



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”  
Instituto de Química  
Campus de Araraquara



**USO DE RESÍDUO DE MINERAÇÃO DE FERRO EM PROCESSO  
FOTO-FENTON HETEROGÊNEO PARA A DEGRADAÇÃO DE  
SULFONAMIDAS**

SAIDY CRISTINA AYALA DURÁN

Araraquara

2016

**SAIDY CRISTINA AYALA DURÁN**

**USO DE RESÍDUO DE MINERAÇÃO DE FERRO EM PROCESSO  
FOTO-FENTON HETEROGÊNEO PARA A DEGRADAÇÃO DE  
SULFONAMIDAS**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química,  
Universidade Estadual Paulista, como parte dos  
requisitos para obtenção do título de Mestre em  
Química.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Raquel Fernandes Pupo  
Nogueira

Araraquara

2016

FICHA CATALOGRÁFICA

A973u	<p>Ayala-Durán, Saily Cristina Uso de resíduo de mineração de ferro em processo foto-Fenton heterogêneo para a degradação de sulfonamidas / Saily Cristina Ayala-Durán. – Araraquara: [s.n.], 2016 102 f.: il.</p> <p>Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química Orientador: Raquel Fernandes Pupo Nogueira</p> <p>1. Resíduos. 2. Minérios. 3. Reações de radicais livres. 4. Sulfonamidas. 5. Peróxido de hidrogênio. I. Título</p>
-------	--

*Elaboração: Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação*  
Biblioteca do Instituto de Química, Unesp, câmpus de Araraquara

SAIDY CRISTINA AYALA DURÁN

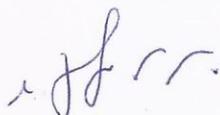
Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestra em Química.

Araraquara, 14 de dezembro de 2016.

BANCA EXAMINADORA



Profª Drª Raquel Fernandes Pupo Nogueira (Orientadora)  
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP



Prof. Dr. Clóvis Augusto Ribeiro  
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP



Prof. Dr. Renato Sanches Freire  
Instituto de Química / USP / São Paulo - SP

## **DADOS CURRICULARES**

### **Dados Pessoais**

Saidy Cristina Ayala Durán

Naturalidade: Bucaramanga-Colômbia

Sexo: Feminino

Profissão: Química

E-mail: [saidycristin@hotmail.com](mailto:saidycristin@hotmail.com)

### **Formação acadêmica/titulação**

2016- em andamento

Mestrado em Química

Instituto de Química- Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP

Orientadora: Raquel Fernandes Pupo Nogueira

Bolsista do (a): CAPES

2010

Graduação em Química

Universidad Industrial de Santander-UIS

Bucaramanga, Santander -Colômbia

**Trabalho de graduação:** Preparación de una emulsión polimérica a partir de residuos sólidos urbanos de poliestireno (6) obtenidos de vasos de yogurt con aplicación en pinturas.

### **Trabalhos publicados em anais de evento**

DURÁN, S. C. A.; NOGUEIRA, R. F. P.; Degradação de fármacos pelo processo foto-Fenton heterogêneo utilizando resíduos de mineração de ferro. In: 18º Encontro Nacional de Química Analítica; Química Analítica integrada à sociedade; 2016. Florianópolis-SC.

AYALA-DURÁN, S. C.; HAMMER, P.; NOGUEIRA, R. F. P. Application of iron mining residue for heterogeneous photo-fenton degradation of sulfathiazole and sulfamethazine. In: Chemistry & Application of Advanced Oxidation Processes for Water Detoxification, Treatment & Reuse-Poster; Environmental Symposium, 2017. San Francisco- CA, USA (aceito para apresentação).

*“O universo sempre nos ajuda a lutar por nossos sonhos. Porque são nossos sonhos, e só nós sabemos o quanto nos custa sonhá-los”.*

*Paulo Coelho*

## AGRADECIMENTOS

Quero dar meus mais sinceros agradecimentos a todas aquelas pessoas que de uma forma u outra me ajudaram a estar em donde estou:

O Deus por não deixar me cair mesmo nas dificuldades da vida, por dar-me as forças a fé e sabedoria.

