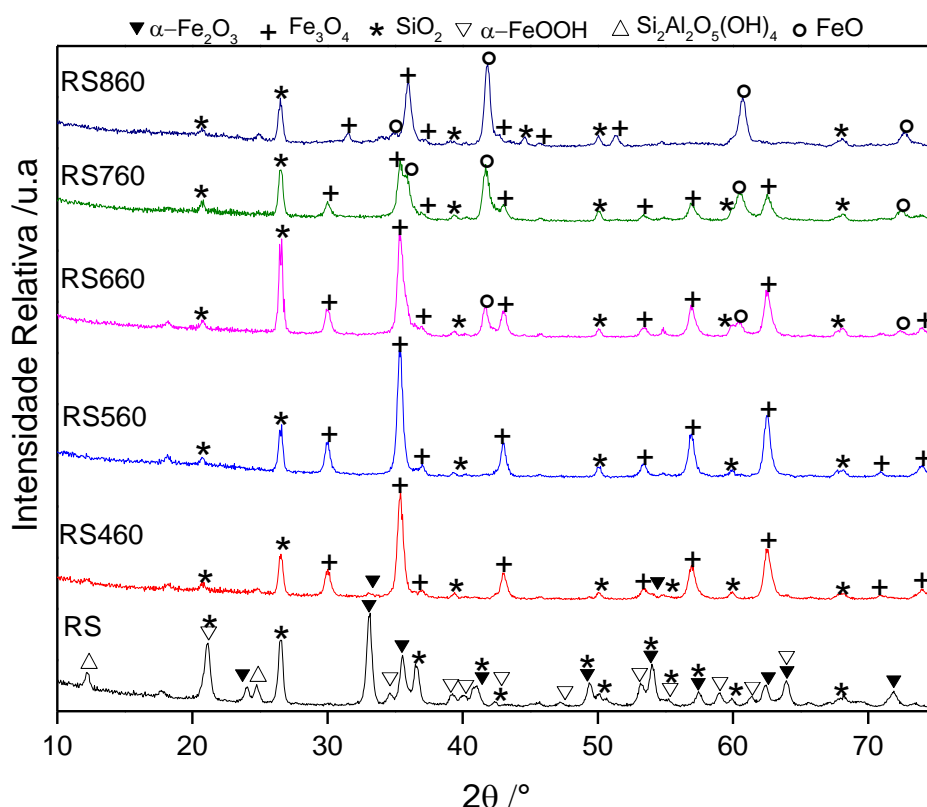
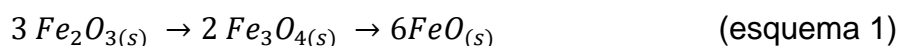


Figura 15. Difratogramas de raios-X dos materiais RS, RS460, RS560, RS660, RS760 e RS860.

Pelo perfil de RTP do rejeito verificado na Figura 12, e de acordo com a literatura, acima de 850°C já deveria ter ocorrido a redução total do ferro, com formação de ferro metálico. Porém, os espectros Mössbauer e os difratogramas de raios X não mostram essa transformação química. Diversos fatores podem ser atribuídos a estes resultados, por exemplo, a razão de aquecimento utilizada durante o tratamento térmico, tamanho de partícula, a presença de impurezas e oxidação do material durante resfriamento no forno.⁷⁰

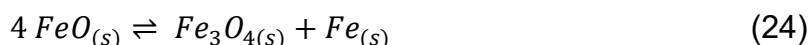
Portanto, o caminho de redução sugerido pela equação 23 não está ocorrendo neste caso. A rota de redução mais aceitável de acordo com os resultados obtidos sugere que há a formação de FeO.⁷⁰

Primeiro ocorre a redução da hematita e goethita à magnetita, em seguida a magnetita reduz parcialmente à wüstita como mostrado no Esquema 1, pois mesmo a 860 °C ainda é observada a fase de magnetita por DRX e espectroscopia Mössbauer.⁷⁰



Jòzwiak et al⁷⁰ (2007) em seus estudos observaram que a redução de Fe³⁺ a Fe⁰ depende da razão de aquecimento. Quando uma razão de aquecimento menor foi utilizada (0,58°C min⁻¹), a redução total foi alcançada em temperaturas mais baixas (aproximadamente 500°C), entretanto, quando a razão de aquecimento utilizada foi mais alta (10,7°C min⁻¹) foi notada que a redução total só ocorria a temperaturas mais altas (acima de 800°C). Para condições ainda menos favoráveis, ou seja, razões de aquecimento mais altas, a redução total a Fe⁰ ocorrerá em temperaturas ainda mais altas (acima de 1250°C).

Além disso, uma reação de desproporcionamento entre a magnetita e a wüstita pode acontecer acima de 400°C (equação 24). A fase magnetita atinge seu máximo de formação, em atmosferas redutoras, próximo de 500°C, acima dessa temperatura começa a diminuição da presença da fase Fe₃O₄ e aumento da formação da fase FeO. Entre 550-700°C pode ocorrer a reação inversa de desproporcionamento do FeO.⁷⁰ E esse pode ser outro fator que dificulte a formação do ferro metálico.



4.1.5. Redução em temperatura programada dos materiais reduzidos termicamente

Para verificar o perfil de redução dos materiais tratados termicamente e comparar com os resultados obtidos previamente por espectroscopia Mössbauer e DRX, foram realizadas análises de redução em temperatura programada para todos os cinco materiais tratados termicamente (Figura 16). É possível observar pelos gráficos obtidos que o tratamento térmico não levou à redução total para nenhum dos materiais.

Para RS460 e RS560 é possível observar um evento próximo de 400°C relacionado à redução de goethita e hematita. Para o material RS460 essas fases ainda são observadas como confirmado pela espectroscopia Mössbauer e difração de raios X. Contudo, no caso do material RS560, o espectro Mössbauer e os difratograma de raios X não mostram a presença de goethita ou hematita. Os eventos a partir de 600 °C que estão presentes para todos os materiais, indicam a redução da fase de magnetita a FeO a temperaturas mais baixas e a temperaturas mais altas está possivelmente ocorrendo a redução para ferro metálico.^{66,67}

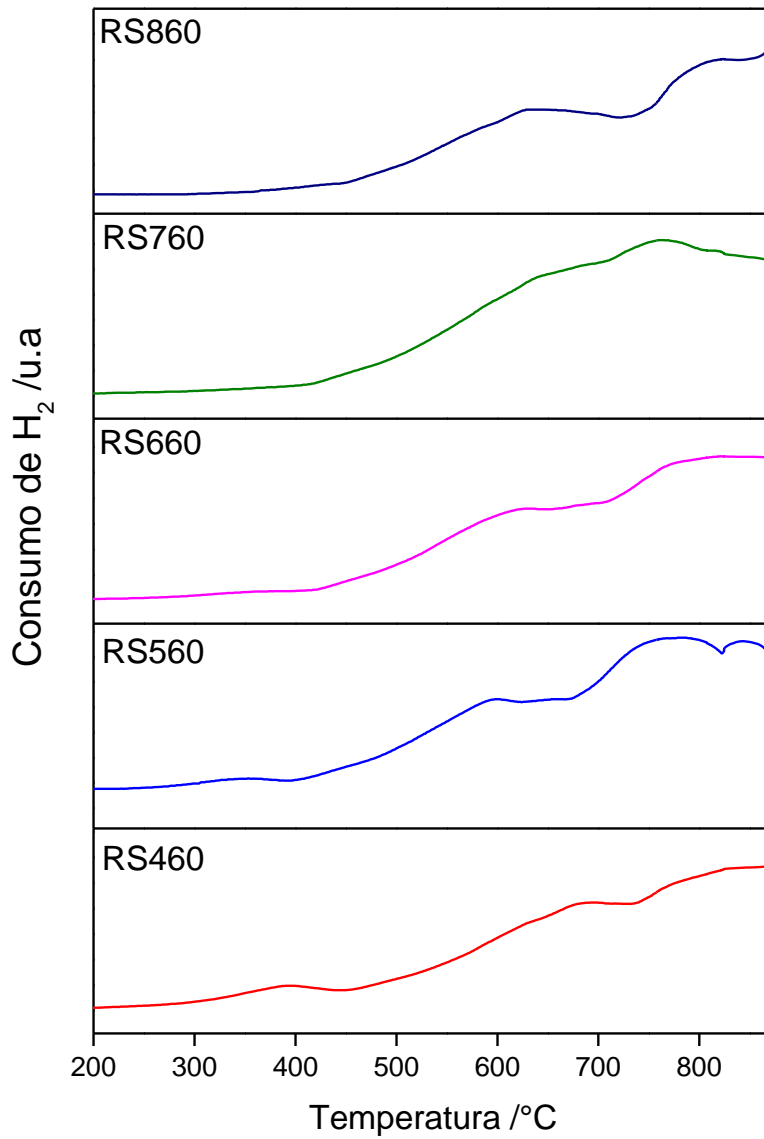


Figura 16. Perfis de RTP para os materiais tratados termicamente.

4.1.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens obtidas a partir da microscopia eletrônica de varredura para o rejeito (Figura 17) mostram a heterogeneidade desse material, que não possui uma morfologia definida, com superfície rugosa e irregular. Além disso, pela MEV também foi possível verificar que as partículas possuem diâmetro médio próximo de 5 μm .

Em 2011, Gelencser e colaboradores⁷¹ fizeram um estudo sobre a lama vermelha (rejeito da mineração de alumínio) e pela MEV observaram que o tamanho médio das partículas era de 4,4 μm além de também possuir uma superfície heterogênea. Portanto, pode-se inferir uma similaridade do tamanho de partícula entre a lama vermelha e o rejeito utilizado neste trabalho.

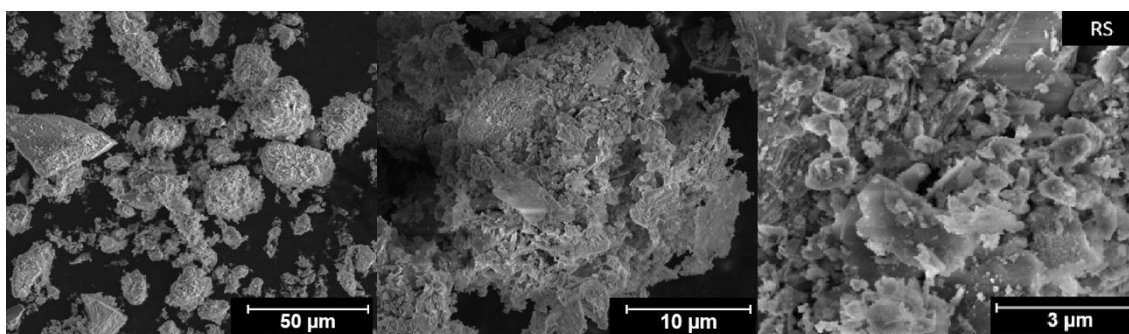


Figura 17. Imagens de microscopia eletrônica de varredura para RS.

Para os materiais reduzidos termicamente (Figura 18) é possível notar o mesmo padrão heterogêneo nas imagens de MEV, o que indica que o tratamento térmico, independente da temperatura não alterou a morfologia ou o tamanho de partícula dos catalisadores de forma significativa.

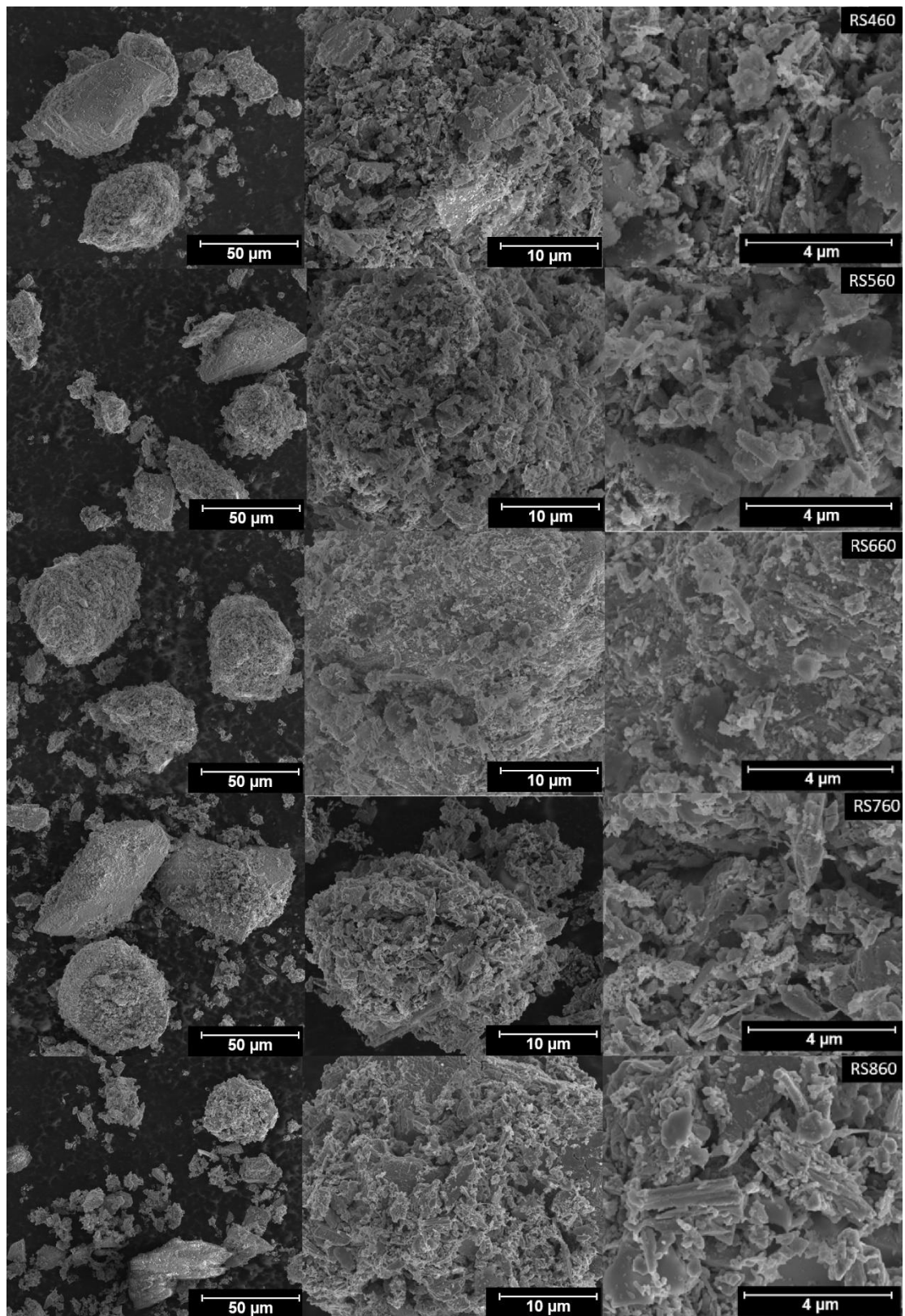


Figura 18. Imagens de microscopia eletrônica de varredura para RS460, RS560, RS660, RS760 e RS860.

