

Síntese e estudo de propriedades catalíticas do Fe₂O₃ obtido do tratamento da drenagem ácida de mineração, em processos oxidativos avançados

Hyan Dias Tavares¹ · Elidio Angioletto²

Resumo

A atividade de exploração mineral no Brasil teve grande crescimento nas décadas de 50 e 60, deixando, porém, grandes impactos ambientais. Um dos problemas mais graves é a geração de drenagem ácida de mineração (DAM) decorrente de atividades mineradoras, que através de lavras, depósitos de rejeitos e pátios de armazenamento de minério beneficiado, intensificam a produção de efluentes caracterizados por apresentar uma alta acidez e altos teores de sulfatos e de ferro. Este estudo tem o objetivo exploratório de sintetizar o Fe₂O₃ oriundo de um efluente contaminado com DAM, e avaliar as propriedades catalíticas em processos oxidativos avançados, entre eles a fotocatalise e o processo Fenton.

Para isso utilizou os métodos de precipitação seletiva, para separar o ferro na forma de hidróxidos com índices elevados de pureza e o processo de desidroxilação térmica, convertendo os hidróxidos em óxidos metálicos. O catalisador apresentou-se ineficiente quando submetido ao processo de fotocatalise, isso está relacionado à propriedade de fotoatividade, sendo que a mesma depende da área superficial e grau de cristalinidade. Já quando aplicada ao processo Fenton, os resultados chegaram a 95% de degradação de azul de metileno. Utilizando-se o software STATISTICA, pode-se afirmar, com 87,1% de confiabilidade, que se a concentração de peróxido aumentar, a degradação do azul de metileno pode aumentar até 2 vezes, enquanto a concentração de catalisador pode otimizar o processo em até 1,6 vezes, com a confiabilidade de 80,7%. O modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H), foi utilizado para o estudo cinético de degradação de corante no processo Fenton, sendo que o ajuste dos dados experimentais com o modelo gerou um R² de 0,96.

Palavras-chave Catalisador · Processos oxidativos avançados · DAM

✉ ¹hyan_dias@hotmail.com

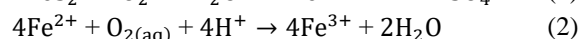
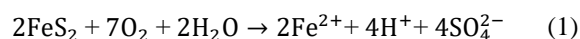
✉ ²ean@unesb.net

1 Introdução

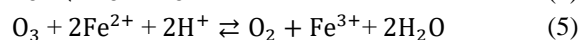
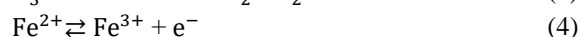
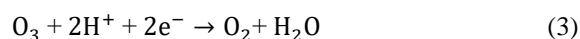
A geração de drenagem ácida de mineração (DAM) é um importante impacto ambiental decorrente de atividades mineradoras, que através de lavras, depósitos de rejeitos e pátios de armazenamento de minério beneficiado, intensificam a produção de efluentes caracterizados por apresentar uma alta acidez e altos teores de sulfatos e ferro. Como consequência desse processo, tem-se o risco associado à contaminação de solos e de recursos hídricos que impactam de maneira negativa nas características naturais da região¹.

A DAM é resultado da oxidação natural dos sulfetos metálicos quando em contato com água e o oxigênio. A elevada acidez ocasiona a dissolução de uma série de outros elementos químicos presentes nos minerais, tais como alumínio, manganês e zinco, podendo também apresentar traços de cobre, níquel, cromo, cádmio, chumbo e outros metais, agravando ainda mais os problemas ambientais².

A pirita é a maior fonte de geração de DAM em áreas de disposição de rejeitos de mineração de carvão e, em contato com oxigênio e água, formam-se íons de Fe²⁺. Se for mantido o potencial de oxidação, acaba formando íons de Fe³⁺, apresentados nas Equações 1 e 2³.

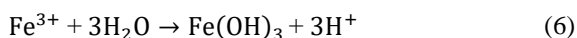


O tratamento dessas águas residuais envolve um longo tempo e enormes gastos financeiros para sua recuperação. A remoção de metais por meio da utilização de ozônio vem se destacando por um baixo custo e alta eficiência. Devido ao seu alto potencial de redução eletroquímica, é possível oxidar o Fe²⁺ para Fe³⁺, conforme a reação global envolvida, apresentada na Equação 5⁴.



É possível, por meio da técnica hidrometalúrgica, precipitar fracionadamente e separar os metais na forma de hidróxidos com índices elevados de pureza. Esses hidróxidos, por sua vez, podem ser

tratados e convertidos a sais e óxidos sob condições controladas. Se o pH da solução for maior do que 3, o Fe^{3+} irá hidrolisar precipitando na forma de hidróxido e gerando acidez, conforme apresentado na Equação 6⁵.



A Fig. 1 faz uma correlação das faixas de equilíbrio da solubilidade iônica, onde as variáveis são o pH e concentração de equilíbrio do metal na solução aquosa, ou seja, é possível prever, nas condições da pré-estabelecidas, em quais faixas será possível a precipitação seletiva⁶.

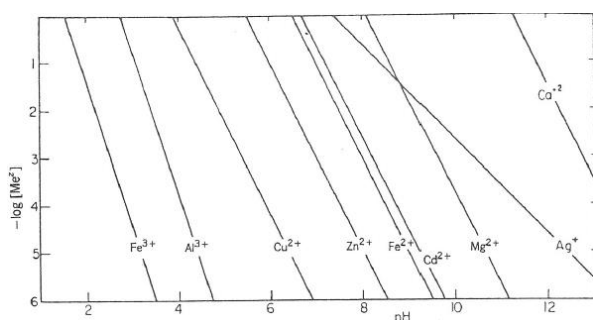
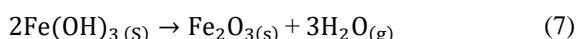


Fig. 1 – Faixas de equilíbrio da solubilidade iônica⁶.

O hidróxido de ferro pode ser convertido em hematita (Fe_2O_3) por desidroxilação térmica ou hidrotérmica. O método mais conveniente é através da desidroxilação térmica (Equação 7), devido às condições reacionais e estabilidade final do produto formado⁷.