Meus pais, Elizabeth e José, meu irmão Julian (Gusano) por estar presente na minha vida mesmo longe, por sempre me apoiar nas minhas decisões, por ser meu suporte e meu amor incondicional.

Ao meu grão amigo, meu parceiro, meu amor Hernán por ser meu tudo, por me ajudar, me acompanhar e por estar sempre.

A minha Família Ayala e Durán por todo o apoio moral, econômico e afetivo.

Minha Tia Martha, por ter acreditado em mim e em meu sonho.

Meus sogros Hernán e Leonor, assim como a Família Rojas Mantilla pelo apoio, orações e por torcer sempre por nós.

Ao meus avôs, Rosalba e Juan, por suas orações dou graças a Deus por termos comigo.

A professora Raquel, por me ter aceitado no grupo por ser mais que uma orientadora uma conselheira. Agradeço o acompanhamento, sua paciência, seus comentários, suas sugestões, correções, o tempo disponível e permitir adquirir conhecimento em aquilo que sempre quis.

A Viviana e Raul e Ana por estar sempre, por estar sempre com nós, pelos momentos de alegria, pela ajuda, carinho e por me acompanhar em este processo.

Aos meus amigos do LaPOA André, João, Danielly, Beatriz, Andreza, Vitor, Igrayne, Adriana e Elissandro, pela sua ajuda, os bate papo e por contribuir ao meu conhecimento.

Aos meus amigos do Laboratório de Ambiental do professor Arnaldo, a professora María Angélica, Michele, Giuliano, Karen e João por me adotar no seu grupo, pela amizade, companhia e carinho.

A Lucy, Fernandinho, Pri e Marcelo, pelas jantas, risadas, ajuda e a amizade sincera.

Aos amigos de sempre Toño, Ivon, Ronald, Katherine, Edgardo e Edward pela amizade sincera, por estar sempre quando a saudade bater, por serem os melhores amigos.

A Milena, pela ajuda sincera e por ser participe deste projeto.

Ao Laboratório de LaBAMMA ao professora Denise Bevilaqua por ceder o rejeito de minério de ferro.

O Brasil pela oportunidade de realizar estudos de pós-graduação.

A os meus amigos Mariana, João, Luis, Tulio e todos os brasileiros, por me mostrarem sua culturas, sua língua, suas refeições, sua musica e sua amabilidade.

Agradeço ao GFQM-IQ pelas medidas de Difração de raios X.

Agradeço ao LME-IQ pela disponibilidade de utilização do microscópio eletrônico de varredura.

Agradeço ao LMA-IQ pela disponibilidade de utilização do microscópio eletrônico de varredura.

Agradeço ao LEFE-IQ, especialmente ao Prof. Dr. Peter Hammer, pelas medidas de Espectroscopia de Fotoelétrons de raios X.

Aos professores do IQ-UNESP por contribuir no meu conhecimento e no meu crescimento pessoal e acadêmico.

Ao CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

Obrigada sempre!