O mapeamento químico de todos os materiais foi realizado para averiguar a dispersão de silício e ferro em suas partículas. De forma geral foi observado que as partículas de óxidos de ferro e silício estão dispersas por toda a estrutura. A Figura 19 exemplifica esse fato para os materiais RS e RS860.

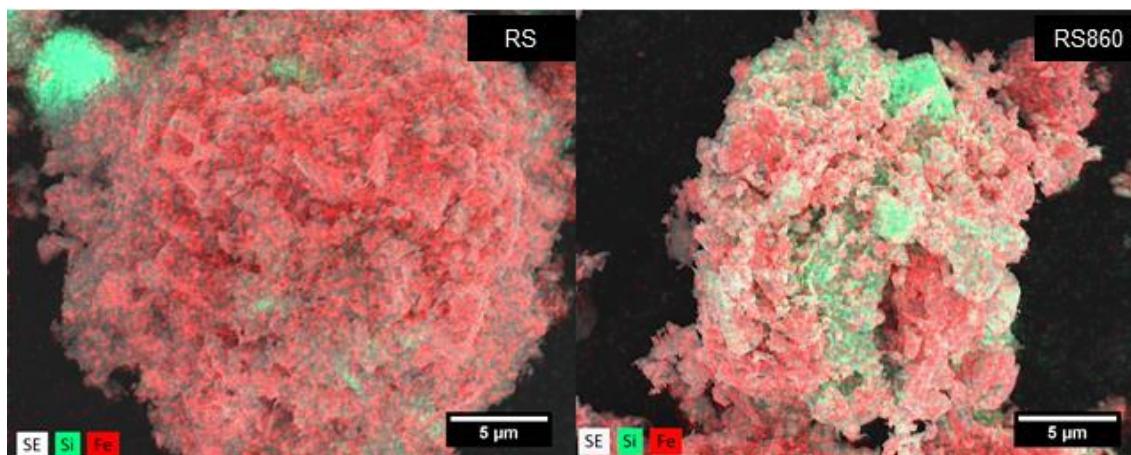
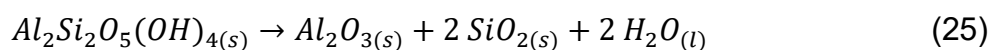


Figura 19. Imagens de MEV e respectivos mapas químicos de distribuição de ferro (vermelho) e silício (verde) nos materiais RS e RS860.

4.1.7. Análise Térmica (TG)

O rejeito de mineração também foi caracterizado por análise termogravimétrica em ar. A curva TG do material RS (Figura 20) mostra uma perda total de massa de aproximadamente 12% até 900°C. É possível identificar a ocorrência de três principais eventos. O primeiro ocorre entre 20°C e 100°C e está relacionado com a perda de moléculas de água adsorvidas fisicamente, ou seja, moléculas de água que estão na superfície do material. O segundo evento ocorre entre 200°C e 350°C e é correspondente à água quimicamente adsorvida ao material, ou seja, moléculas de água que estavam dentro da estrutura do material, adsorvidas nos poros e também nesta faixa de temperatura (aproximadamente 315°C) ocorre a desidroxilação da goethita com consequente formação de hematita.^{72,73,74} O terceiro evento que ocorre entre 350°C e 900°C provavelmente está relacionado à desidroxilação da caulinita (equação 25), que ocorre em uma faixa de temperaturas maior (aproximadamente 490 °C) do que a faixa de temperatura de desidroxilação da goethita.⁷⁵



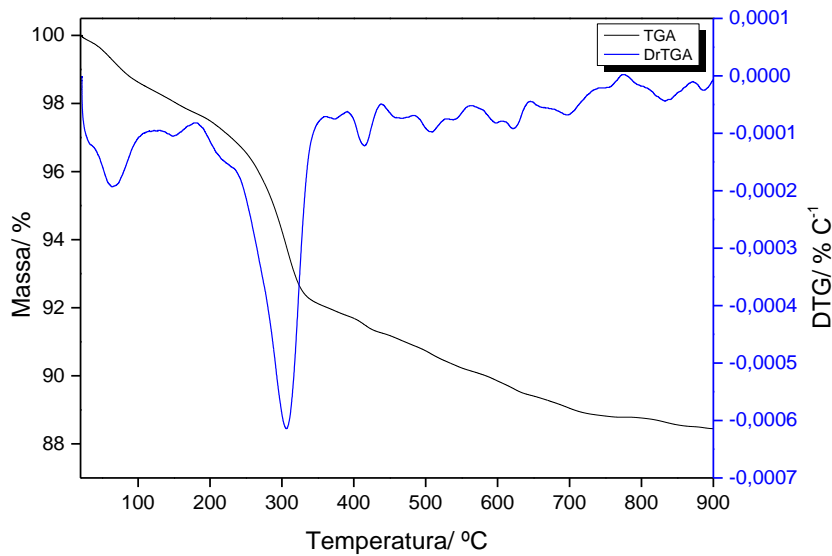


Figura 20. Curvas TG e DTG, obtidas em atmosfera de ar, para RS.

A análise termogravimétrica também foi realizada para os catalisadores reduzidos termicamente (Figura 21) e foi observado que todos os materiais tiveram uma pequena perda de massa inicial (< 2%), provavelmente relacionada à perda da água e em seguida um ganho de massa que foi maior de acordo com a temperatura de redução utilizada. O único material em que foi observado uma queda de massa após 500°C foi o RS460, os demais mostraram apenas ganho de massa (oxidação) após 300°C indicando que o processo de redução prévio das fases de ferro presente até formação do FeO foi eficaz.

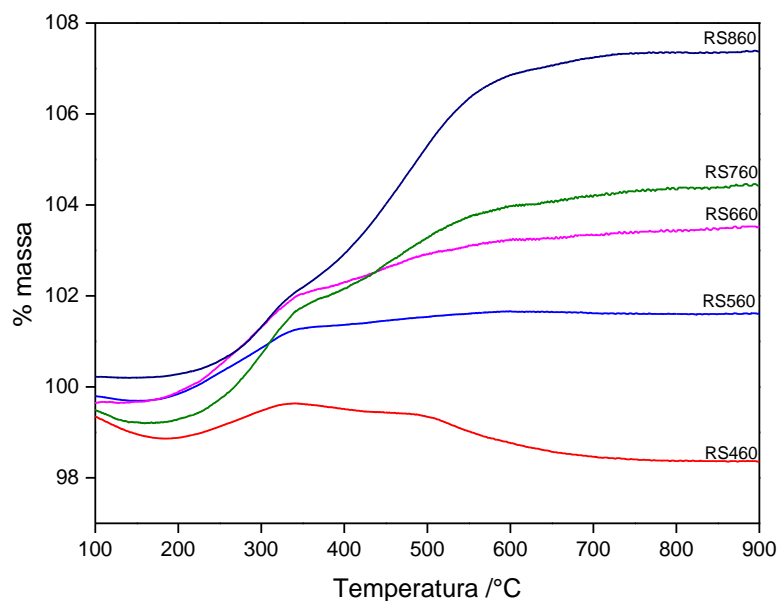


Figura 21. Curvas TG obtidas em atmosfera de ar, dos materiais reduzidos termicamente.

4.1.6. Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível por Reflectância Difusa

A técnica de espectroscopia na região do ultravioleta e visível por reflectância difusa foi utilizada com o objetivo de determinar experimentalmente os valores de *bandgap* dos catalisadores sintetizados neste trabalho. A Tabela 4 mostra os resultados obtidos para cada material.

O material RS (rejeito sem tratamento) é composto majoritariamente por dois óxidos de ferro: hematita e goethita. O valor de *bandgap* da hematita pode variar entre 2,1 e 2,2 eV^{3,76} enquanto que o valor de *bandgap* da goethita pode estar entre 2,0 e 2,5 eV.^{3,77} Pela Tabela 4, observa-se que o RS apresentou um valor de *bandgap* dentro do esperado (2,1 eV) pela literatura, considerando que essa amostra é composta majoritariamente por hematita e goethita.

Tabela 4. Valores de *bandgap* para os materiais, RS, RS460, RS560, RS660, RS760 e RS860.

| Materiais | Bandgap (eV) |
|------------------|---------------------|
| RS | 2,10 |
| RS460 | 1,54 |
| RS560 | 1,60 |
| RS660 | 1,36 |
| RS760 | 1,98 |
| RS860 | 1,78 |

Para os materiais tratados termicamente, em atmosfera redutora, nota-se uma diminuição do valor de *bandgap* em relação ao valor encontrado para o rejeito, fato esperado uma vez que há a formação de magnetita, que possui um valor de *bandgap* muito baixo (podendo variar de 0,1 a 0,5 eV)^{3,78,79}. Para RS460 e RS560 os valores são bem próximos, 1,54 e 1,60 eV respectivamente. O material RS660 apresentou o menor valor de *bandgap* (1,36 eV) dentre os catalisadores tratados termicamente, além de possuir íons Fe²⁺ em sua estrutura (vide Figura 18). Ao contrário dos últimos três catalisadores discutidos, RS760 teve uma diminuição de *bandgap* quase

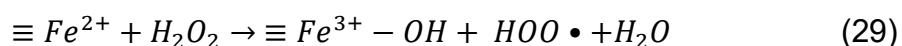
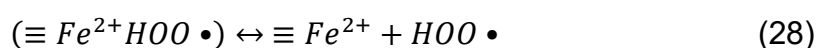
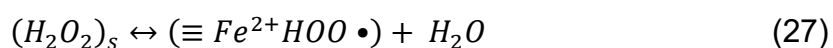
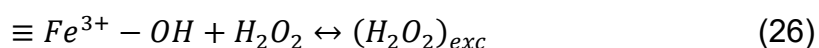
insignificante em relação ao rejeito puro, com valor de 1,98 eV, por este motivo seu potencial como catalisador deve ser semelhante ao de RS e inferior em relação aos demais materiais que sofreram redução térmica.

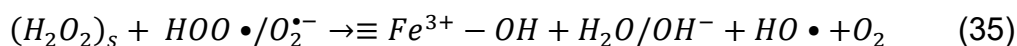
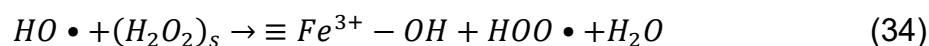
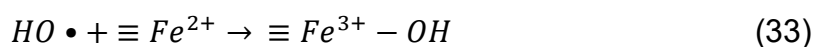
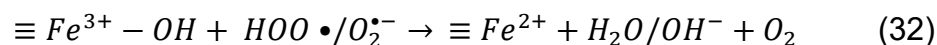
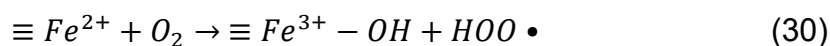
Possivelmente, o aumento de *bandgap* para os materiais RS760 e RS860 em relação aos demais materiais reduzidos termicamente está relacionado à quantidade de magnetita presente nestes materiais. Como visto anteriormente, a magnetita possui um valor muito pequeno de *bandgap* quando comparado aos outros óxidos de ferro. Como RS760 e RS860 possuem uma porcentagem inferior de magnetita quando comparados à RS560 e RS660 há um pequeno aumento no valor de *bandgap* destes materiais.

É importante ressaltar que estes materiais são heterogêneos e contêm outros componentes em sua estrutura que podem afetar esses valores de energia. Como por exemplo o SiO₂, que está presente em todos os materiais e apesar da literatura apresentar diferentes valores de energia de *bandgap*, todos são acima de 6,0 eV⁸⁰⁻⁸², e portanto, a presença de quartzo nestes materiais também pode ser responsável por um aumento da energia de *bandgap*.

4.2. Decomposição de peróxido de hidrogênio

A decomposição de peróxido de hidrogênio (Figura 22) foi estudada para todos os materiais com o objetivo de prever sua capacidade catalítica. Como já descrito anteriormente os materiais possuem fases contendo íons Fe³⁺ e Fe²⁺. A decomposição de H₂O₂ catalisado por Fe²⁺ pode ser explicada pelo mecanismo de Haber-Weiss (Equação 5) e para óxidos de ferro (II) o mecanismo é similar ao apresentado pelas equações de (14) a (17). Porém, o mecanismo para Fe³⁺ não pode ser descrito da mesma forma, uma vez que a primeira etapa dessa reação envolve a redução de Fe³⁺ a Fe²⁺. Portanto, um mecanismo geral proposto para a decomposição de H₂O₂ por óxidos de ferro contendo Fe³⁺ está descrito pelas equações de (26) a (35)⁸³.





Pelas equações apresentadas é esperado que os materiais com maiores teores de Fe^{3+} sejam menos eficientes do que os que contêm maior teor de Fe^{2+} , uma vez que no mecanismo do Fe^{3+} há formação de $\bullet OOH$ em várias etapas e, como este possui um potencial de redução menor do que o radical $\bullet OH$, sua eficiência como agente oxidante será menor.

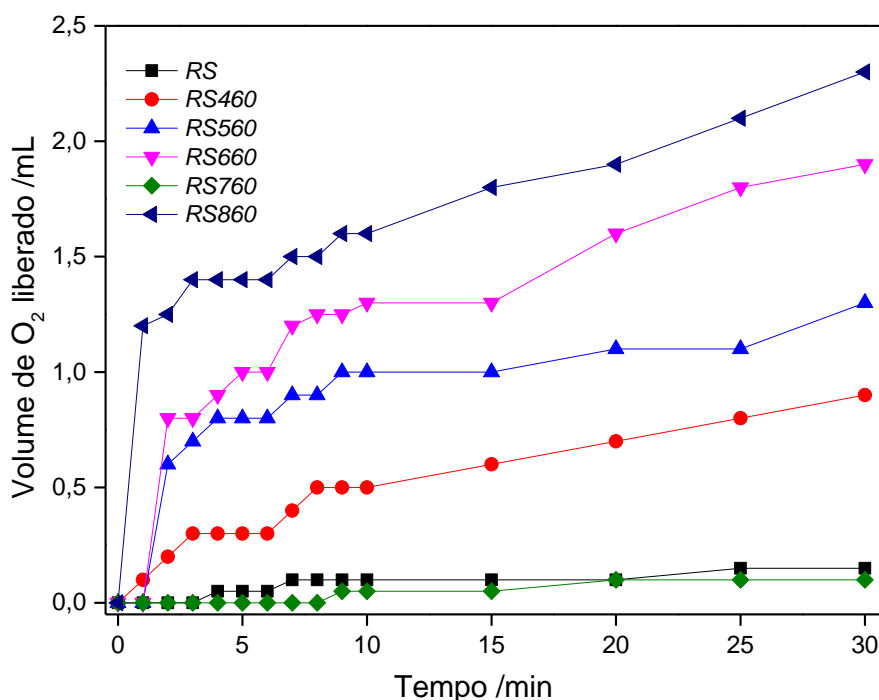


Figura 22. Decomposição de peróxido de hidrogênio para os materiais RS, RS460, RS560, RS660, RS760 e RS860.