O produto formado é majoritariamente a hematita (Fe_2O_3), entretanto podem ocorrer também lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) como fases intermediárias⁷.

A hematita é o óxido de ferro conhecido há mais tempo pelo homem e está presente em rochas e no solo. Sua cor é vermelho sangue, de onde se origina o nome (do grego, *haima* = sangue). O óxido, de fórmula Fe_2O_3 , consiste de lâminas de octaedros compartilhando arestas, com dois terços dos sítios ocupados por Fe^{3+} e o restante arranjado regularmente, formando anéis hexagonais de octaedros⁸.

Devido às suas propriedades semicondutoras, a hematita tem sido estudada extensivamente em reações fotocatalíticas e em processo Fenton, em ambos os casos, para aplicação de degradação de contaminantes em meio aquoso⁵.

1.1 Fotocatálise

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (geralmente TiO_2) por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) sendo a região entre elas chamada de *bandgap*.⁹ Este processo é apresentado na Fig.2.

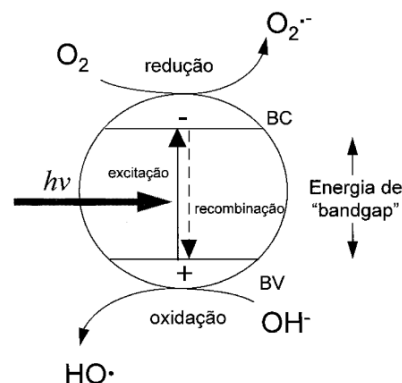
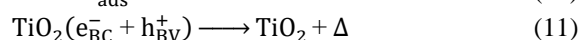
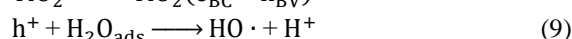
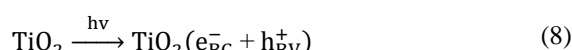


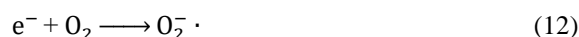
Fig. 2 - Esquema representativo da partícula de um semicondutor durante uma reação de fotocatalise⁹.

A absorção de fótons com energia superior à energia de *bandgap* resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna (h^+) na banda de valência. Estas lacunas mostram potenciais positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais $\text{HO}\cdot$ a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico⁹. O processo é descrito nas Equações 8 a 11.



A eficiência da fotocatalise está diretamente relacionada ao processo em que o elétron (e^-) é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna ($e_{\text{BC}}^- + h_{\text{BV}}^+$), o qual resulta na liberação de calor (Δ)⁹.

Estudos mais recentes têm demonstrado que o mecanismo de degradação não se dá exclusivamente através do radical hidroxila, mas também através de outras espécies radiculares derivadas de oxigênio ($\text{O}_2^- \cdot$, $\text{HO}_2 \cdot$, etc.), apresentadas nas Equações 12 e 13, formadas pela captura de elétrons fotogerados¹⁰.



As principais características de um bom semicondutor são de conseguir agir como sensibilizadores em processos de oxidação e redução mediados pela luz, não sofrer fotocorrosão, não ser tóxico, ter uma boa estabilidade química e uma ampla faixa de pH. Mas há dois fatores relevantes, a alta fotoatividade, que é a promoção da melhor separação de cargas, e a recombinação elétron/lacuna.¹¹ Os principais semicondutores são TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, WO₃, SnO₂, ZrO₂, CdS e ZnS¹².

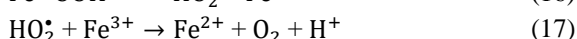
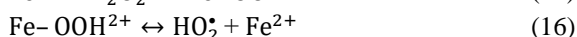
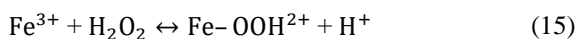
1.2 Processo Fenton

O processo Fenton tradicional envolve a decomposição de peróxido de hidrogênio a formas intermediárias de radicais livres (Equação 14), os quais possuem potencial de redução maior que o próprio peróxido. Embora seja altamente eficiente, esse sistema apresenta alguns inconvenientes, tais como a necessidade de pH abaixo de 3 para que os íons Fe²⁺ estejam na forma solúvel, a formação de resíduo (precipitado de Fe₂O₃) devido à etapa de neutralização, e dificuldade de recuperação do catalisador para reutilização¹³.

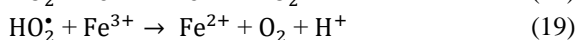
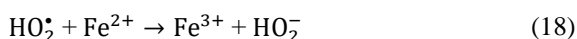


O desenvolvimento dos sistemas heterogêneos surge como uma alternativa ao processo tradicional, visto que o precursor é uma formação ferrosa, que possua uma determinada estabilidade para que não se solubilize, isto é, são sistemas imobilizados em uma matriz sólida, geralmente óxidos de ferro¹⁴.

Íons férricos Fe³⁺ também podem reagir com H₂O₂ em uma reação tipo Fenton (Equações 15 a 17) regenerando íons ferrosos Fe²⁺ e assim, suportando o processo Fenton¹⁵.



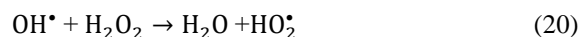
Os radicais hidroperoxil formados também podem reagir com íons ferro (Equações 18 e 19).



Nos sistemas heterogêneos, a vantagem é o uso da faixa de pH superior a 3, reduzindo o consumo de reagentes na neutralização do efluente. Existe, porém, desvantagens cinéticas, já que a maioria dos óxidos de

ferro apresenta o ferro no estado de oxidação 3⁺. Uma vez que o ferro no estado de oxidação 2⁺ é o que catalisa com maior eficiência a decomposição do H₂O₂, pode-se promover, de maneira controlada, a transformação de Fe³⁺ a Fe²⁺ pelo tratamento térmico em presença de H₂. Nesse caso, a reação ocorre sem que o ferro faça parte da solução, isto é, a reação se dá via processo heterogêneo, o que facilita grandemente a reação, já que o pH de operação pode ser próximo a 7¹³.

O peróxido de hidrogênio pode reagir também com radicais OH[•], atuando tanto como um iniciador como também um destruidor, conforme apresentado na Equação 20¹³.