*Para todos aquellos que Jamás se rinden*

## RESUMO

Este trabalho tem como objetivo avaliar a atividade catalítica de um rejeito de mineração de ferro para a degradação de micropoluentes presentes no meio aquático em processo foto-Fenton heterogêneo. Como poluentes alvos, foram estudados os fármacos: sulfatiazol (STZ) e sulfametazina (SMZ), fármacos de uso estendido no tratamento humano e veterinário. Esses fármacos têm sido detectados em concentrações de  $\text{ng L}^{-1}$  a  $\mu\text{g L}^{-1}$  em águas superficiais, subterrâneas, águas de abastecimento, além de Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) onde por processos convencionais não conseguem ser eliminados devido à baixa biodegradabilidade ambiental. Foi realizado um planejamento fatorial  $2^4$  para determinar os efeitos dos parâmetros reacionais – pH, concentração de peróxido de hidrogênio, dose de rejeito e tamanho de partícula – sendo a variável resposta a porcentagem de degradação do fármaco quantificado por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC-DAD) com Limites de Detecção (LD) e de Quantificação (LQ) de  $6 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $20 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. O rejeito de minério foi caracterizado por Difração de Raios- X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (MEV-FEG), Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios- X (XPS) e Área Superficial Específica (BET). O rejeito foi caracterizado separando-se em duas faixas de tamanho de partícula  $<180$  e  $\geq 180 \mu\text{m}$ , além do rejeito bruto (sem separar). O resíduo apresentou entre seus principais minerais  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$  além de outros traços, sendo que não apresenta diferenças significativas na composição nas duas faixas. A condição ótima para a degradação foi em pH 2,5 com  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  de peróxido de hidrogênio, dose de rejeito de  $0,3 \text{ g L}^{-1}$  e usando-se o rejeito bruto como catalisador. Os experimentos de degradação tanto no escuro, quanto irradiado, mostraram boas porcentagens de degradação para os dois fármacos estudados, com porcentagens acima de 50% no escuro e acima de 80% sob irradiação, com cinéticas de pseudo primeira ordem seguindo o modelo cinético de Langmuir- Hinshelwood (L-H) com ( $r = 0,9861$  a  $0,9964$ ) com constantes  $K_{\text{aparente}}$  de  $0,0869 \pm 0,0084$  e  $0,0718 \pm 0,0035$  para o STZ e SMZ respectivamente. Foi possível também a degradação simultânea de ambos os fármacos nas melhores condições experimentais. Considerando-se que não foi observada remoção por adsorção nem fotólise direta dos fármacos é possível afirmar que o rejeito de minério de ferro atua como catalisador eficiente em processos Fenton uma vez que altas porcentagens de degradação foram obtidas e pode ser um material promissor para esta aplicação, possibilitando agregar valor ao resíduo e diminuir o custo operacional do processo de tratamento.

**Palavras chaves:** Rejeito. Minério. Foto-Fenton. Heterogêneo. Sulfonamidas.

## ABSTRACT

This work aims to evaluate the catalytic activity of a residue from iron mining on the degradation of micropollutants present in the aquatic environment, by using the heterogeneous photo-Fenton process. The target pollutants studied were: sulfathiazole (STZ) and sulfamethazine (SMZ), drugs that are used in human and animal treatments, which have been detected in concentrations of  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$  and  $\text{ug}\cdot\text{L}^{-1}$  in superficial and underground water, human water supply and sewage treatment station where by conventional processes can't be eliminated due to the low environmental biodegradability. A factorial design was performed  $2^4$  to determine the effects of the reaction parameters (pH, hydrogen peroxide concentration, residue dose and particle size). The response variable was the percentage of degradation of the drug, quantified by High Performance Liquid Chromatography (HPLC- DAD) with Detection Limits (DL) and Quantification (QL) of  $6\ \mu\text{g}\ \text{L}^{-1}$  and  $20\ \mu\text{g}\ \text{L}^{-1}$ , respectively. Iron mining was characterized by X-ray diffraction (XRD), high resolution scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron Spectroscopy (XPS) and surface-specific spectroscopy (BET) spectroscopy. The reject was characterized by separating into two particles size  $< 180$  and  $\geq 180\ \mu\text{m}$ , in addition to the crude (unseparated) reject. The residue presented among its main minerals  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$  in addition to other traces, and it does not present significant differences in the composition in the two different particle fractions. The optimum degradation condition was at pH 2.5 with  $1\ \text{mmol}\ \text{L}^{-1}$  of hydrogen peroxide, waste dose of  $0.3\ \text{g}\ \text{L}^{-1}$  and using the crude waste as catalyst. Both the dark and irradiated degradation experiments showed good percentages of degradation for the two drugs studied, with percentages above 50% in the dark and above 80% under irradiation, with pseudo first order kinetics following the Langmuir-Hinshelwood (L-H) kinetic model with ( $r = 0.9861$  to  $0.9964$ ) with  $K_{\text{app}}$  constants of  $0.0869 \pm 0.0084$  and  $0.0718 \pm 0.0035$  for STZ and SMZ respectively. It was also possible the simultaneous degradation of both drugs under the best experimental conditions. Considering that adsorption removal and direct photolysis of the drugs were not observed, it is possible to state that the iron ore acts as an efficient catalyst in Fenton processes since high percentages of degradation have been obtained, it can be a promising material for this application. Making it possible to add value to the waste and reduce the operational cost of the treatment process.