Com exceção do material RS760, que demonstrou baixa decomposição de peróxido, similar à do rejeito, pode-se observar uma tendência de comportamento da decomposição de peróxido com as fases de ferro presente nos catalisadores. É observado que quanto maior a quantidade de fases de

Fe^{2+} no material, maior foi a decomposição de peróxido. Corroborando com os dados da literatura sobre a decomposição de H_2O_2 catalisadas por íons Fe^{2+} em processos homogêneos e os mecanismos propostos para íons Fe^{2+} no processo heterogêneo.⁵¹ Estudos posteriores serão realizados para elucidar o motivo pelo qual o material reduzido a 760 levou à uma menor decomposição de peróxido em relação aos demais catalisadores.

4.3. Aplicação dos catalisadores na degradação do hormônio 17 α -etinilestradiol e do corante Ponceau S

De acordo com o que foi discutido anteriormente sobre o uso de catalisadores heterogêneos de ferro em reações do tipo Fenton, foto-Fenton e fotocatalise é possível aplicar esses materiais na remoção do 17 α -etinilestradiol e descoloração do Ponceau S.

Além dos testes de decomposição de peróxido, também foram realizados testes de adsorção dos contaminantes, na ausência de luz e peróxido de hidrogênio e na presença dos materiais. Mesmo após 24 horas de contato, a remoção utilizando qualquer um dos catalisadores foi abaixo de 10%. Isso está relacionado com a baixa área específica dos óxidos presentes nesses materiais. Conforme a literatura propõe, as áreas superficiais desses óxidos podem variar caso sejam sintéticos ou naturais. No trabalho realizado por Andréia B. Henriques⁸⁴, em 2012, os minerais goethita, hematita e magnetita naturais apresentaram área superficial específica muito baixas com valores de 10,9, 5,2 e 1,0 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ respectivamente.

Serão apresentados primeiramente os resultados para o hormônio 17 α -etinilestradiol na seguinte ordem: (i) Avaliação da influência do pH; (ii) Cinética de remoção e (iii) Reuso dos materiais para os processos Fenton, foto-Fenton e fotocatalise, nesta ordem. Em seguida, os resultados para o Ponceau S serão apresentados na mesma ordem.

4.2.1. Remoção do hormônio 17 α -etinilestradiol

a) Processo Fenton

(i) Avaliação do pH

Os resultados obtidos para o processo Fenton (Figura 23) na presença dos catalisadores e em diferentes valores de pH evidenciam a atividade dos mesmos nessa reação. Neste gráfico fica nítido que todos os materiais aumentaram a porcentagem de remoção do 17 α -etinilestradiol e que apenas o agente oxidante (H_2O_2) não é suficiente para promover a degradação deste hormônio.

De maneira geral, também é possível observar que quanto maior a temperatura de redução utilizada para a síntese dos materiais, maior foi a remoção obtida na presença desses sólidos. Esse fato, pode ser justificado pelo aumento do teor de Fe^{2+} presente nesses materiais com o aumento da temperatura de redução, conforme discutido por espectroscopia Mössbauer (Figura 14).

Também é possível observar que as reações realizadas em valores de pH 3 e 7 se mostraram mais eficazes. Além disso, em pH 7 os resultados de remoção do hormônio para os catalisadores RS, RS560, RS660 e RS760 foram mais expressivos do que para pH 3, indicando que neste trabalho não foi possível estabelecer uma tendência e atividade dos catalisadores com o pH.

Em 2015, Frontistis e colaboradores³¹ estudaram a remoção do 17 α -etinilestradiol para os pH 3, 5 e 8 e observaram um aumento de porcentagem de remoção com o aumento do pH 67,0, 82,0 e 92,0% respectivamente, mostrando assim que o pH influencia as cargas superficiais dos materiais e isso pode afetar suas atividades.^{40,45,46}

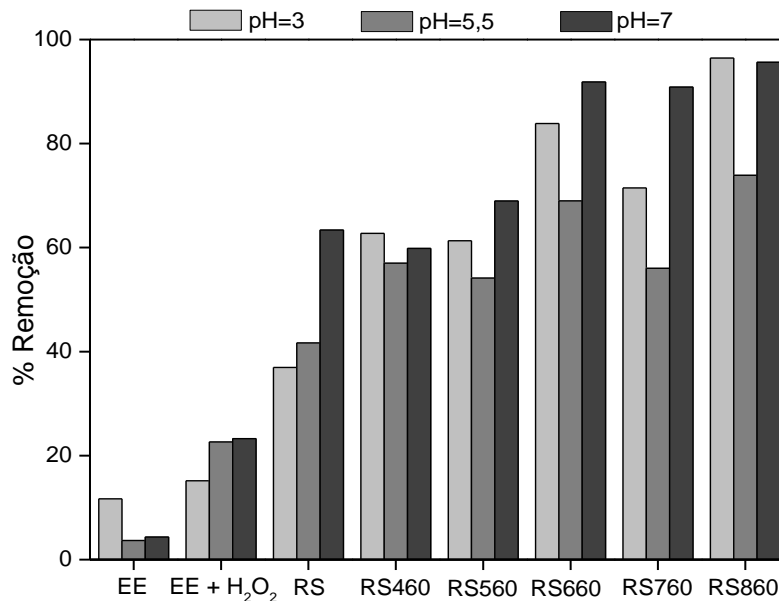


Figura 23. Efeito do pH no processo Fenton de remoção do 17 α -etinilestradiol para todos os catalisadores.

Em 2016, Sun e colaboradores⁸⁵, estudaram o processo Fenton homogêneo para degradação de alguns estrogêneos em pHs variando entre 3 e 11, dentre eles o EE2 e observaram um aumento na razão de degradação com a diminuição do pH, para pH 7 foi obtido 70,9% de degradação enquanto que para pH 3 o valor foi 84,1% durante 24 horas de reação.

No presente trabalho, apesar de não ter sido possível estabelecer uma relação pH com a razão de degradação, é possível notar que os materiais RS660 e RS860 apresentaram valores de remoção acima de 80% para os pHs 3 e 7 em apenas 6 horas de reação, o que está de acordo com os resultados de decomposição de peróxido obtidos para esses materiais.

(i) Estudo cinético para o processo Fenton

O efeito do tempo foi avaliado para a remoção do EE na reação Fenton em pH 3 para os materiais RS660 e RS860 que se mostraram os melhores catalisadores (Figura 23) e para avaliar a influência do tratamento térmico do rejeito na cinética foi realizada uma comparação com RS.

O estudo da cinética do processo Fenton para a degradação do 17 α -etinilestradiol (Figura 24) mostrou que na presença dos catalisadores reduzidos

termicamente (RS660 e RS860) a reação apresentou melhores resultados e maiores velocidades de remoção em relação ao rejeito (RS). A distribuição dos resultados mostra que para os catalisadores tratados termicamente até 120 minutos ocorre um aumento maior da razão de remoção e após esse tempo, a reação ocorre mais lentamente até atingir a estabilização. Já na presença de RS, o aumento ocorre até 180 minutos e a partir deste tempo começa a estabilização da degradação até os 360 minutos.

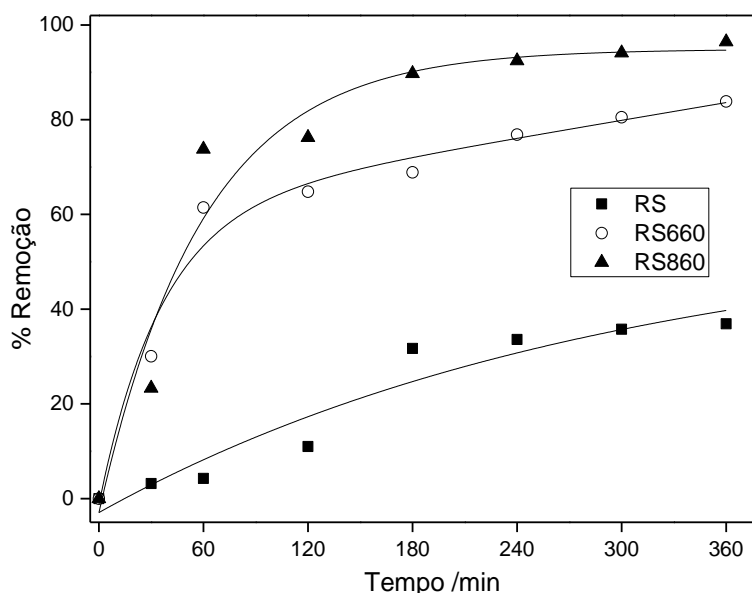


Figura 24. Porcentagem de remoção versus tempo no processo Fenton para o 17 α -etinilestradiol na presença dos catalisadores RS, RS660 e RS860 (50,0 mg L⁻¹ do hormônio, 0,25 mol L⁻¹ de H₂O₂ e pH 3).

A tendência observada para a velocidade da reação de remoção do hormônio para o processo Fenton mostrou a importância da presença de íons Fe²⁺ no meio reacional uma vez que os materiais tratados termicamente. Apesar dos tempos de estabilização de reação terem sido os mesmos para as reações ocorridas na presença de RS660 e RS860 é possível observar que quando o RS860 é utilizado o valor máximo de porcentagem de remoção é maior do que quando o RS660 é utilizado, indicando assim a influência da presença de íons Fe²⁺ na reação, uma vez que o RS860 é o material que possui maior porcentagem de íons Fe²⁺ em sua estrutura. O mecanismo dessa reação pode estar ocorrendo de forma direta, com interação do catalisador

diretamente com o H_2O_2 , ou de forma indireta com lixiviação do catalisador e interação de íons Fe^{2+} dispersos no meio reacional com o H_2O_2 ⁵¹.

b) *Processo foto-Fenton*

(i) Avaliação do pH

Para o processo foto-Fenton (Figura 25) também não é possível determinar o melhor pH de estudo. Além disso, a ação da luz UV juntamente com o peróxido de hidrogênio já se mostrou muito eficaz (B+px) com razões de degradação próximas e/ou acima de 80%. Sendo assim, nessas condições, a avaliação da influência da atividade catalítica dos diferentes materiais é difícil de ser avaliada. Apesar disso, novamente os melhores resultados foram observados para os materiais RS660 e RS860, respectivamente, que apresentaram elevados teores de Fe^{2+} em suas estruturas e os maiores valores de decomposição de peróxido.

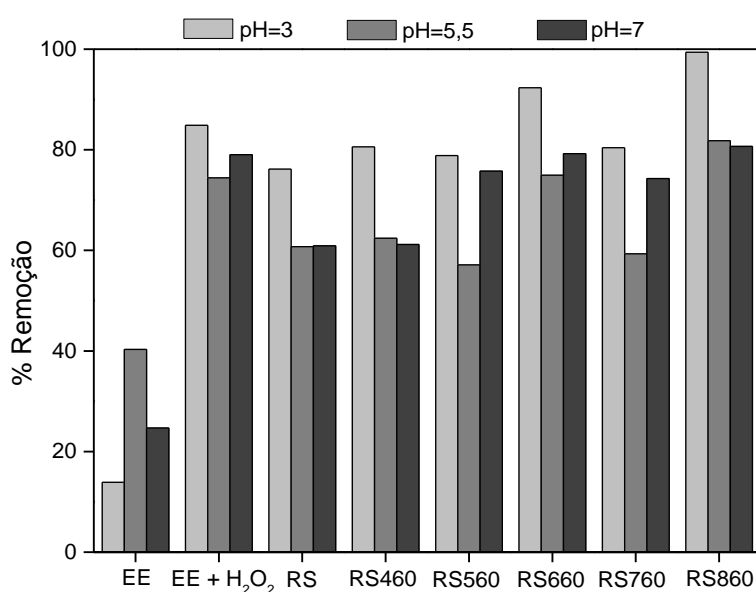


Figura 25. Efeito do pH no processo foto Fenton de remoção do 17 α -etinilestradiol para todos os catalisadores.

A fotólise pode ocorrer de forma direta quando as próprias moléculas orgânicas absorvem a luz UV e com isso ocorre sua degradação ou de forma indireta que é quando agentes fotossintetizantes absorvem a luz UV e geram

espécies oxidantes reativas no meio reacional que são capazes de promover a degradação da molécula orgânica. A adição de H_2O_2 no meio reacional aumenta a degradação fotocatalítica indireta, uma vez que esta molécula absorve na faixa de 200 a 290 nm (mesma faixa do EE) e é capaz de produzir radicais hidroxila no meio reacional³¹.

Frontistis e colaboradores (2015)³¹ avaliaram o efeito do pH na degradação de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de EE para os pH 3, 5 e 8 em 10 minutos de reação e constataram um aumento na razão de remoção do EE com o aumento do pH com razões de 67%, 82% e 92% para os pH 3, 5 e 8, respectivamente. Comparando os dados deste artigo com os obtidos no presente trabalho pode-se perceber que a reação apresentada no trabalho citado ocorreu em uma velocidade muito mais alta e com significativas razões de degradação, porém a concentração avaliada também foi muito baixa ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) comparada com a utilizada neste trabalho (50mg L^{-1}).

(ii) Estudo cinético para o processo foto-Fenton

Assim como feito para o processo Fenton, o efeito do tempo foi avaliado para a remoção do EE na reação foto Fenton em pH 3 para os materiais RS660 e RS860 que se mostraram os melhores catalisadores (Figura 25) e para avaliar a influência da redução na cinética foi realizada uma comparação com RS.

A partir da Figura 26 é possível perceber a influência do tempo no processo foto-Fenton do 17α -etinilestradiol na presença dos catalisadores RS, RS660 e RS860. Quando a reação ocorre com o catalisador RS660 há uma tendência de estabilização após 360 minutos. Porém, para as reações na presença de RS e RS860 mesmo após 360 minutos ainda não há estabilização da reação, indicando que estes materiais conseguem promover uma maior remoção do hormônio em tempos maiores de reação.