Deve-se salientar que os radicais hidroperoxil HO₂[•] são oxidantes menos efetivos se comparados a radicais hidroxil OH[•]¹³.

o objetivo é sintetizar o Fe₂O₃ oriundo de um efluente contaminado com DAM, e avaliar as propriedades catalíticas em processos oxidativos avançados, entre eles a fotocatalise e o processo Fenton.

2 Materiais e métodos

2.1 Síntese do catalisador oriundo da DAM

Coletou-se aproximadamente 0,6 m³ de efluente, oriundo da lagoa “Língua do Dragão”, no município de Siderópolis-SC, Brasil. O mesmo foi acondicionado em tambores de 0,2 m³ e exposto a uma concentração de 30 ppm de gás ozônio, com uma vazão de aproximadamente 8 L/min, por um tempo total de 10 min, procedimento suficiente para converter quase todos os íons Fe²⁺ em íons Fe³⁺.⁴ A correção do pH ocorreu em etapa anterior, por se tratar de um efluente ácido (com pH próximo a 2), foi utilizado o hidróxido de sódio (NaOH), corrigindo-se para o pH 4, garantindo a maior conversão possível dos íons Fe³⁺ para hidróxido de ferro (Fe(OH)₃), conforme a Fig. 1. Deixou-se o sistema durante 7 dias em estado de descanso, para que todo material decantasse, e ao final deste prazo retirou-se o sobrenadante e o material foi seco em estufa a 90°C. Ensaio de DSC/TG (*Differential Scanning Analysis Thermogravimetry*) em ar sintético e DRX (Difração de Raios X) foram realizados objetivando caracterizar a amostra sólida obtida. As análises de DSC/TG foram realizadas no Laboratório de Valoração de Resíduos do IDT/UNESC. Foi utilizado um analisador térmico simultâneo, modelo STA 449 F3 Jupiter da marca NETZSCH. O ensaio foi realizado em atmosfera de ar sintético, na faixa de 25 °C até 1100 °C, com taxa de

aquecimento de 10 °C/min. A análise utilizando DRX foi realizada para determinar, de maneira qualitativa, a composição mineralógica do material obtido no tratamento da DAM.

Para realização dos ensaio de DRX, as amostras foram desagregadas utilizando almofariz e pistilo e posteriormente peneiradas, obtendo-se um material fino passante na peneira 200 mesh. A análise por DRX foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais do IDT/UNESC, através de um difratômetro de raios-X (marca Shimadzu, modelo XRD-6000), goniômetro 2theta, radiação k- α com tubo de cobre de comprimento de onda (λ) de 1,5406 Å. O passo realizado nas análises foi de 2°/min. O range de medida foi de 3° a 80°, com 25 kV de voltagem e 25 mA de corrente elétrica.

Para a síntese do catalisador, realizou-se calcinação em forno mufla, aquecido a 10 °C/min até atingir 950°C, onde ficou por 2 horas no pico máximo de temperatura. Esse procedimento possui o objetivo de purificar a amostra, oxidando a matéria orgânica e realizando a desidroxilação do hidróxido de ferro (Fe(OH)₃), formando a hematita (Fe₂O₃)¹³.

Utilizando o moinho de alta energia da Netzsch modelo PE075 e esferas de zircônio estabilizada com ítrio, com a razão de volume 1 para 15 (material/esferas), moeu-se o material por 20 horas com esferas de 1,6 mm de diâmetro e mais 85 horas com esferas de 0,4 a 0,6 mm de diâmetro, visando no aumento da área superficial, pois as reações de fotocatalise e do processo Fenton ocorrem na superfície do catalisador.^{14 16} Para avaliar área superficial, utilizou-se o método de BET, realizado pelo LabValora. Submeteu-se o material final novamente aos ensaios de DSC/TG e DRX utilizando-se os mesmos parâmetros anteriormente descritos.

2.2 Estudo para determinação de propriedade catalítica e aplicação em processo fotocatalítico

Para o estudo de propriedade fotocatalítica, utilizaram-se condições semelhantes descritas por Bijanzad¹⁷. Adicionou-se 0,084 g do fotocatalisador em 80 mL de solução aquosa de corante (azul de metileno) com uma concentração inicial de 20 mg/L à temperatura ambiente e em pH 6,5. A solução foi deixada por 20 min em banho de ultrassom para desagregar todas as partículas do catalisador. A solução resultante foi agitada utilizando um agitador magnético durante 30 min no escuro para estabelecer um equilíbrio de adsorção-dessorção. A concentração residual de corante nas amostras foi analisada por Espectroscopia UV/VIS (Shimadzu UV-1800), com varredura em comprimentos de onda entre 200 a 800 nm. O reator foi então

submetido à irradiação de luz no foto-reator para realizar o processo de fotodegradação. A irradiação de luz foi fornecida por duas lâmpadas UV-A fluorescentes com bulbo negro 30 W ($\lambda = 351$ nm), que foi montada uma a 5 cm e a outra a 15 cm da solução de reação. Em determinados intervalos de tempo de irradiação retiraram-se porções da suspensão do reator, que foram centrifugadas a 9000 rpm durante 10 min e analisadas por Espectrofotômetro UV/VIS (Shimadzu UV-1800).

2.3 Estudo para determinação de propriedade catalítica em aplicação em processo Fenton

Em todos os ensaios realizados, foram utilizadas soluções aquosas de corante azul de metileno com uma concentração inicial de 20 mg/L a temperatura ambiente e em pH 6,5. As amostras que continham catalisador foram deixadas por 20 min em banho de ultrassom e agitadas usando uma mesa de agitação orbital durante 30 min, para estabelecer um equilíbrio de adsorção-dessorção. A concentração residual de corante nas amostras foi analisada por Espectroscopia UV/VIS (Shimadzu UV-1800), com varredura do comprimento de onda entre 400 a 800 nm. Adicionou-se ao reator o peróxido de hidrogênio, e colocou-se em agitação novamente. Após o término do ensaio coletou-se uma amostra da suspensão do reator, centrifugou-se a 9000 rpm durante 10 min e esta foi analisada por espectrofotômetro UV/VIS (Shimadzu UV-1800).