**Keywords:** Waste. Iron mining. photo- Fenton. Heterogeneous. Sulfonamides.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>BET</b>	Método Brunauer, Emmett, Teller (Área superficial específica)
<b>CE</b>	Contaminantes Emergentes
<b>COT</b>	Carbono orgânico total
<b>DAD</b>	Diode array detector (detector de arranjo de fotodiodos)
<b>DQO</b>	Demanda Química de Oxigênio
<b>EDS</b>	Energy Dispersive Spectroscopy (Espectroscopia de Energia Dispersa)
<b>ETE</b>	Estações tratamento de efluentes
<b>FEAM</b>	Fundação Estadual do Meio Ambiente
<b>FWHM</b>	Full Width at Half Maximum (Largura à meia altura)
<b>HPLC</b>	Cromatografia Líquida De Alta Eficiência
<b>LD</b>	Limite de detecção
<b>LQ</b>	Limite de quantificação
<b>MEV-FEG</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura com emissão de campo
<b>POA</b>	Processo oxidativo avançado
<b>PVDF</b>	Fluoreto de polivinilideno
<b>STZ</b>	Sulfatiazol
<b>SMZ</b>	Sulfametazina
<b>UV</b>	Ultravioleta
<b>XPS</b>	X-ray Photoelectron Spectroscopy (Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X)
<b>XRF</b>	X-ray fluorescence Spectroscopy (Espectroscopia de Fluorescência de raio- X)

<b>k'</b>	Fator de retenção	
$K_{\text{aparente}}$	Constante de velocidade aparente	min <sup>-1</sup>
<b>t<sub>r</sub></b>	Tempo de retenção	min
<b><math>\alpha</math></b>	Resolução dos picos cromatográficos	

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1-</b> Produção mundial de minério de ferro (Fonte: Sumário Mineral 2015). .....	28
<b>Figura 2-</b> Reservas lavráveis brasileiras de minério de ferro e teor de ferro (em branco).....	29
<b>Figura 3-</b> Fluxograma típico de beneficiamento de minério (adaptado de: LUZ, 2010). .....	31
<b>Figura 4-</b> Esquema do reator fotocatalítico com lâmpadas de luz negra utilizado nos experimentos de degradação.....	44
<b>Figura 5-</b> Dose de energia em função do tempo de degradação do STZ experimentos UV para degradação solar, no dia 28/11/15 11.00 horas.....	45
<b>Figura 6-</b> Esquema para o reuso do rejeito de minério de ferro para degradação de STZ.....	46
<b>Figura 7-</b> Distribuição de tamanho de partícula do rejeito de minério de ferro. ....	50
<b>Figura 8-</b> Fotografias do rejeito de minério de ferro sem peneirar (a), frações <180 µm (b) e frações ≥180 µm (c). ....	51
<b>Figura 9-</b> Difratoograma de raios X para as amostras de rejeito de minério de ferro das frações de tamanho de partícula (a) ≥ 180 µm (b) < 180 µm .....	53
<b>Figura 10-</b> Difratoograma de raios X após subtração do ruído e a linha base do rejeito de minério de ferro o das frações de tamanho de partícula (a) ≥ 180 µm (b) < 180 µm .....	53
<b>Figura 11-</b> Micrografia MEV- FEG de fração < 180 µm.....	55
<b>Figura 12-</b> Análise de Espectroscopia de energia dispersa (EDS) para amostras de rejeito de minério de ferro fração < 180 µm. ....	55
<b>Figura 13-</b> Micrografias FEG- MEV para fração ≥ 180 µm. ....	56
<b>Figura 14-</b> Análise de Espectroscopia de energia dispersa (EDS) para amostras de rejeito de minério de ferro fração ≥ 180 µm. ....	56
<b>Figura 15-</b> Micrografias FEG- MEV para rejeito Bruto. ....	57
<b>Figura 16-</b> Espectro geral de XPS Mg Kα hv = 1253,6 eV para o rejeito de minério de ferro. ....	58
<b>Figura 17-</b> Espectros de XPS de alta resolução de O 1s deconvoluídos.....	59
<b>Figura 18-</b> Espectros de XPS de alta resolução de Fe 2p <sub>3/2</sub> deconvoluídos .....	59
<b>Figura 19-</b> Espectros de XPS de alta resolução Ce3d deconvoluídos .....	59
<b>Figura 20-</b> Espectros de XPS de alta resolução de Si 2s deconvoluídos .....	59
<b>Figura 21-</b> Espectros de XPS de alta resolução de Ti 2p deconvoluídos.....	60
<b>Figura 22-</b> Espectros de XPS de alta resolução de Zn 2p deconvoluídos.....	60