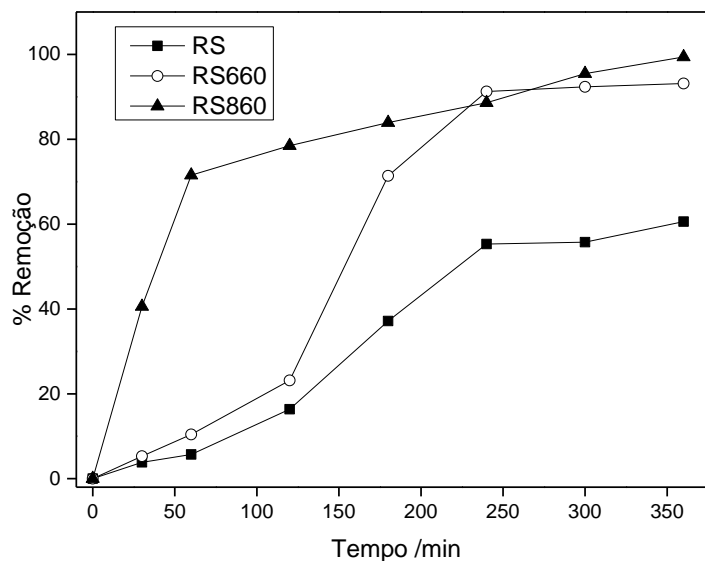


Figura 26. Porcentagem de remoção versus tempo no processo foto Fenton para o 17 α -etinilestradiol na presença dos catalisadores RS, RS660 e RS860 (50,0 mg L⁻¹ do hormônio, 0,25 mol L⁻¹ de H₂O₂, luz UVC e pH 3).

Ainda assim é possível estabelecer que há uma diferença significativa entre os catalisadores tratados termicamente e o rejeito para a porcentagem final de remoção. Mais uma vez, esses resultados demonstram a influência dos íons Fe²⁺ no meio reacional, assim como foi discutido para o processo Fenton.

c) Fotocatálise

(iii) Avaliação do pH

Da mesma forma que foi feita para os processos Fenton e foto-Fenton, para a fotocatálise também foi avaliado a influência do pH utilizando os pH 3, 5,5 e 7. Para comparação foi analisado o efeito da luz na degradação e/ou remoção solução de EE sem a presença de catalisadores.

Para o processo de fotocatálise (Figura 27) o pH 3 é facilmente identificado como o melhor pH de trabalho, pois as reações nesse pH levaram aos melhores resultados em relação aos obtidos para os pHs 5,5 e 7. Por outro lado, ao contrário do que foi observado para os processos Fenton e foto-Fenton, para a fotocatálise não foi possível determinar os materiais que apresentaram melhor atividade catalítica, pois todos apresentaram valores de

remoção semelhantes, exceto o RS que mostrou atividade catalítica inferior aos demais.

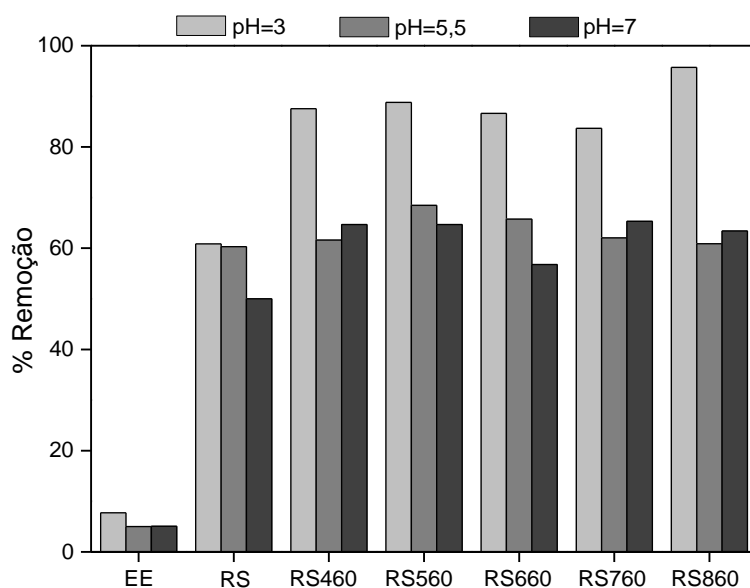


Figura 27. Efeito do pH no processo de fotocatalise de remoção do 17 α -etinilestradiol para todos os catalisadores.

A escolha da lâmpada UVC como fonte de irradiação na remoção do EE foi baseada no trabalho publicado em 2015 por Frontistis e colaboradores. A principal explicação para os melhores resultados desta lâmpada é que a faixa de emissão da lâmpada e a faixa de absorção da molécula de EE estão na mesma região. A lâmpada de UVC emite em 254 nm enquanto que a molécula de EE absorve na faixa de 200-300 nm com bandas características em 240 e 280 nm. Enquanto que a lâmpada UVA por sua vez emite na faixa de 350-400 nm, com emissão máxima em 365 nm e a luz solar possui 5% de luz UVA e os 95% restante é emissão na faixa do visível³¹.

Ao comparar os processos Fenton, foto-Fenton e fotocatalise percebe-se que para os três casos a reação em presença do material RS760 apresentou uma razão de remoção do 17 α -etinilestradiol menor do que os demais materiais tratados, o que não era esperado pois pela Figura 14 a quantidade de Fe^{2+} presente em sua estrutura é praticamente a mesma quantidade presente em RS860. Possivelmente, para o material RS760 esses íons estão mais presos dentro da estrutura e não conseguem interagir efetivamente com luz e/ou H_2O_2 . De fato, para esse material o teste de decomposição de peróxido

apresentou um resultado muito inferior em relação àqueles observados para os demais catalisadores, demonstrando que realmente os íons ferrosos desse catalisador não estão efetivamente disponíveis.

(iv) Estudo cinético para o processo de fotocatalise

O mesmo estudo de efeito do tempo realizado para os processos Fenton e foto-Fenton também foram avaliados para a remoção do EE na reação de fotocatalise em pH 3 para os materiais RS660 e RS860 que se mostraram os melhores catalisadores (Figura 27) e para avaliar a influência da redução na cinética foi realizada uma comparação com RS.

A partir da Figura 28 é possível acompanhar a cinética da reação no processo de fotocatalise do 17 α -etinilestradiol na presença dos catalisadores RS, RS660 e RS860. Pode-se observar que mesmo após 480 minutos de reação não houve uma estabilização na presença de nenhum dos três catalisadores. Neste caso, a diferença entre RS660 e RS860 é menos acentuada do que para os processos Fenton e foto-Fenton.

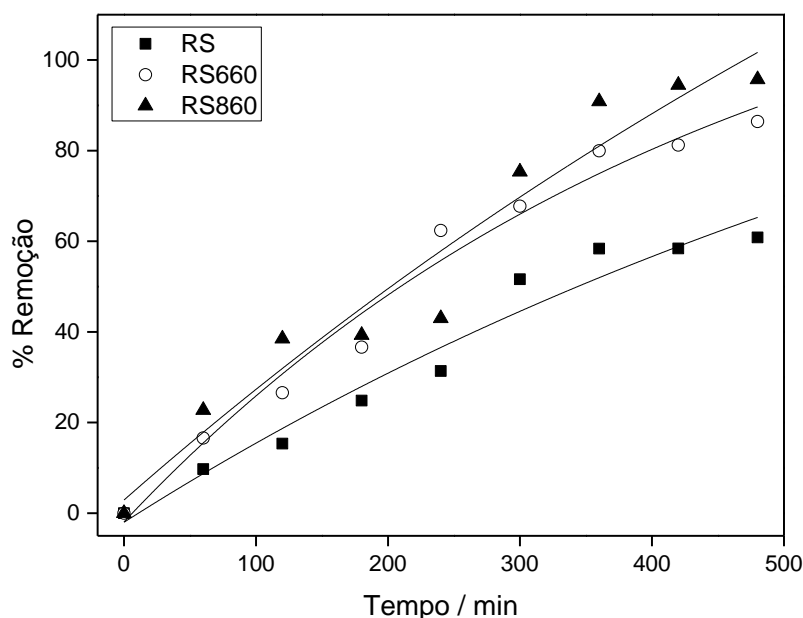


Figura 28. Porcentagem de remoção versus tempo no processo foto Fenton para o 17 α -etinilestradiol na presença dos catalisadores RS, RS660 e RS860 (50,0 mg L⁻¹ do hormônio, 6 horas de reação, luz UVC e pH 3).

E apesar dos resultados para os materiais tratados terem sido melhores do que para RS, a diferença entre eles foi menor do que as observadas anteriormente para os processos Fenton e foto-Fenton. Essa menor diferença pode estar ocorrendo devido ao processo cíclico de geração de Fe^{2+} a partir de Fe^{3+} quando há irradiação de luz UVC, pois o catalisador RS é rico em fases que contém Fe^{3+} (hematita e goethita) que podem estar sofrendo lixiviação com liberação de íons Fe^{3+} para o meio reacional ou promovendo a catálise direta⁵⁷⁻⁵⁹.

Outro fator que pode ser o responsável por essa menor diferença é a pequena variação do valor de *bandgap* dos materiais. Em 2017, Giannakis e colaboradores⁷⁹, estudaram o tratamento de vírus em águas residuais por fotocatalise e avaliaram a influência do valor de *bandgap* para inativação desses vírus. Foi descoberto que a wustita, hematita, goethita e maghemita apresentaram alta capacidade de inativação, sendo que para a wustita a velocidade de inativação foi muito mais rápida. Enquanto que para a magnetita não foi observado inativação dos vírus pois seu valor de *bandgap* é muito pequeno, sugerindo uma recombinação rápida de elétron-lacuna.

Portanto, aplicando ao presente trabalho, os materiais RS660 e RS860 possuem uma porcentagem alta das fases de Fe^{2+} (possivelmente wustita) e magnetita. Enquanto que RS possui em sua composição goethita e hematita. Como apresentado pelo trabalho de Giannakis *et al.* wustita, goethita e hematita possuem valores de *bandgap* que garantem a melhor atividade destes como catalisador enquanto que magnetita pode ocasionar a diminuição da atividade desses catalisadores. E é por isso que a diferença entre a velocidade de reação de remoção do EE para a fotocatalise não foi tão acentuada como para os outros processos, pois a presença de hematita e goethita no material RS aumentaram a atividade fotocatalítica do material.

Comparando as velocidades dos três processos estudados (Fenton, foto-Fenton e fotocatalise) que estão apresentadas pelas Figuras 24, 26 e 28 respectivamente, pode-se dizer que nos três casos os materiais reduzidos termicamente (RS660 e RS860) se mostraram mais eficientes como catalisadores dessas reações apresentando maior porcentagem de remoção, apesar do processo fotocatalítico apresentar uma diferença menos acentuada do que para os outros processos.

Em relação à influência da redução do material na atuação do catalisador pode-se inferir que o Fenton é o processo há maior diferença de porcentagem remoção quando a reação ocorre na presença dos materiais tratados termicamente em relação ao rejeito. Em relação à cinética de reação, não se pode fazer uma comparação precisa entre os três processos pois não houve estabilização no processo foto-Fenton para os catalisadores RS660 e RS e no processo de fotocatalise para todos os catalisadores.

Com o objetivo de ajudar a avaliar se a capacidade catalítica desses materiais é mantida mesmo após vários ciclos reacionais na remoção do 17 α -etinilestradiol, foram realizados testes de reuso para o material RS860 para todos os processos estudados (Fenton, foto-Fenton e fotocatalise). Este material foi escolhido para o reuso por ter apresentado melhor atividade catalítica em todos os processos.

(v) Reuso para os processos Fenton, foto-Fenton e fotocatalise

A Figura 29 exibe os resultados do reuso do catalisador RS860 quando submetido a três ciclos reacionais para os processos Fenton, foto Fenton e fotocatalise. É possível notar que o material perde cerca de 20% de atividade do primeiro para o terceiro ciclo reacional em todos os processos.

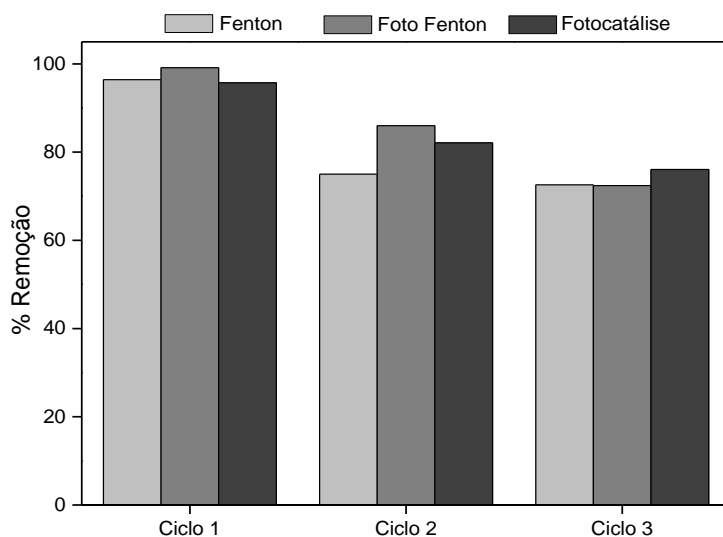


Figura 29. Avaliação da capacidade catalítica do material RS860 em três ciclos reacionais para os processos Fenton, foto Fenton e fotocatalise do 17 α -etinilestradiol.

Esses resultados podem estar relacionados à perda de material após a centrifugação em cada reação ou a porcentagem de remoção pode ser proveniente de uma combinação entre os processos heterogêneo e homogêneo, significando que uma parte de íons ferro pode estar sendo lixiviada para a solução.

A seguir serão apresentados os resultados para os processos Fenton, foto Fenton e fotocatalise utilizando o corante Ponceau S como molécula alvo de estudo.

4.2.2. Corante Ponceau S

a) Fenton e foto-Fenton

O corante Ponceau S possui quatro principais bandas de absorção na região do ultravioleta-visível que são facilmente distinguíveis e detectáveis por espectroscopia nessa região. Três dessas bandas estão na região do UV (238, 311 e 351 nm) e a quarta está na região do visível (520 nm).

As Figuras 30 e 31 apresentam os espectros de absorção na região do UV-Vis das soluções do corante Ponceau S após processos Fenton e foto-Fenton, respectivamente, na presença do rejeito e dos materiais RS460, RS560, RS660, RS760 e RS860, após 6 horas de reação. Também são mostrados os espectros das soluções das reações na ausência dos catalisadores e na ausência de H₂O₂.

Tanto para o processo Fenton quanto para o foto-Fenton pode-se perceber que na presença de todos os catalisadores tratados termicamente em atmosfera redutora ocorreu o desaparecimento de todas as bandas (238, 311, 351 e 520 nm) enquanto que para a reação na presença do RS houve diminuição das bandas em 351 e 520 nm e desaparecimento das bandas em 238 e 311 nm para o processo Fenton e desaparecimento de todas as bandas para o processo Foto Fenton.