2.3.1 Influências das concentrações de peróxido de hidrogênio e catalisador no processo Fenton

Determinou-se um intervalo de máximo e mínimo das concentrações de peróxido de hidrogênio e de catalisador, intercalando os níveis, ou seja, o menor nível é representado por -1 e o maior nível representado por +1, conforme a Tabela 1. O ponto médio se fez em triplicata e a amostra F8 contém apenas peróxido de hidrogênio, que foi feita para avaliar a influência do mesmo na remoção da cor (Tabela 1).

Tabela 1. Estudo das influências das variáveis H₂O₂ e catalisador no processo Fenton.

Amostra	Catalisador (g/L)	H ₂ O ₂ (g/L)	Níveis/fatores	Ciclo (h)
F1	2,00	7,00	-1 e -1	10
F2	2,00	21,00	-1 e +1	10
F3	16,00	7,00	+1 e -1	10
F4	16,00	21,00	+1 e +1	10
F5	8,00	14,00	0 e 0	10
F6	8,00	14,00	0 e 0	10
F7	8,00	14,00	0 e 0	10
F8	0	21,00	-	10

O software STATISTICA foi utilizado para analisar os dados obtidos. O mesmo é utilizado para a análise estatística e bases de dados, para as mais diversas áreas, permitindo a realização de Data Mining (Mineração de Dados) e os principais parâmetros avaliados são SS, df, MS, F e p pela ANOVA (Análise de Variância).¹⁸ O parâmetro SS é comumente conhecido como a soma dos quadrados dos fatores; df é o grau de liberdade ou a quantidade de informação que os dados fornecem em que será possível estimar os valores de parâmetros populacionais desconhecidos e calcular a variabilidade dessas estimativas; MS é a soma média dos quadrados dos fatores; o fator F (fator de Fisher) calculado pela divisão entre os quadrados médios para o modelo (*Mean Squares for the Model*, MSm) e os quadrados médios residuais (*Residual Mean Squares*, MSr); e o valor de p, que de um panorama mais sucinto, representa a chance ou probabilidade do efeito (ou da diferença) observada entre as variáveis ser devido ao acaso, e não aos fatores que estão sendo estudados. Como toda probabilidade, o valor de p irá variar entre 0 e 1. Na grande maioria das áreas, admite-se um valor crítico de p menor ou igual a 0,05, ou seja, assume-se como margem de segurança 5% de chances de erro, ou olhando por outro ângulo, 95% de chances de estar certo¹⁸.

2.3.2 Estudo cinético no processo Fenton

A melhor condição determinada no procedimento anterior, foi analisada em um estudo cinético em batelada, avaliando o percentual de redução do azul de metileno em solução (%Ra) por um intervalo de tempo total de 8 h, sendo coletadas alíquotas a cada 1 h.

O modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H), apresentado na Equação 21, tem se mostrado eficaz na descrição da cinética de degradação de vários contaminantes.¹⁹ Este modelo é amplamente utilizado na avaliação de sistemas de interfaces líquido-sólido assumindo que os sítios de adsorção superficial do catalisador são limitados, que não ocorre interação entre as espécies adsorventes na superfície e que a reação de adsorção é reversível.^{20 21}

$$r = -\frac{dC_a}{dt} = \frac{k \cdot K \cdot C_a}{1 + K \cdot C_a} \quad (21)$$

Onde r é a taxa de oxidação (mg/L.h), t tempo de reação (h), k constante de velocidade de reação (mg/L.h), C_a a concentração de azul de metileno em solução (mg/L) e K a constante de equilíbrio para a adsorção do reagente (L/mg).

Considerando os termos k e K como uma constante de velocidade aparente k_{app} (h^{-1}) e admitindo $K \cdot C_a \ll 1$, devido à baixa concentração de reagente nos estudos cinéticos, obtém-se a equação de pseudo-primeira ordem (Equação 22)

$$-\frac{dC_a}{dt} = k_{app} \cdot C_a \quad (22)$$

Se $C_a = C_{a0}$ em $t = 0$, enquanto, $C_a = C_a$ para $t > 0$, então a equação acima pode ser integrada para a concentração inicial C_{a0} , conforme Equação 23.

$$C_a = C_{a0} \cdot e^{-k_{app} \cdot t} \quad (23)$$

Foi realizado o ajuste dos dados de concentração de azul de metileno (C_a) e determinado o k_{app} , utilizando o método de regressão não linear.

2.5 Método avaliativo da redução de corante na solução

A remoção da cor da solução foi mensurada pela diferença entre as áreas obtidas pela integração das curvas geradas na Espectroscopia de UV/VIS, conforme Equação 24.

$$\%Ra = \frac{A_{ABS}^0 - A_{ABS}^f}{A_{ABS}^0} \cdot 100\% \quad (24)$$

Onde %Ra é o percentual de remoção de azul de metileno na solução, A_{ABS}^0 é o valor da área obtida pela integração da curva de espectroscopia sem o tratamento e o A_{ABS}^f é o valor da área obtida pela integração da curva de espectroscopia após o tratamento.

Para uma conversão do percentual de remoção de azul de metileno na solução, desenvolveu-se uma curva de calibração, onde várias concentrações diferentes de azul de metileno foram preparadas e analisadas por Espectrofotômetro UV/VIS (Shimadzu UV-1800) e fez-se um comparativo do percentual de remoção pela concentração do azul de metileno em solução.

3. Resultados e Discussão

3.1 Síntese e caracterização do catalisador

Na localidade do município de Siderópolis-SC, se encontra a lagoa “Língua do Dragão”, que recebeu agentes contaminantes oriundos das atividades de exploração e beneficiamento do carvão mineral⁴. O objetivo deste estudo é utilizar o efluente da lagoa

“Língua do Dragão” como fonte de ferro para a síntese do catalisador. Na Tabela 1, encontra-se a caracterização do efluente.

Tabela 2. Caracterização da Língua do Dragão⁴.

Análises	Valores Brutos
pH	2,8
Ferro Dissolvido (mg/L)	40,43
Manganês Dissolvido (mg/L)	5,34
Alumínio Dissolvido (mg/L)	36,9
Acidez Total (mg/L)	530,4
Condutividade (mS/cm)	2,13
Potencial Redox (mV)	591
Sulfatos (mg/L)	884
Ecotoxicidade (FDd)	48

O efluente utilizado para sintetizar o catalisador possui uma variedade de metais e sulfatos, conforme mostrado na Tabela 2. Em todos os casos, essas impurezas não foram capazes de serem removidas por completo, como é possível ver nas Fig. 3 e 4.

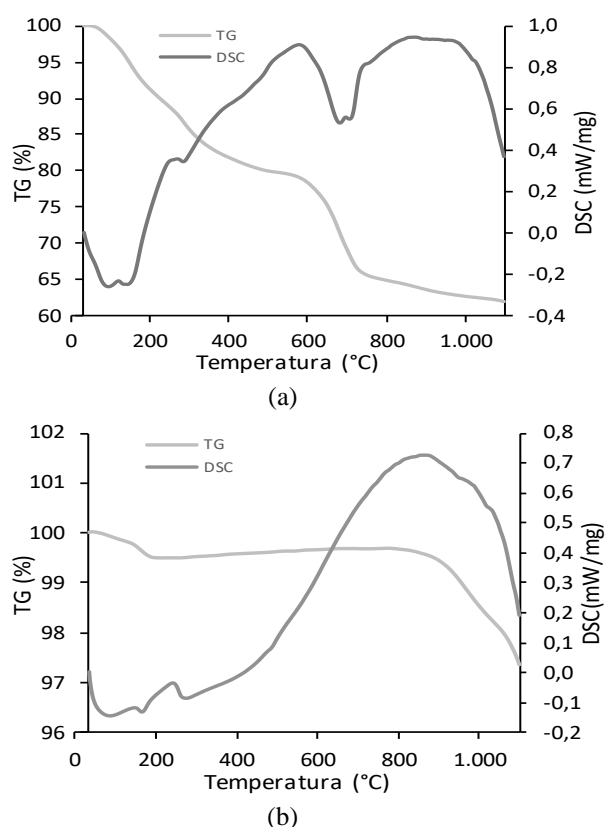


Fig 3. Análise de DSC/TG do catalisador, utilizando como meio ar sintético. (a) Catalisador bruto e (b) catalisador após a calcinação.

A análise de DSC/TG do material bruto (Fig. 3a) apresentou uma perda de massa próximo a 37%. A faixa de temperatura de 30 a 200°C está relacionada à retirada de umidade e à decomposição de matéria orgânica. De 200 a 300°C a reação de desidroxilação

começa, caracterizada por um pico endotérmico¹³. As faixas de 600 a 800°C e 900 a 1100°C, exibem picos endotérmicos, característicos da decomposição de sulfatos metálicos e Sulfato de Cálcio, respectivamente²².

O material, após a etapa de calcinação (Fig. 3b), apontou os mesmos picos na faixa de 200 a 300°C e 900 a 1100°C, evidenciando que a reação de desidroxilação foi incompleta e a remoção dos contaminantes insuficiente.

O DRX caracterizou e identificou as espécies químicas encontradas nas amostras, mas este método se apresentou ineficiente para o material bruto (Fig. 4a), pois não se pode retirar informações do resultado final, o que acontece devido a grande quantidade de hidróxidos e sulfatos mal cristalizados ou ainda apresentando-se amorfos que fazem a difração de raios-X não ser efetiva na caracterização das espécies minerais análise ter essa distorção.

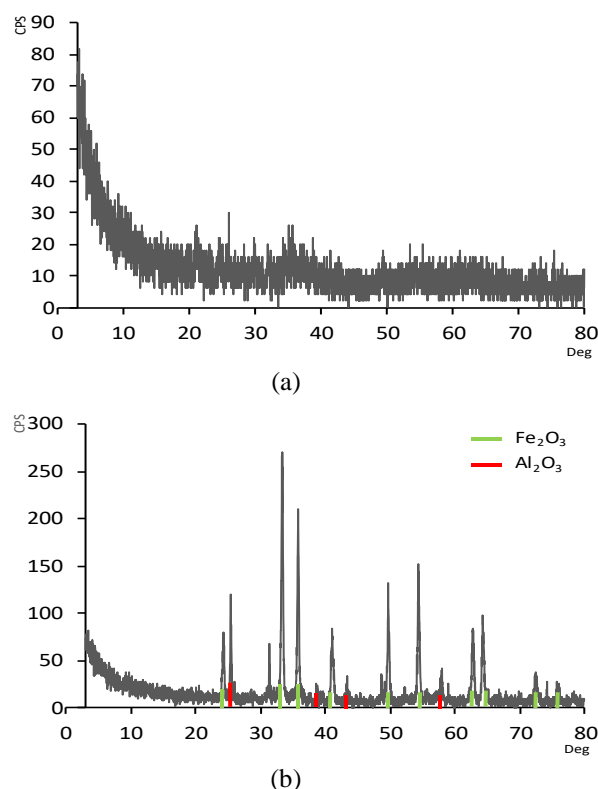


Fig 4. Análise de DRX do catalisador. (a) Catalisador bruto e (b) catalisador após a calcinação.

A análise de DRX detectou óxido de ferro (Fe_2O_3) e óxido de alumínio (Al_2O_3) da amostra após a etapa de calcinação (Fig. 4b). Esses dois materiais estão presentes em grande quantidade, pois a faixa de pH utilizado para a precipitação seletiva do ferro oriundo da DAM foi de aproximadamente 4, conforme as faixas de equilíbrio da solubilidade iônica desses metais (Fig. 1).

Para aumentar a eficiência do catalisador, a moagem do material é de suma prioridade, pois as reações de fotocatalise e do processo Fenton ocorrem na superfície do catalisador.^{14 16} A análise BET identificou a área superficial de 76,364 m²/g. Quando comparada a área das nanopartículas de TiO₂ (fotocatalisador mais comumente conhecido) e a pirita (catalisador heterogêneo atualmente estudado na aplicação no processo Fenton), os mesmos possuem áreas superficiais de 500 m²/g e 0,250 m²/g, respectivamente.^{10 23} Pode-se concluir que o catalisador sintetizado possui uma área superficial pequena para aplicação em processos fotocatalíticos, mas maior quando comparada a catalisadores de processo Fenton.