A banda em 238 nm é referente à absorção da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ dentro do sistema benzóico, enquanto que as bandas em 311 e 351 nm são atribuídas à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ entre dois anéis aromáticos adjacentes (anel naftênico). O

desaparecimento dessas bandas à medida que a reação procede são indícios de degradação de anéis aromáticos do corante⁸⁶.

A banda em 520 nm, responsável pela coloração do Ponceau S, é associada à absorção da transição $n \rightarrow \pi^*$ das ligações N=N, C=N e C=O de grupos cromóforos. A diminuição desta banda com o passar do tempo pode indicar a clivagem de ligações N-N e/ou ligações C-N presentes no Ponceau S. Esse fenômeno ocorre devido ao ataque dos radicais $\bullet\text{OH}$ ao grupo azo ocasionando a abertura da dupla ligação -N=N- seguida pela quebra dos sistemas π conjugados da cadeia longa⁸⁶.

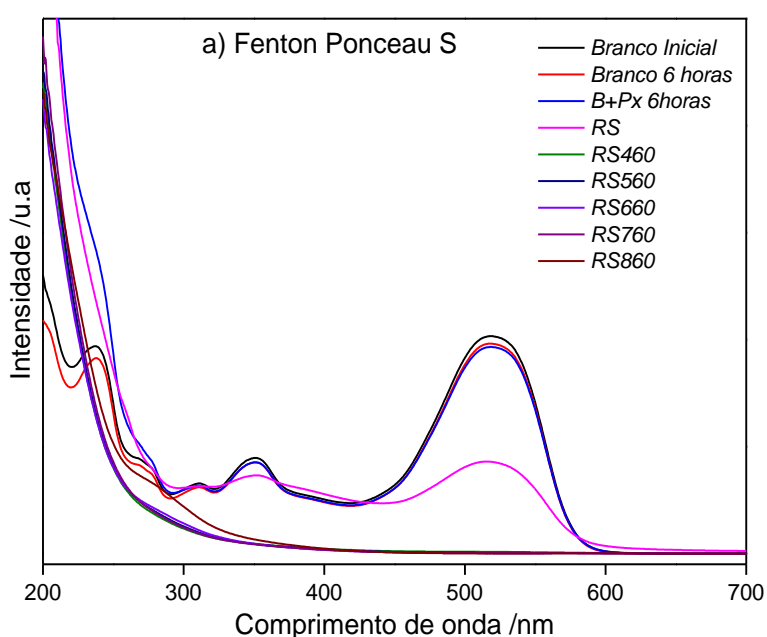


Figura 30. Espectros das soluções de corante após o processo Fenton (a) do corante Ponceau S (20,0 mg L⁻¹ do corante, 6 horas de reação, 0,25 mol L⁻¹ de H₂O₂ e pH 3).

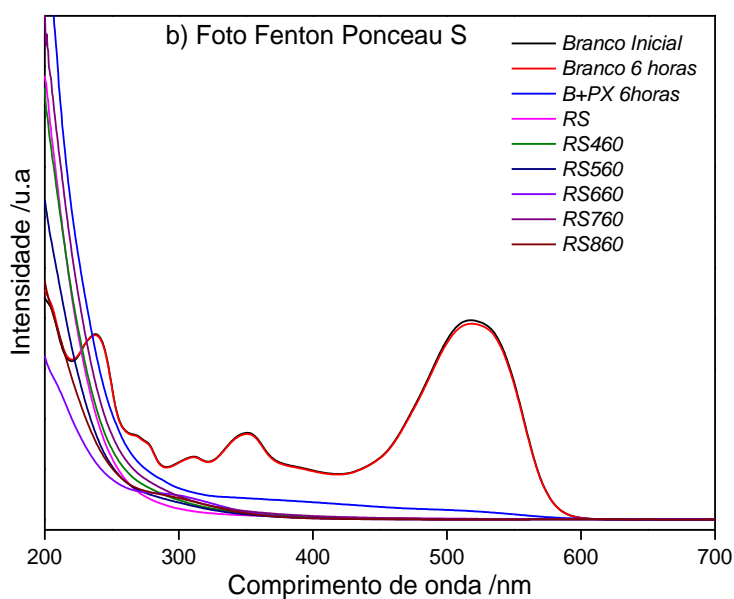


Figura 31. Espectros das soluções de corante após o processo foto-Fenton (b) do corante Ponceau S ($20,0 \text{ mg L}^{-1}$ do corante, 6 horas de reação, $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 , luz UVC e pH 3).

A principal diferença que se pode notar ao comparar os processos Fenton e foto-Fenton em pH 3 é que para o processo foto-Fenton a porcentagem de remoção de cor apenas com peróxido e luz já foi muito alta, (95,7%), sendo assim não foi possível avaliar a influência dos diferentes catalisadores nesse processo.

(i) Avaliação do pH

Para a descoloração da solução do corante na presença dos materiais pelos processos Fenton e foto-Fenton foi avaliada a influência do valor do pH nos mesmos. Para esses testes, os valores de pH das soluções dos corantes foram ajustados para 3; 5,5 e 7. As Figuras 32 e 33 apresentam os resultados de descoloração da solução do corante, pelos processos Fenton e foto-Fenton, utilizando o rejeito e os materiais sintetizados como catalisadores avaliados durante 6 horas de reação. Para o processo Fenton, os melhores resultados obtidos foram aqueles realizados em valores de pH igual a 3, com remoções acima de 99,5% na presença de todos os materiais reduzidos termicamente. Entretanto, para o catalisador RS a remoção foi de 42,1%, valor

significativamente inferior aos dos catalisadores produzidos, indicando assim que a síntese de materiais foi importante para formação de fases de ferro que tornaram os catalisadores mais eficientes para remoção do corante.

Para o pH 3 não foram constatadas diferenças significativas nas atividades dos diferentes materiais tratados termicamente. Possivelmente, a quantidade de fases ativas de ferro em todos estes catalisadores já foi suficiente para garantir eficiência na remoção de cor do Ponceau S.

Ao avaliar a influência dos outros valores de pH no processo Fenton percebe-se que não houve uma tendência para as reações realizadas na presença dos diferentes catalisadores. Os piores resultados foram obtidos em valores de pH iguais a 5,5. Nesse caso todos os catalisadores apresentaram porcentagens de remoção menor que 20,0%. Já em pH 7 nota-se que a maioria dos materiais mostraram porcentagens menores do que 40,0% de remoção de cor após 6 horas de reação, exceto RS460 e RS860 que apresentaram mais que 60% de descoloração.

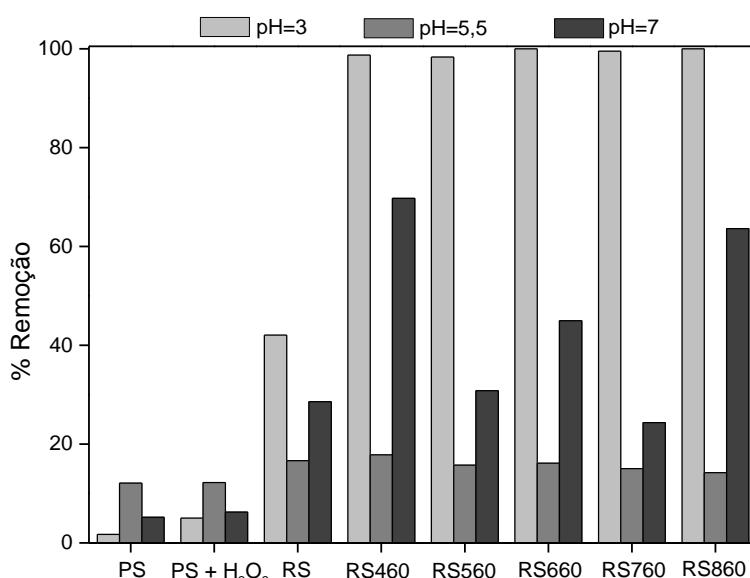


Figura 32. Efeito do pH no processo Fenton de descoloração do Ponceau S para todos os catalisadores.

Para o processo foto-Fenton (Figura 33) não é possível afirmar sobre a atividade dos catalisadores estudados para os pHs 3 e 5,5 pois apenas o peróxido de hidrogênio juntamente com a luz UV (PS + H₂O₂) e sem quaisquer catalisadores foram responsáveis por uma remoção acima de 90,0% enquanto que para o pH 7 a remoção foi inferior a 60,0%. Portanto, só é possível avaliar

o comportamento dos catalisadores para pH 7, uma vez que para este pH houve um aumento representativo da taxa de remoção do Ponceau S na presença dos catalisadores.

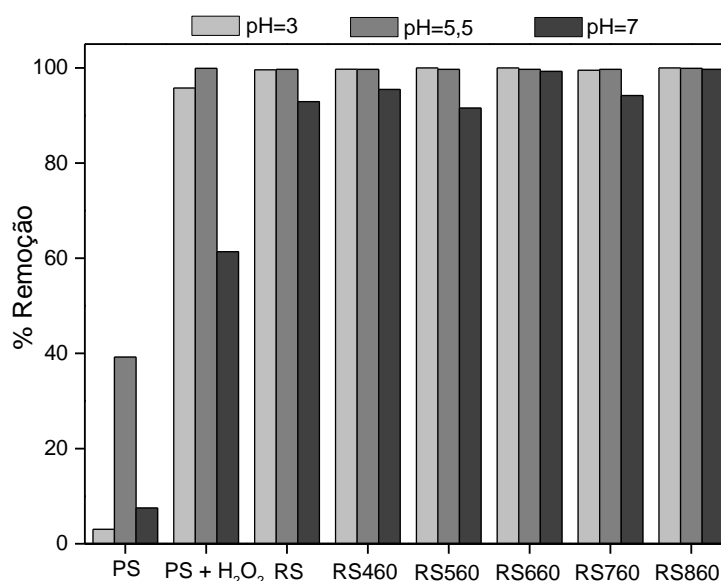


Figura 33. Efeito do pH no processo foto Fenton de descoloração do Ponceau S para todos os catalisadores.

Marathe e Shrivastava (2014)⁸⁷ constataram que a taxa de remoção de cor do Ponceau S aumentava com o aumento do pH até o valor de pH 8, porém para valores acima deste havia uma queda desta taxa. Em 2009, Meena et al.⁸⁸ haviam observado a mesma tendência e atribuíram esse fenômeno à maior disponibilidade de íons OH^- em valores de pH básicos. Então, esses íons se combinam com buracos formados no catalisador devido à excitação eletrônica e com isso são gerados radicais $\bullet\text{OH}$, o que aumenta a velocidade e taxa de remoção da reação. Ao contrário da tendência que foi observada nesses dois trabalhos da literatura, no presente trabalho não foi possível descrever uma tendência em relação ao pH para o processo foto Fenton.

Acima do pH 8 a quantidade de íons OH^- no meio reacional aumenta consideravelmente e começa haver competição entres estes íons para se ligarem aos sítios ativos do catalisador e com isso a razão de íons OH^- ligados ao catalisador diminui, decrescendo assim a quantidade de radicais $\bullet\text{OH}$ formados e conseqüentemente a remoção de cor do Ponceau S⁸⁸. Essa justificativa explica a escolha dos pHs 3, 5,5 e 7 para estudo no presente trabalho.

Como visto pelas Figuras 32 e 33, todos os materiais reduzidos termicamente apresentaram altas porcentagens de remoção de cor em pH 3. Contudo, de maneira geral foi observada uma tendência que indicou que os materiais RS660 e RS860 foram um pouco melhores que os demais. Tendo em vista isso, foram realizados estudos cinéticos dos processos Fenton e foto Fenton para esses dois catalisadores. Além disso, os mesmos testes foram realizados na presença do rejeito com o objetivo de avaliar a influência do tratamento térmico feito em atmosfera redutora.

(ii) Estudo cinético do processo Fenton

A partir da Figura 34 é possível observar que a reação Fenton na presença do catalisador RS860 apresentou uma velocidade superior às observadas na presença dos materiais RS660 e RS, atingindo um máximo de remoção de cor de 98,9% após 30 minutos. A reação na presença do catalisador RS660 também apresentou alta porcentagem de remoção, 99,5%, porém isso ocorre apenas após 6 horas de reação, indicando assim que sua velocidade é mais lenta que a observada para RS860. Por outro lado, o catalisador que não foi previamente tratado (RS) mostra um máximo de remoção de aproximadamente 42,0% após 6 horas de reação, mostrando sua inferior eficácia quando comparado aos demais catalisadores.

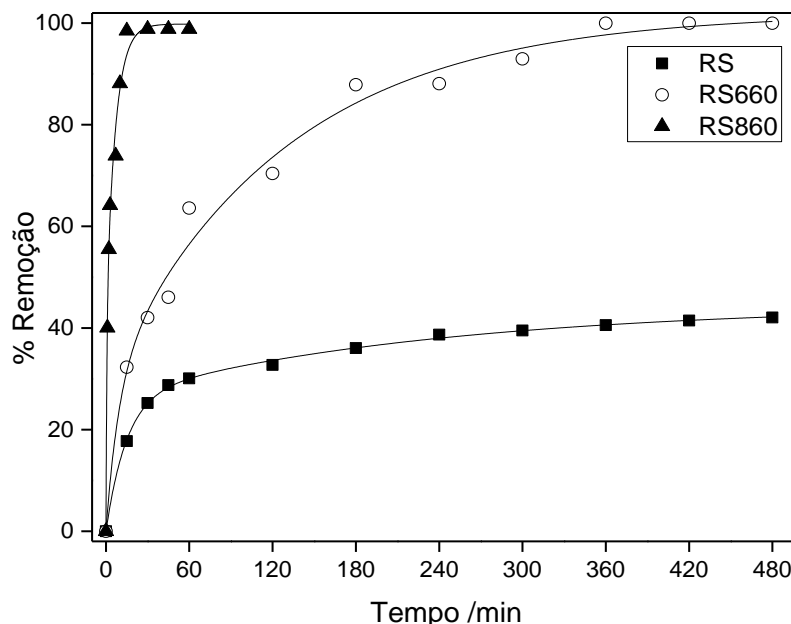


Figura 34. Porcentagem de remoção de cor versus tempo no processo Fenton para o Ponceau S na presença dos catalisadores RS, RS660 e RS860 (20 mg L⁻¹ do corante, 0,25 mol L⁻¹ de H₂O₂ e pH 3).