3.2 Processo fotocatalítico

A avaliação de propriedades fotocatalíticas do catalisador é dada pela degradação do azul de metileno em solução, conforme a Tabela 3.

Tabela 3. Percentual de redução de azul de metileno por tempo de reação em aplicação em processo fotocatalítico.

Tempo (h)	%Ra
0,00	0,00%
1,00	2,30%
2,00	0,51%
3,00	-2,90%
4,00	-7,48%
5,00	4,18%

O estudo nas condições testadas mostrou-se ineficiente na degradação do corante, ou seja, o catalisador não gerou a energia suficiente para produção dos radicais HO. Este resultado pode estar relacionado à propriedade de fotoatividade, sendo que a mesma depende da área superficial e grau de cristalinidade. Se um destes fatores não estiver proporcional a faixa ótima, o confinamento quântico e as propriedades de transportes, limitam o movimento dos elétrons e lacunas (*Bandgap*)²⁴.

Algumas coletas de amostras produziram um % Ra negativo, ou seja, a área abaixo da curva na análise de UV foi maior que a área no tempo zero. Esse erro ocorreu devido a ineficiência da etapa de centrifugação, na separação de catalisador da solução de corante, sendo que os resquícios de material particulado influenciaram esse erro na análise por Espectrometria UV/VIS.

3.3 Processo Fenton

Este estudo tem a finalidade exploratória da aplicação do Fe₂O₃ como catalisador em processo Fenton. Desta forma, delimitou-se um range grande das variáveis do processo, possibilitando a identificação das propriedades catalíticas. Para isso, investigou-se o %Ra com várias a concentração de catalisador (Ccat) e de peróxido de hidrogênio (Cp), conforme a Fig. 5.

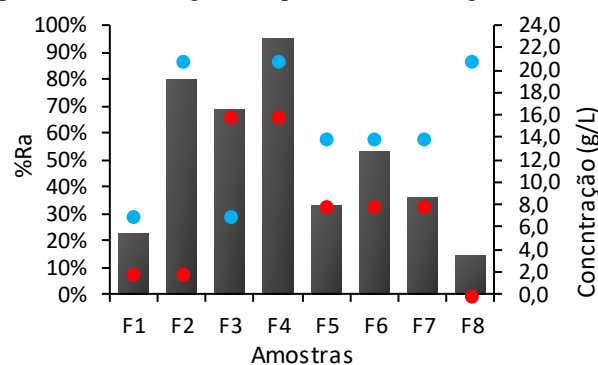


Fig 5. Percentual de redução de azul de metileno com a variação das concentrações de catalisador e peróxido de hidrogênio. •Concentração de catalisador (Ccat) •Concentração de peróxido de hidrogênio (Cp).

A amostra F4 gerou o maior percentual de degradação do corante (massa de catalisador X e de peróxido Y), sendo que a mesma condição foi utilizada para o estudo cinético. A análise F8 comprovou a reatividade do peróxido de hidrogênio, que atingiu um percentual de degradação de corante de 14,9%.

O software STATISTICA foi utilizado para avaliar a influência das variáveis no % Ra, conforme os resultados gerados na Tabela 4.

Tabela 4. ANOVA da influência das concentrações de catalisador e de peróxido de hidrogênio no %Ra.

	SS	df	MS	F	p	R ²
Ccat (g/L)	1121,8	1	1121,8	2,788	0,193	0,719
Cp (g/L)	1736,3	1	1736,3	4,316	0,129	0,719
1 by 2	243,6	1	243,6	0,605	0,493	0,719
Error	1206,8	3	402,2			
Total SS	4308,7	6				

Nota-se que a concentração de peróxido de hidrogênio possui uma maior influência no processo de remoção de azul de metileno (%Ra) quando comparado tanto com a concentração de catalisador quanto com a alteração mútua das duas variáveis (1 by 2). Entretanto, o valor de p não alcançou o valor mínimo de confiança de 0,05 geralmente adotado, isso está correlacionado ao range de estudo das variáveis ser grande. Por não haver catalisador suficiente, não foi possível reduzir o range e avaliar com um nível adequado de confiabilidade.

Apesar disso, pode-se afirmar com 87,1% de confiabilidade, que se a concentração de peróxido aumentar, a degradação do azul de metileno pode aumentar até 2 vezes, enquanto a concentração de catalisador pode otimizar o processo em até 1,6 vezes, com a confiabilidade de 80,7% (Fig. 6). Através dos resultados obtidos para o 1by2, apesar de apresentar uma influência negativa no %Ra, não se pode concluir que seja confiável, uma vez que possui nível de confiabilidade de apenas 50,7%.

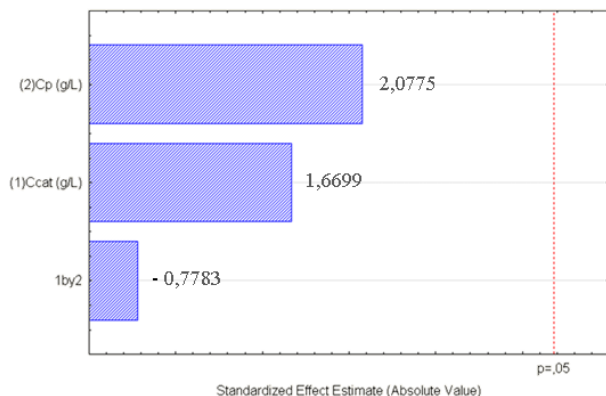


Fig 6. Gráfico de Pareto para efeito padrão. Variável %Ra e MS residual de 402,286.

Para prever o comportamento do %Ra em relação as variáveis, plotou-se um gráfico de contorno através de uma equação de segunda ordem, conforme apresentado na Fig. 7.

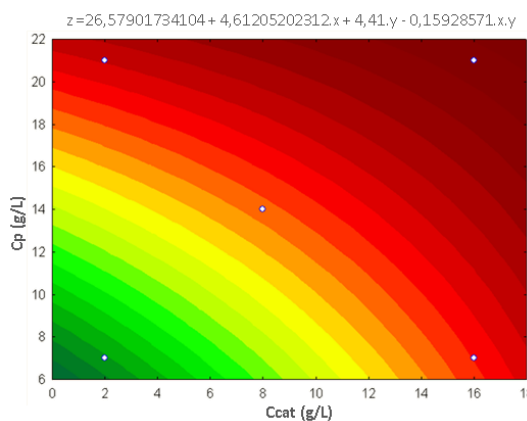


Fig 7. Gráfico de contorno para estimativa do %Ra quando alterado o Cp e Ccat. MS residual de 402,286.

Para o estudo cinético, se faz de grande importância converter o %Ra para concentração azul de metileno em solução (Ca), por este fator desenvolveu-se a curva de calibração do mesmo (Fig. 8), sendo que a equação da reta gerada será utilizada para converter os dados.

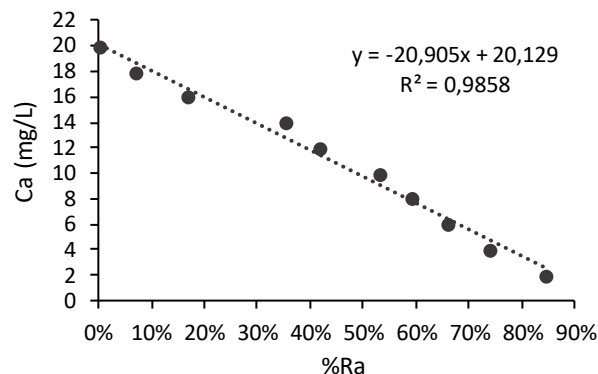
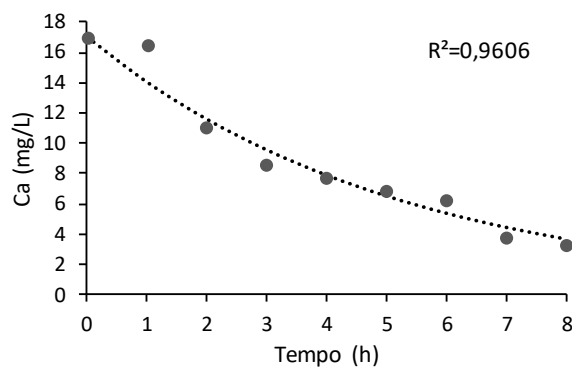
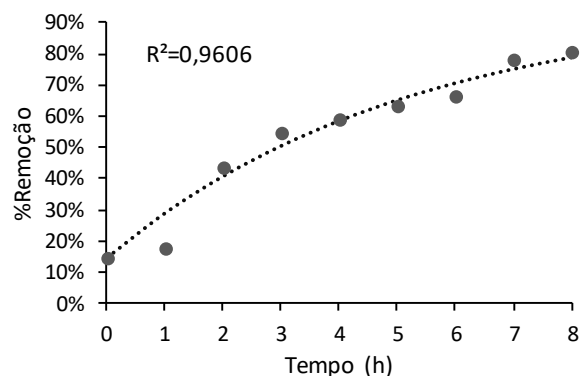


Fig 8. Curva de calibração do azul de metileno.

Usando o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (L-H), já com as devidas considerações (Equação 23), desenvolve-se a curva de Ca ajustada conforme o modelo. Utilizando o método de regressão não linear, para minimizar a soma dos erros experimental e teórico (Fig. 9). Encontrou-se o valor de K_{app} de 0,192334 (h^{-1}).



(a)



(b)

Fig 9. Estudo cinético da degradação de azul de metileno no processo Fenton. (a) Ca. (b) %Ra. •Dados experimentais. ... Dados ajustados.

O modelo cinético se apresentou ideal ao ajuste dos dados, gerando um R^2 de 0,9606. Lembrando que este estudo leva em consideração apenas as variáveis determinadas em procedimento, caso algum desses fatores mudem, um novo estudo deve ser feito.

4. Conclusão

A síntese do catalisador apresentou impurezas como o óxido de alumínio (Al_2O_3) mesmo tomando os cuidados devidos na correção do pH, fator esse relacionado às faixas de equilíbrio da solubilidade iônica dos íons Fe^{3+} estar próxima dos íons Al^{3+} . A análise de DSC/TG apresentou picos endotérmicos nas faixas de temperatura de decomposição de sulfatos, mas em análise de DRX não se detectou tais impurezas.

A aplicação do catalisador sintetizado não teve efeito no processo de fotocatalise. Alguns fatores são relevantes para que este processo ocorra, entre eles a propriedade de fotoatividade, sendo que a mesma depende da área superficial, que foi obtida como sendo $76,364 \text{ m}^2/\text{g}$, muito menor quando comparada ao fotocatalisador mais comumente utilizado ($> 500 \text{ m}^2/\text{g}$), e o grau de cristalinidade. Outro fator é o grau de pureza, sendo que alguns inibidores podem estar junto a amostra, teve-se como suspeita a presença de sulfato de cálcio, pois em análise de DSC/TG, detectou-se picos do mesmo.

O catalisador, quando aplicado em processo Fenton, reverberou resultados que chegaram a 95% de degradação do azul de metileno em solução. Apesar disso, pode-se afirmar com 87,1% de confiabilidade, que se a concentração de peróxido aumentar, a degradação do azul de metileno pode aumentar até 2 vezes, enquanto o aumento da concentração de catalisador pode otimizar o processo em até 1,6 vezes, com a confiabilidade de 80,7%. Os resultados obtidos para $\text{Iby}2$ são inconclusivos, pois o nível de confiabilidade é de apenas 50,7%. Deve-se ressaltar que o gráfico de contorno gerado para prever o resultado de %Ra (Fig 7), possui um grau de confiabilidade que é dependente dos dados obtidos pela ANOVA. Entretanto o valor de p para todas as variáveis estudadas, não alcançou o valor mínimo de confiança (0,05), isso está correlacionado ao range de estudo das variáveis ser muito grande.

Em estudo cinético da degradação de corante no processo Fenton, obteve-se um ótimo ajuste dos dados quando utilizada a cinética de L-H, com um R^2 de 0,9606.