O estudo da cinética da reação na presença dos três catalisadores mostra que quando o catalisador utilizado é o RS860 ocorre um rápido aumento da porcentagem de degradação nos primeiros 15 minutos de reação atingindo 98,2% de remoção, após esse tempo a velocidade da reação diminui consideravelmente atingindo o equilíbrio em 60 minutos com uma remoção de 98,9%. Na presença de RS660, a reação atingiu um valor de remoção total final um pouco maior do que o de RS860 (99,5%), contudo a velocidade da reação é muito mais lenta. O aumento da razão de remoção de cor é mais acentuado nos primeiros 180 minutos atingindo 87,9% e após isso a velocidade diminui até se estabilizar em 480 minutos com 99,5% de degradação. Quando foi utilizado o catalisador RS, a velocidade da reação foi maior até os primeiros 60 minutos em que se obteve 30,1% de remoção de cor, em seguida a velocidade diminui até atingir o equilíbrio em 42,0% após 480 minutos de reação.

A tendência observada para a velocidade da reação de remoção de cor para o processo Fenton mostrou a importância da presença de íons Fe²⁺ no meio reacional assim como observado para o processo Fenton do 17 α -etinilestradiol. Apesar de valores finais de porcentagem de remoção de cor similares para as reações ocorridas na presença de RS660 e RS860 é possível

observar que quando o RS860 é utilizado o valor máximo de porcentagem de descoloração é obtido após 60 minutos de reação, indicando assim a importância da presença de íons Fe^{2+} na reação, uma vez que o RS860 é o material que possui maior porcentagem de íons Fe^{2+} em sua estrutura.

Esses resultados obtidos são mais expressivos do que os obtidos por El-Desoky e colaboradores (2010)⁴⁸. Estes pesquisadores estudaram a remoção de cor do Ponceau S utilizando oxidação por Fenton homogêneo eletroquímico. Os pHs avaliados foram 2,5, 3,5 e 4,5 com remoções de 100% para os tempos de 180, 390 e 510 minutos, respectivamente. A velocidade da reação de remoção no caso apresentado foi muito mais lenta do que a obtida no presente trabalho para o catalisador RS860.

(iii) Estudo cinético do processo foto-Fenton

A cinética do processo foto-Fenton ilustrada pela Figura 35 demonstra que apesar da reação ter atingido uma taxa de remoção de 100% após 6 horas na presença dos três catalisadores, a velocidade de descoloração na presença de cada material é diferente. Quando a reação ocorre com a presença de RS860 ocorre 100% de remoção de cor após 60 minutos enquanto que quando o RS660 é utilizado como catalisador, a remoção de 100% de cor acontece após 180 minutos e na presença de RS, apenas após 360 minutos.

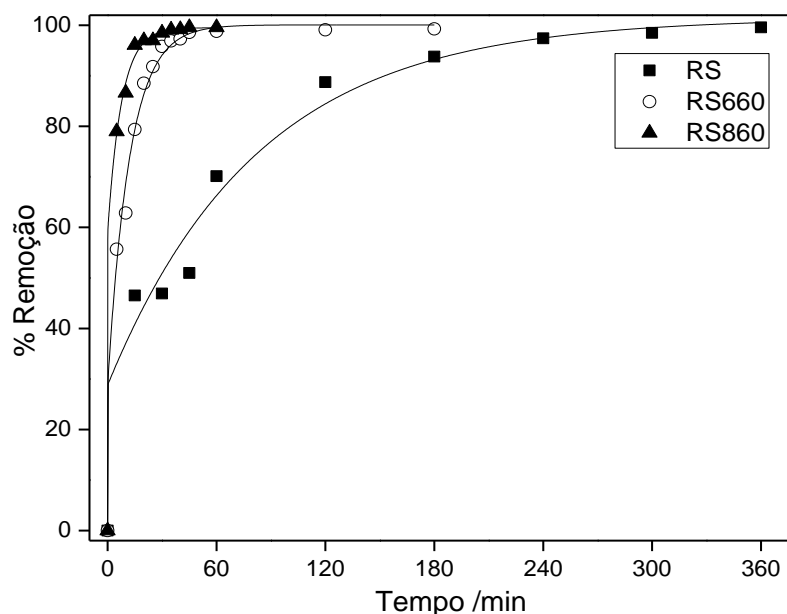


Figura 35. Porcentagem de remoção de cor versus tempo no processo foto-Fenton para o Ponceau S na presença dos catalisadores RS, RS660 e RS860 (20 mg L⁻¹ do corante, 0,25 mol L⁻¹ de H₂O₂, luz UVC e pH 3).

A distribuição de pontos mostra que em presença de RS860 a velocidade de reação é muito mais alta do que para os demais catalisadores, uma vez que a porcentagem de remoção aumenta rapidamente nos primeiros 15 minutos e após isso o aumento é mais lento até obtenção de 100% de remoção em 60 minutos. Para reação com o catalisador RS660, os primeiros minutos também são os de maior velocidade da reação, contudo isso ocorre até 45 minutos e após isso a reação se torna mais lenta. E por fim, quando o RS é utilizado como catalisador, a razão de remoção de cor possui um aumento crescente até 120 minutos, após isso o aumento se dá de forma mais lenta até que se atinja o máximo de remoção em 360 minutos.

Ao comparar as Figuras 34 e 35 pode-se perceber que o processo foto-Fenton possui uma maior velocidade para de remoção de cor do Ponceau S quando na presença dos catalisadores termicamente tratados (RS660 e RS860) se comparado ao processo Fenton.

Contudo, não foi possível avaliar a atividade catalítica dos materiais para o processo foto-Fenton uma vez que todos os catalisadores atingiram 100% de descoloração durante o tempo de reação avaliado. Já para o processo Fenton, foi possível observar diferenças expressivas entre as velocidades de reação na

presença dos materiais reduzidos, enquanto que a reação realizada com o rejeito como catalisador mostrou uma razão de remoção muito inferior. Portanto, o processo Fenton se mostrou seletivo em relação aos catalisadores reduzidos e novamente evidenciou a importância da quantidade de Fe^{2+} nas reações do tipo Fenton.

b) Fotocatálise

(i) Avaliação do pH

Os resultados de degradação obtidos para o processo de fotocatalise estão expostos na Figura 36. É possível perceber que há uma diferença acentuada de remoções em valor de pH 3 em relação àqueles obtidos para pHs 5,5 e 7. Mais uma vez a reação em pH 3 foi a que apresentou as melhores taxas de remoção para todos os catalisadores. Contudo, observa-se que para este pH a luz já foi muito eficaz sem a presença dos catalisadores, portanto, considerando este fator e o fato de que a porcentagem de remoção para os pHs 5,5 e 7 foram abaixo de 10,0% para todos os materiais, pode-se dizer que a fotocatalise não foi eficaz para nenhum dos pHs testados.

Entretanto, um dado importante pode ser observado para o pH 3: novamente fica evidenciado a vantagem dos materiais tratados termicamente em relação ao rejeito que apresentaram razões de remoção acima de 95,0% enquanto RS mostrou uma remoção de 52,0%, valor menor inclusive do que para o processo sem catalisador.

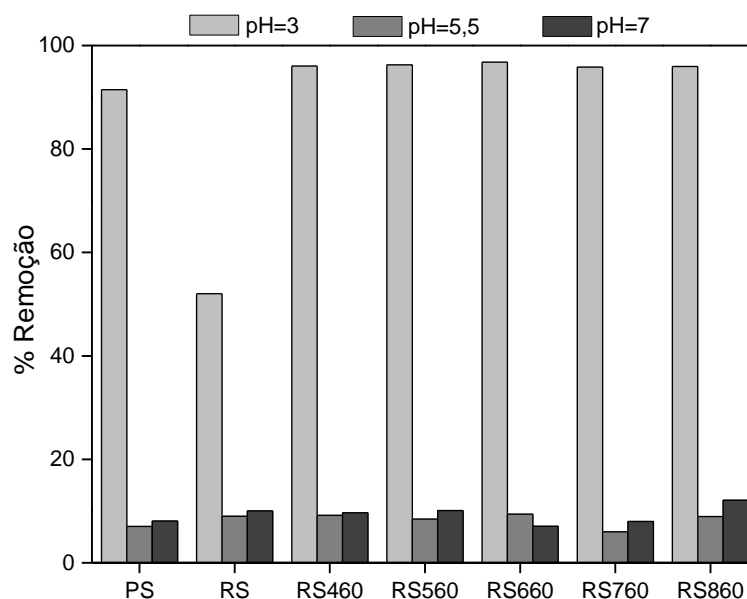


Figura 36. Efeito do pH na fotocatalise para degradação do Ponceau S para todos os catalisadores.

Outro fator relevante observado na Figura 36 é que não foi observado um melhor pH de trabalho ou material tratado termicamente para ser utilizado como catalisador na fotocatalise. Muito similar ao que ocorreu para o processo foto Fenton, porém naquele caso as taxas de remoção foram altas devido à presença de um agente oxidante (H_2O_2).

(ii) Estudo cinético do processo de fotocatalise

Para a fotocatalise é observado que a reação de descoloração ocorre de forma mais lenta em relação aos processos apresentados anteriormente na presença dos três catalisadores (RS, RS660 e RS860) levando 8 horas para estabilização (Figura 37). Os materiais tratados termicamente nas temperaturas de 660°C e 860°C mostraram velocidade muito similar, corroborando com os dados da Figura 36 de que não há diferença entre os catalisadores tratados termicamente nesse processo.

Contudo, é nítida a diferença entre os catalisadores tratados termicamente e o rejeito, que apresentou uma taxa de remoção lenta com máximo de remoção próximo de 40%. A partir do gráfico pode-se perceber ainda que todos os materiais demonstram um aumento de remoção maior

durante os primeiros 180 minutos, em seguida essa razão diminui até ser atingida a estabilidade.

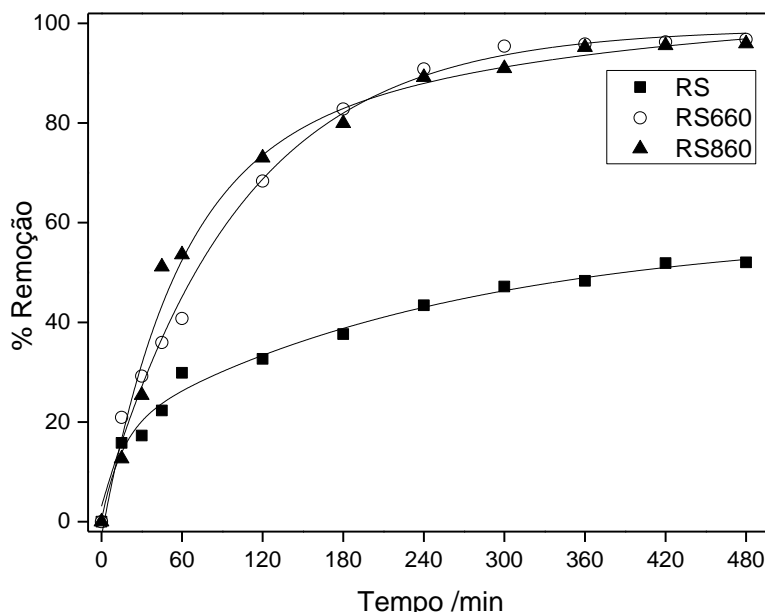


Figura 37. Porcentagem de remoção de cor versus tempo no processo de fotocatalise de degradação do Ponceau S para os catalisadores RS, RS660 e RS860 (20,0 mg L⁻¹ do corante, luz UVC e pH 3).

Em 2011, Patil, Naik e Shrivastava⁴ utilizaram nanopartículas de pentóxido de nióbio com carbono na reação de fotocatalise do Ponceau S e obtiveram 95,5% de remoção de cor após 150 minutos. Neste trabalho, foram obtidos resultados similares (acima de 95% de remoção) para os catalisadores RS660 e RS860, porém isso ocorreu após 480 minutos. É importante ressaltar que os catalisadores utilizados nos dois casos possuem características diferentes e não podem ser diretamente comparados, contudo os catalisadores RS660 e RS860 são provenientes de um rejeito de mineração que não possuía aplicação anterior, além disso é composto por uma mistura de óxidos de ferro, sílica e demais compostos que podem interferir em sua atividade catalítica.

Ao comparar a cinética de reação para os processos de Fenton, foto-Fenton e fotocatalise é possível afirmar que a reação procede mais lentamente no processo de fotocatalise e não há diferença significativa entre os catalisadores RS660 e RS860. Para o processo foto-Fenton também não há diferença entre os catalisadores reduzidos termicamente e mesmo a reação na presença de RS apresentou alta porcentagem de remoção, apesar de que na

presença desse último a reação ocorre mais lentamente. O processo Fenton, é, portanto, dentre os três apresentados o que demonstra uma maior diferença na cinética da reação na presença dos catalisadores reduzidos e evidencia a menor atividade do rejeito em relação aos materiais sintetizados.

Assim como para o 17 α -etinilestradiol, foram realizados testes de reuso para o material RS860 para todos os processos estudados (Fenton, foto-Fenton e fotocatalise) no caso do corante Ponceau S.

(iii) Reuso para os processos Fenton, foto-Fenton e fotocatalise

Na Figura 38 estão apresentados os resultados do reuso do catalisador RS860 quando submetido a três ciclos reacionais dos processos Fenton, foto-Fenton e fotocatalise para o corante Ponceau S. Para o processo foto-Fenton não houve mudança na porcentagem de remoção de cor mesmo após os três ciclos. Para a fotocatalise houve um decréscimo de aproximadamente 5,0% da descoloração, indicando então que para esses dois processos o catalisador RS860 não sofreu desativação em três ciclos reacionais. Contudo, para o processo Fenton é observada uma perda catalítica de mais de 50,0% no terceiro ciclo em relação à primeira reação. Esse fenômeno pode estar relacionado à perda de material durante a centrifugação e/ou filtração ou lixiviação das fases de ferro para o meio reacional.

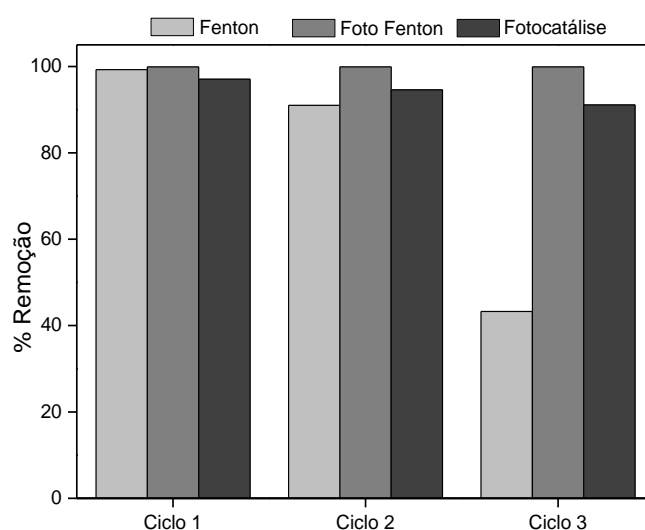


Figura 38. Avaliação da capacidade catalítica do catalisador RS860 em três ciclos reacionais para os processos Fenton, foto Fenton e fotocatalise do Ponceau S.