O catalisador sintetizado apresentou resultados satisfatórios quando aplicado no processo Fenton, mesmo contendo algumas impurezas, e com isso conclui-se que o reaproveitamento do resíduo de tratamento de DAM pode ser utilizado no processo Fenton após ser devidamente tratado. Para uma melhor performance, sugere-se para trabalhos futuros, a

obtenção de nanopartículas de Fe_2O_3 por vias de processos químicos.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem a todo corpo técnico do Laboratório de Desenvolvimento de Biomateriais e Materiais Antimicrobianos, pela infraestrutura e apoio para realização desta pesquisa.

6. Referências

- 1 LEMOS, L. O. S. P. **Tratamento de drenagem ácida de minas**. Poços de Caldas - MG. 2015
- 2 GAZEA, B.; ADAM, K.; KONTOPOULOS, A. A review of passive systems for the treatment of acid mine drainage. **Minerals Engineering**, v. 9, n. 1, p. 23-42, 1996/01/01/1996. ISSN 0892-6875. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0892687595001298>>.
- 3 KOMNITSAS, K. et al. Environmental impacts at coal waste disposal sites - efficiency of desulfurization technologies. **Global Nest**, v. 3, n. 2, p. 109-116, 2001.
- 4 ANGIOLLETO, E. et al. **Ozônio na recuperação de solos e recursos hídricos contaminados por mineração**. Criciúma, SC: EdiUNESC, 2016. 247
- 5 SILVA, A. C. et al. Heterogeneous catalyst based on peroxo-niobium complexes immobilized over iron oxide for organic oxidation in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 107, n. 3, p. 237-244, 2011/09/21/2011. ISSN 0926-3373. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337311003407>>.
- 6 W.STUMM; MORGAN, J. J. **Aquatic chemistry - chemical equilibria and rates in natural waters**. New York, USA: John Wiley & Sons, 1996.
- 7 H., B. D. Iron oxides in the laboratory. Preparation and characterization. Von U. Schwertmann und R. M. Cornell. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim/VCH Publishers, New York, 1991. XIV, 137 S., geb. DM 118.00. – ISBN 3-527-26991-6/0-89573-858-9. **Angewandte Chemie**, v. 104, n. 11, p. 1569-1569, 1992. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ange.19921041155>>.

- 8 GUIMARÃES, I. R. et al. Modified goethites as catalyst for oxidation of quinoline: Evidence of heterogeneous Fenton process. **Applied Catalysis A: General**, v. 347, n. 1, p. 89-93, 2008/09/01/ 2008. ISSN 0926-860X. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X08003487>>.
- 9 NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, 1997.
- 10 LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 735-758, 1995/05/01 1995. ISSN 0009-2665. Disponível em: <
<https://doi.org/10.1021/cr00035a013>>.
- 11 BICKLEY, R. I. et al. A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 92, n. 1, p. 178-190, 1991/05/01/ 1991. ISSN 0022-4596. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002245969190255G>>.
- 12 BÖER, K. W. **Survey of semiconductor physics. Vol. 1, Vol. 1.** New York: Van Nostrand Reinhold, 1990. ISBN 0442237936 9780442237936.
- 13 LUIZ, C. A. O. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão Iron oxides and their applications in catalytic processes: a review. 2013. Disponível em: <
<https://doaj.org/article/5c9761d6f64b4b2da7e7ed6875f514c>>.
- 14 NOGUEIRA, F. G. E. et al. Catalysts based on clay and iron oxide for oxidation of toluene. **Applied Clay Science**, v. 51, n. 3, p. 385-389, 2011/02/01/ 2011. ISSN 0169-1317. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131710004230>>.
- 15 PÉREZ, M. et al. Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. **Water Research**, v. 36, n. 11, p. 2703-2710, 2002/06/01/ 2002. ISSN 0043-1354. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135401005061>>.
- 16 LIN, S.-S.; GUROL, M. D. Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide on Iron Oxide: Kinetics, Mechanism, and Implications. **Environmental Science & Technology**, v. 32, n. 10, p. 1417-1423, 1998/05/01 1998. ISSN 0013-936X. Disponível em: <
<https://doi.org/10.1021/es970648k>>.
- 17 BIJANZAD, K.; TADJARODI, A.; AKHAVAN, O. Photocatalytic activity of mesoporous microbricks of ZnO nanoparticles prepared by the thermal decomposition of bis(2-aminonicotinato) zinc (II). **Chinese Journal of Catalysis**, v. 36, n. 5, p. 742-749, 2015/05/01/ 2015. ISSN 1872-2067. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1872206714603053>>.
- 18 OGLIARI, P. J.; PACHECO, J. A. **Análise estatística usando o STATISTICA 6.0.** Florianópolis p.133. 2011
- 19 ALVAREZ-CORENA, J. R.; BERGENDAHL, J. A.; HART, F. L. Advanced oxidation of five contaminants in water by UV/TiO₂: Reaction kinetics and byproducts identification. **Journal of Environmental Management**, v. 181, p. 544-551, 2016/10/01/ 2016. ISSN 0301-4797. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479716304522>>.
- 20 ZHAO, C. et al. UV and visible light activated TiO₂ photocatalysis of 6-hydroxymethyl uracil, a model compound for the potent cyanotoxin cylindrospermopsin. **Catalysis Today**, v. 224, p. 70-76, 2014/04/01/ 2014. ISSN 0920-5861. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586113004434>>.
- 21 KUMAR, K. V.; PORKODI, K.; ROCHA, F. Langmuir–Hinshelwood kinetics – A theoretical study. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 1, p. 82-84, 2008/01/01/ 2008. ISSN 1566-7367. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566736707002178>>.
- 22 MARCELLO, R. R. **Incorporação do lodo obtido do tratamento de drenagem ácida de mina de carvão na composição de pigmentos inorgânicos.** Criciúma, SC, p.88. 2005
- 23 PENHA, F. G.; SPIER, V. C.; DEBACHER, N. A. Adsorção de xantatos sobre pirita. **Química Nova**, v. 24, n. 5, 2001.
- 24 TAN, Z.; SATO, K.; OHARA, S. Synthesis of layered nanostructured TiO₂ by hydrothermal method. **Advanced Powder Technology**, v.

26, n. 1, p. 296-302, 2015/01/01/ 2015. ISSN
0921-8831. Disponível em: <
[http://www.sciencedirect.com/science/article/
pii/S0921883114002763](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921883114002763)>.