Com base nos resultados apresentados é possível fazer algumas considerações sobre o trabalho realizado. Pela teoria do processo Fenton e foto-Fenton era esperado que os catalisadores com maior teor de Fe^{2+} fossem os que apresentassem a maior capacidade catalítica. E de fato isso foi observado para os catalisadores RS660 e RS860, contudo seguindo esta premissa o RS760 também deveria ter apresentado alta capacidade catalítica e isso não foi verificado. Isso pode estar relacionado ao fato do Fe^{2+} presente na estrutura deste material não estar tão superficialmente disponível quanto os que estão presentes em RS660 e RS860, ou seja, não estão tão disponíveis para participarem da reação. Esse fato foi confirmado por testes de decomposição de peróxido.

De forma geral os resultados de remoção para os processos Fenton foram os mais satisfatórios para o corante Ponceau S e para o hormônio 17 α -etinilestradiol. O processo foto-Fenton também demonstrou altas razões de remoção, porém para esta reação foi observado que a ação da luz UV combinada com o H_2O_2 já foi suficiente para promover a maior parte da degradação dos poluentes orgânicos. Além disso, este não se mostrou um processo seletivo para os catalisadores, uma vez que todos apresentaram altas porcentagens de remoção.

O processo de fotocatalise também não foi um bom método para avaliar as atividades dos catalisadores. Foi o processo que apresentou as menores remoções para os dois contaminantes emergentes avaliados e com isso foi possível demonstrar a importância e eficácia do uso de um agente oxidante, como H_2O_2 , no meio reacional.

A avaliação do pH não mostrou uma tendência geral para nenhum dos dois compostos emergentes estudados. E a ordem mais observada de razões de remoção foi $\text{pH } 3 > 7 > 5,5$. Os estudos cinéticos feitos para os três processos no caso de cada analito estudado confirmou que as reações na presença do catalisador RS860 apresentam maior remoção e velocidade de reação, e foram importantes para comprovar as baixas porcentagens de remoção quando o catalisador RS está presente.

O reuso para o catalisador RS860 mostrou que, para as reações com 17 α -etinilestradiol, a perda máxima de capacidade catalítica após três ciclos reacionais foi de 20,0%. Entretanto, para as reações com Ponceau S, houve

uma perda máxima de 5,0% para os processos foto-Fenton e fotocátalise enquanto que para o processo Fenton a perda foi de aproximadamente 50,0%. Como essa queda de atividade para o processo Fenton foi discrepante em relação aos demais processos, pode estar relacionada à algum erro operacional durante a reação.

5 Conclusão

Os tratamentos térmicos de redução do rejeito de mineração em cinco temperaturas diferentes: 460, 560, 660, 760 e 860°C foram confirmadas pelos resultados de RTP, DRX e espectroscopia Mössbauer, com a formação de fases mais reduzidas de ferro após o tratamento. Pelo RTP do rejeito era esperada a obtenção de Fe^0 acima de 800°C, porém isso não foi observado pelo DRX e Mössbauer, possivelmente por dois motivos: (i) a taxa de aquecimento utilizada não foi suficiente para promover a redução das fases de ferro do rejeito a ferro metálico à esta temperatura ou (ii) houve a formação de Fe^0 porém logo em seguida ocorreu uma oxidação ainda dentro do tubo de quartzo durante o processo de redução. Os resultados de DRX e Mössbauer mostraram que a medida que a temperatura de redução aumenta, ocorre a redução de hematita e goethita à magnetita, com aumento da porcentagem de magnetita até 560°C, e após essa temperatura houve a redução de parte da magnetita a wustita, que foi observada por espectroscopia Mössbauer como aumento de fase de Fe^{2+} .

Segundo os resultados obtidos é possível concluir que o tratamento térmico do rejeito de mineração sob atmosfera redutora em diferentes temperaturas mostrou-se importante para a formação de fases de Fe^{2+} que aumentaram a eficiência desses materiais em relação ao rejeito nos processos oxidativos avançados estudados.

Os resultados do processo Fenton em pH 3 se destacaram para as reações com o corante Ponceau S e para o hormônio 17 α -etinilestradiol, com razões de remoção de 42,0%, 99,9% e 99,9% para os catalisadores RS, RS660 e RS860 respectivamente para o Ponceau S e 36,9%, 83,8% e 96,4% para os catalisadores RS, RS660 e RS860 respectivamente para o 17 α -etinilestradiol. Um fator importante a ser ressaltado é a diferença de remoção do rejeito puro para os rejeitos tratados termicamente, o que justifica o processo de redução. Por outro lado, os processos foto-Fenton e de fotocatalise não se mostraram seletivos.

Portanto, de uma forma geral o rejeito após passar por processo de redução se mostrou promissor para remover os contaminantes estudados. Não

é possível dizer se de fato ocorreu a oxidação/degradação dos compostos estudados pois os compostos formados após as reações não foram avaliados.

Como metas futuras para este trabalho está a avaliação aprofundada dos compostos que estão sendo formados durante os processos oxidativos avançados para identificar se está de fato ocorrendo degradação desses poluentes, e principalmente se os compostos formados não são tóxicos para o meio ambiente. Além disso, investigar a menor atividade do material RS760.

6 Referências

1. Governo do Estado de Minas Gerais. *Relatório: Avaliação dos efeitos e desdobramentos do rompimento da Barragem de Fundão em Mariana-MG*. (2016).
2. 1 Ano após o mar de lama - E agora? (2016). Disponível em: <http://especiais.g1.globo.com/minas-gerais/minas-gerais/desastre-ambiental-em-mariana/2016/1-ano-apos-o-mar-de-lama-e-agora/>. Acesso em 18 de maio de 2018.
3. CORNELL, R. M. & SCHWERTMANN, U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2003).
4. PATIL, B. N., NAIK, D. B. & SHRIVASTAVA, V. S. Photocatalytic degradation of hazardous Ponceau-S dye from industrial wastewater using nanosized niobium pentoxide with carbon. *Desalination* **269**, 276–283 (2011).
5. ALAANI, H. & HASHEM, F. K. S. Photocatalytic (UV-A/TiO₂) and photolytic (UV-A) degradation of steroid hormones: Ethinyl Estradiol, Levonorgestrel, and Progesterone. *Int. J. ChemTech Res.* **10**, 1061–1070 (2017).
6. CASTRO, P. T. A. *Entendendo a mineração no Quadrilátero Ferrífero*. Belo Horizonte: Ecológico, 2015.
7. FREITAS, L. da S. Avaliação dos minérios itabiritos compactos e semi-compactos em um circuito de britagem da samarco mineração s/a. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2014.
8. NUNES, A. P. L. Flotação de fosfatos presentes em minérios de ferro brasileiros. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2009.
9. U.S.Geological Survey. Global iron ore production data; Clarification of reporting from the USGS. *Mining engineering* **69**, 20–23 (2017).

10. Instituto Brasileiro de Museus (IBRAM). Informações e análise da economia mineral brasileira. (2012).
11. U.S. Geological Survey. Mineral Industry Surveys. *Minerals Yearbook*. 16 (2017).
12. U.S. Geological Survey. Iron Ore. *Miner. Commod. Summ.* **1**, 2016–2017 (2017).
13. DAS, S. K., KUMAR, S. & RAMACHANDRARAO, P. Exploitation of iron ore tailing for the development of ceramic tiles. *Waste Manag.* **20**, 725–729 (2000).
14. DE FREITAS, S. M. A. C. *et al.* Steel slag and iron ore tailings to produce solid brick. *Clean Technol. Environ. Policy* 1–9 (2018).
15. ZHAO, S., FAN, J. & SUN, W. Utilization of iron ore tailings as fine aggregate in ultra-high performance concrete. *Constr. Build. Mater.* **50**, 540–548 (2014).
16. YUE, Q. *et al.* Research on the characteristics of red mud granular adsorbents (RMGA) for phosphate removal. *J. Hazard. Mater.* **176**, 741–748 (2010).
17. LIANG, W. *et al.* Effect of strong acids on red mud structural and fluoride adsorption properties. *J. Colloid Interface Sci.* **423**, 158–165 (2014).
18. DE SOUZA, K. C. *et al.* Adsorption of reactive dye on seawater-neutralised bauxite refinery residue. *J. Colloid Interface Sci.* **396**, 210–214 (2013).
19. OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D. & PEREIRA, M. C. Óxidos De Ferro E Suas Aplicações Em Processos Catalíticos: Uma Revisão. *Quim. Nova* **36**, 123–130 (2013).
20. COSTA, R. C. C. *et al.* Novel active heterogeneous Fenton system based on $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (Fe, Co, Mn, Ni): The role of M^{2+} species on the reactivity towards H_2O_2 reactions. *J. Hazard. Mater.* **129**, 171–178 (2006).
21. ANDREOZZI, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water

- purification and recovery. *Catal. Today* **53**, 51–59 (1999).
22. GUIMARÃES, J. R. P. F. Disruptores endócrinos no meio ambiente: um problema de saúde pública e ocupacional. *Rev. Estud. Ambient.* **7**, (2005).
 23. MEYER, A. *et al.* Estarão alguns grupos populacionais brasileiros sujeitos à ação de disruptores endócrinos? *Cad. Saúde Pública* **15**, 845–850 (1999).
 24. ASSUNÇÃO, J. V. & PESQUERO, C. R. Dioxinas e furanos: origens e riscos. *Rev. Saude Publica* **33**, 523–530 (1999).
 25. BAIRD, C. *Química ambiental*. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
 26. FRONTISTIS, Z. *et al.* Fast degradation of estrogen hormones in environmental matrices by photo-Fenton oxidation under simulated solar radiation. *Chem. Eng. J.* **178**, 175–182 (2011).
 27. HWANG, S. *et al.* Oxidation of 17 α -ethinylestradiol with Mn(III) and product identification. *J. Hazard. Mater.* **155**, 334–341 (2008).
 28. HU, X. *et al.* Adsorption and heterogeneous Fenton degradation of 17 α -methyltestosterone on nano Fe₃O₄/MWCNTs in aqueous solution. *Appl. Catal. B Environ.* **107**, 274–283 (2011).
 29. PAN, Z. *et al.* Photocatalytic degradation of 17 α -ethinylestradiol (EE2) in the presence of TiO₂-doped zeolite. *J. Hazard. Mater.* **279**, 17–25 (2014).
 30. OLIVEIRA, H. G. *et al.* Remediation of 17- α -ethinylestradiol aqueous solution by photocatalysis and electrochemically-assisted photocatalysis using TiO₂ and TiO₂/WO₃ electrodes irradiated by a solar simulator. *Water Res.* **72**, 305–314 (2015).
 31. FRONTISTIS, Z. *et al.* UV and simulated solar photodegradation of 17 α -ethinylestradiol in secondary-treated wastewater by hydrogen peroxide or iron addition. *Catal. Today* **252**, 84–92 (2015).
 32. MUSLIM, M. *et al.* Decolorization of Diazo Dye Ponceau S by Fenton Process. **14**, 44–50 (2013).

33. BANNUR, S. V. *et al.* Protein determination by ponceau S using digital color image analysis of protein spots on nitrocellulose membranes. *Anal. Chem.* **267**, 382–389 (1999).
34. AL-AMOUDI, M. S. *et al.* Spectral studies to increase the efficiency and stability of laser dyes by charge-transfer reactions for using in solar cells: Charge-transfer complexes of Ponceau S with p-chloranil, chloranilic and picric acids. *Res. Chem. Intermed.* **41**, 3089–3108 (2015).
35. AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. & MOREIRA, R. de F. P. M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. *Eng. Sanit. e Ambient.* **14**, 543–550 (2009).
36. DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. in *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. CYTED VIII-G, 2001.
37. GLAZE, W. H. Drinking-water treatment with ozone. *Environ. Sci. Technol.* **21**, 224–230 (1987).
38. GLAZE, W. H., Kang, J. W., and Chapin, D. H. The chemistry of water treatment involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Sci. Technol.* **9**, 335–352 (1987).
39. TEIXEIRA, C. P. A. B. & JARDIM, W. F. Processos Oxidativos Avançados: Conceitos Teóricos. (2004).
40. NOGUEIRA, R. F. P. *et al.* Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. *Quim. Nova* **30**, 400–408 (2007).
41. MUNTER, R. Advanced Oxidation Processes - Current Status and Prospect. *Proc. Est. Acad. Sci. Chem.* **50**, 59–80 (2001).
42. HUANG, C. P.; DONG, C. & TANG, Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Manag.* **13**, 361–377 (1993).
43. FENTON, H. J. H. Oxidation of Tartaric Acid in presence of iron. *J. Chem. Soc.* **65**, 899–910 (1894).
44. PLGNATELLO, J. J. Dark and Photoassisted Fe³⁺-Catalyzed Degradation

- of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide. *Environ. Sci. Technol.* **26**, 944–951 (1992).
45. BABUPONNUSAMI, A. & MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *J. Environ. Chem. Eng.* **2**, 557–572 (2014).
 46. PARSONS, S. *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. IWA Publishing, 2004.
 47. ITO, K. *et al.* Comparison of ozonation and AOPs combined with biodegradation for removal of THM precursors in treated sewage effluents. *Water Sci. Technol.* **38**, 179–186 (1998).
 48. EL-DESOKY, H. S., GHONEIM, M. M. & ZIDAN, N. M. Decolorization and degradation of Ponceau S azo-dye in aqueous solutions by the electrochemical advanced Fenton oxidation. *Desalination* **264**, 143–150 (2010).
 49. HE, J. *et al.* Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review. *J. Environ. Sci. (China)* **39**, 97–109 (2016).
 50. ARAUJO, F. V. F. *et al.* Heterogeneous Fenton process using the mineral hematite for the discoloration of a reactive dye solution. *Brazilian J. Chem. Eng.* **28**, 605–616 (2011).
 51. ADITYOSULINDRO, S. Activation of homogeneous Fenton processes by ultrasound and ultraviolet/visible irradiations for the removal of ibuprofen in water. Tese de Doutorado. Universidade de Toulouse. Toulouse, 2017.
 52. LÜCKING, F. *et al.* Iron powder, graphite and activated carbon as catalysts for the oxidation of 4-chlorophenol with hydrogen peroxide in aqueous solution. *Water Res.* **32**, 2607–2614 (1998).
 53. GONZALEZ-OLMOS, R. *et al.* Indications of the reactive species in a heterogeneous Fenton-like reaction using Fe-containing zeolites. *Appl. Catal. A Gen.* **398**, 44–53 (2011).
 54. GARRIDO-RAMÍREZ, E. G., THENG, B. K. G. & MORA, M. L. Clays and

- oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions - A review. *Appl. Clay Sci.* **47**, 182–192 (2010).
55. PEREIRA, M. C., OLIVEIRA, L. C. A. & MURAD, E. Iron oxide catalysts: Fenton and Fentonlike reactions – a review. *Clay Miner.* **47**, 285–302 (2012).
 56. SWART, J. . *Semicondutores – Fundamentos, técnicas e aplicações*. Universidade Estadual de Campinas, (Unicamp). 2008.
 57. POZZO, R. L., BALTANÁS, M. A. & CASSANO, A. E. Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art. *Catal. Today* **39**, 219–231 (1997).
 58. NOGUEIRA, R. F. P. & JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Quim. Nova* **21**, 69–72 (1998).
 59. YASMINA, M. *et al.* Treatment heterogeneous photocatalysis; Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO₂. *Energy Procedia* **50**, 559–566 (2014).
 60. DA SILVA, A. C. *et al.* Converting Fe-rich magnetic wastes into active photocatalysts for environmental remediation processes. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **335**, 259–267 (2017).
 61. LIAN, J. Z. *et al.* Iron waste as an effective depend on TiO₂ for photocatalytic degradation of dye waste water. *Optik (Stuttg)*. **140**, 197–204 (2017).
 62. YANG, L. & MIKLAVCIC, S. J. Revised Kubelka–Munk theory III A general theory of light propagation in scattering and absorptive media. *J. Opt. Soc. Am. A* **22**, 1866 (2005).
 63. CURI, N. *et al.* Espectroscopia Mössbauer na caracterização de compostos ferrosos em solos e sua relação com retenção de fósforo. *Quim. Nova* **31**, 1467–1471 (2008).
 64. COSTA, R. C. C. *et al.* Controlled reduction of red mud waste to produce active systems for environmental applications: Heterogeneous Fenton reaction and reduction of Cr(VI). *Chemosphere* **78**, 1116–1120 (2010).

65. SASTRI, M. V. C., VISWANATH, R. P. & VISWANATHAN, B. Studies on the reduction of iron oxide with hydrogen. **7**, 951–955 (1982).
66. OLIVEIRA, L. C. A. *et al.* Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Carbon N. Y.* **40**, 2177–2183 (2002).
67. OLIVEIRA, L. C. A. *et al.* Clay-iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Appl. Clay Sci.* **22**, 169–177 (2003).
68. MURAD, E. Mössbauer Mineral Handbook. *Clay Miner.* **33**, 675–676 (1998).
69. SHECHTER, H., HILLMAN, P. & RON, M. Mössbauer study of the structure and decomposition of wustite. *J. Appl. Phys.* **37**, 3043–3047 (1966).
70. JÓŹWIAK, W. K., KACZMAREK, E. & IGNACZAK, W. Determination of reduction mechanism by TPR data. **LXII**,
71. TUR, B. *et al.* The Red Mud Accident in Ajka (Hungary): Characterization and Potential Health Effects of Fugitive Dust o Kov. *Environ. Sci. Technol.* **45**, 1608–1615 (2011).
72. PRASAD, P. S. R. *et al.* In situ FTIR study on the dehydration of natural goethite. *J. Asian Earth Sci.* **27**, 503–511 (2006).
73. LIU, Y., LIN, C. & WU, Y. Characterization of red mud derived from a combined Bayer Process and bauxite calcination method. *J. Hazard. Mater.* **146**, 255–261 (2007).
74. ROCHA, J. M. P. Definição da tipologia e caracterização mineralógica e microestrutural dos itabiritos anfíbolíticos das Minas de Alegria da Samarco Mineração S.A. – Minas Gerais. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2002.
75. FERREIRA, M.M. Caracterização de argilas caulínicas do quadrilátero ferrífero visando seu potencial de aplicação na indústria de cerâmica. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2010.

76. XIA, C. *et al.* Tuning the band gap of hematite α -Fe₂O₃ by sulfur doping. *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.* **377**, 1943–1947 (2013).
77. KAKUTA, S., NUMATA, T. & OKAYAMA, T. Shape effects of goethite particles on their photocatalytic activity in the decomposition of acetaldehyde. *Catal. Sci. Technol.* **4**, 164–169 (2014).
78. MAHDAVI, M. *et al.* Heat treatment effects on Fe₃O₄ nanoparticles structure and magnetic properties prepared by carbothermal reduction. *Lehigh Rev.* **3**, 208–211 (2012).
79. GIANNAKIS, S. *et al.* Iron oxide-mediated semiconductor photocatalysis vs. heterogeneous photo-Fenton treatment of viruses in wastewater. Impact of the oxide particle size. *J. Hazard. Mater.* **339**, 223–231 (2017).
80. CALABRESE, E. & FOWLER, W. B. Electronic energy-band structure of α - quartz. *Phys. Rev. B* **18**, 2888–2896 (1978).
81. CHELIKOWSKY, J. R. & SCHLÜTER, M. Electron states in alpha-quartz: A self-consistent pseudopotential calculation. *Phys. Rev. B* **15**, 4020–4029 (1977).
82. WEINBERG, Z. A., RUBLOFF, G. W. & BASSOUS, E. Transmission, photoconductivity, and the experimental band gap of thermally grown SiO₂ films. *Phys. Rev. B* **19**, 3107–3117 (1979).
83. LIN, S. S. & GUROL, M. D. Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide on Iron Oxide: Kinetics, Mechanism, and Implications. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 1417–1423 (1998).
84. HENRIQUES, A.B. Caracterização e estudo das propriedades eletrocinéticas dos minerais de ferro: hematita, goethita e magnetita. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2012.
85. SUN, M. *et al.* Using fenton oxidation to simultaneously remove different estrogens from cow manure. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **13**, (2016).
86. SAHOO, M. K. *et al.* Fenton and Fenton-like processes for the

- mineralization of Ponceau S in aqueous solution: Assessment of ecotoxicological effect of post treated solutions. *Sep. Purif. Technol.* **124**, 155–162 (2014).
87. MARATHE, S. D. & SHRIVASTAVA, V. S. Photocatalytic removal of hazardous Ponceau S dye using Nano structured Ni-doped TiO₂ thin film prepared by chemical method. *Appl. Nanosci.* **5**, 229–234 (2014).
88. MEENA, R. C. *et al.* Degradation of textile dyes Ponceau-S and Sudan IV using recently developed photocatalyst, immobilized resin dowex-11. *Am. J. Environ. Sci.* **5**, 444–450 (2009).

APÊNDICE I

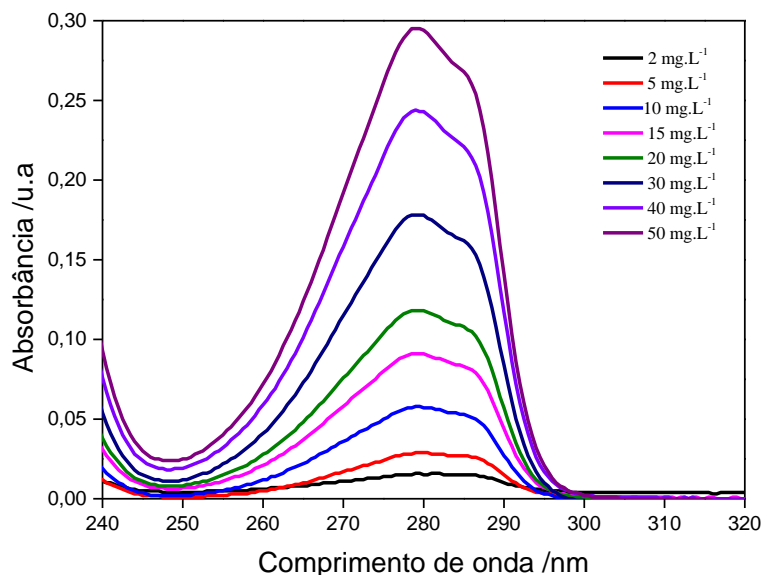


Figura A1. Espectros de absorção na região do UV-Vis em função do comprimento de onda para soluções do hormônio 17 α -etinilestradiol em diferentes concentrações.

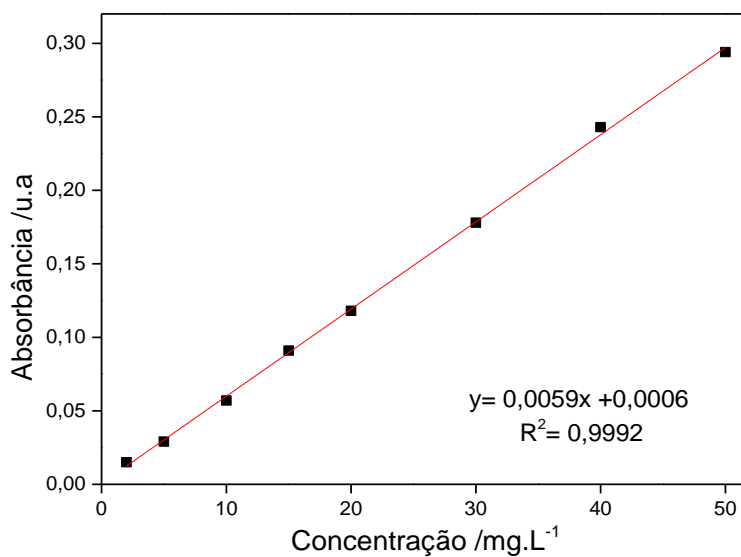


Figura A2. Curva analítica para soluções do hormônio 17 α -etinilestradiol.

APÊNDICE II

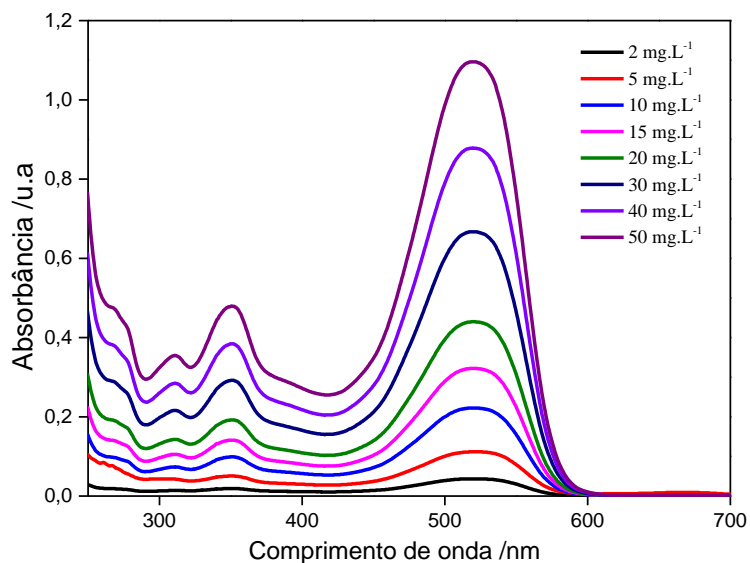


Figura B1. Espectros de absorção na região do UV-Vis em função do comprimento de onda para soluções aquosas do corante Ponceau S em diferentes concentrações.

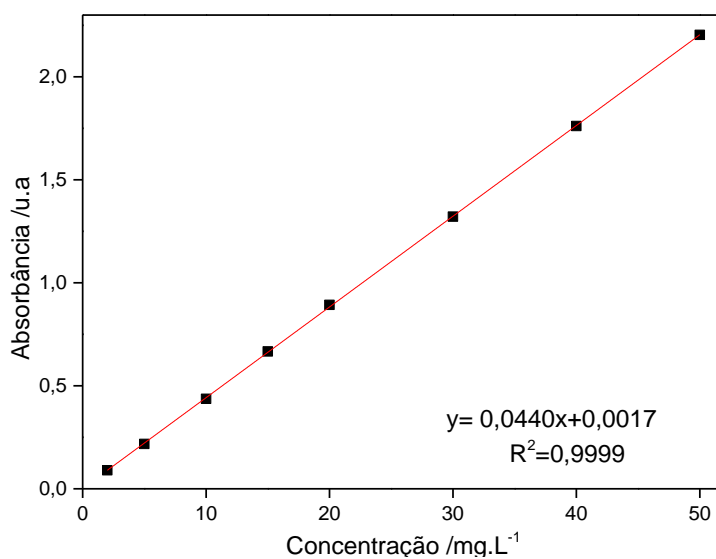


Figura B2. Curva analítica para soluções aquosas do corante Ponceau S.

APÊNDICE III

Tabela C1. Parâmetros hiperfinos obtidos por espectroscopia Mössbauer para as amostras RS, RS460, RS560, RS660, RS760 e RS860 à temperatura ambiente.

| Amostra | Composto/ estado de oxidação | δ (mm/s) \pm (0,05 mm/s) | Δ/ε (mm/s) \pm (0,05 mm/s) | B_{HF} (T) \pm (0,5 T) | Área relativa \pm (1 %) |
|---------|--|--------------------------------------|--|-------------------------------|---------------------------------|
| RS | α -Fe ₂ O ₃ | 0,36 | -0,18 | 51,8 | 51 |
| | α -FeOOH | 0,36 | -0,245 | 37,8 | 43 |
| | Fe ³⁺ | 0,52 | 1,76 | - | 6 |
| RS460 | Fe ₃ O ₄ | 0,28 | -0,01 | 49,2 | 31 |
| | Fe ₃ O ₄ | 0,62 | 0,00 | 45,9 | 56 |
| | α -Fe ₂ O ₃ | 0,36 | -0,16 | 51,7 | 13 |
| RS560 | Fe ₃ O ₄ | 0,27 | -0,01 | 49,0 | 34 |
| | Fe ₃ O ₄ | 0,64 | 0,00 | 46,1 | 65 |
| RS660 | Fe ₃ O ₄ | 0,27 | -0,01 | 49,0 | 23 |
| | Fe ₃ O ₄ | 0,64 | 0,00 | 46,1 | 58 |
| | Fe ²⁺ | 1,04 | 0,40 | | 19 |
| RS760 | Fe ₃ O ₄ | 0,27 | -0,01 | 49,0 | 21 |
| | Fe ₃ O ₄ | 0,64 | 0,00 | 46,1 | 36 |
| | Fe ²⁺ | 1,09 | 0,40 | | 43 |
| RS860 | Fe ₃ O ₄ | 0,27 | -0,01 | 49,1 | 20 |
| | Fe ₃ O ₄ | 0,66 | 0,00 | 46,1 | 38 |
| | Fe ²⁺ | 1,09 | 0,40 | | 34 |
| | Fe ²⁺ | 1,26 | 2,72 | | 8 |