<b>Figura 23-</b> Espectros de absorção da (a) STZ e (b) SMZ na concentração de 5 mg L <sup>-1</sup> em água no pH natural. ....	62
<b>Figura 24-</b> Cromatogramas de STZ e SMZ em (a) STZ, FM (85:15) e (b) SMZ, FM (85:15), (c) SMZ, FM (80:20), (d) STZ e SMZ, FM (80:20), concentrações iniciais: STZ= SMZ : 100 µg L <sup>-1</sup> em pH= natural. ....	63
<b>Figura 25-a</b> Curva analítica para STZ <b>-b</b> gráfico da razão sinal/concentração vs. Concentração. ....	64
<b>Figura 26-a</b> Curva analítica para SMZ <b>-b</b> Gráfico da razão sinal/concentração vs. Concentração. ....	65
<b>Figura 27-a</b> Curva analítica para STZ <sub>Simultânea</sub> <b>-b</b> Gráfico da razão sinal/concentração vs. Concentração. ....	65
<b>Figura 28-</b> Efeito da variação do caminho ótico na eficiência da degradação do STZ. ....	68
<b>Figura 29-a</b> Experimentos controles de degradação de STZ e <b>-b</b> Peróxido de hidrogênio residual .....	69
<b>Figura 30-a</b> Gráfico de Pareto com 95% de confiança para o planejamento 2 <sup>4</sup> para o STZ <b>-b</b> sem o fator pH. ....	71
<b>Figura 31-a</b> Curvas de degradação do STZ com radiação UV com pH 2,5 <b>-b</b> Peróxido de hidrogênio residual.....	71
<b>Figura 32-a</b> Efeito do pH na degradação de STZ <b>-b</b> Peróxido de hidrogênio residual. ....	73
<b>Figura 33-a</b> Efeito da concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na degradação de STZ sob irradiação UV <b>-b</b> Peróxido de hidrogênio residual. ....	74
<b>Figura 34-</b> Cromatogramas de degradação da SMZ em diferentes tempos de irradiação. ....	75
<b>Figura 35-</b> Comparação da degradação do STZ por radiação UV e radiação solar .....	77
<b>Figura 36-a</b> Comparação do rejeito bruto (sem peneirar) e o rejeito classificado por tamanho no escuro na degradação do STZ <b>-b</b> Peróxido de hidrogênio residual.....	79
<b>Figura 37-a</b> Comparação do rejeito bruto (sem peneirar) e o rejeito classificado por tamanho com radiação UV na degradação do STZ <b>-b</b> Peróxido de hidrogênio residual. ....	80
<b>Figura 38-</b> Cinética do STZ com irradiação UV .....	82
<b>Figura 39-</b> Experimentos controle para a SMZ condições iniciais [SMZ]: 100 µg L <sup>-1</sup> , dosagem rejeito: 0,3 g L <sup>-1</sup> pH 2,5 e rejeito bruto. ....	83
<b>Figura 40-a</b> Comparação do rejeito bruto (sem peneirar) e o rejeito classificado por tamanho no escuro na degradação do SMZ <b>-b</b> Peróxido de hidrogênio residual.....	84
<b>Figura 41-a</b> Comparação do rejeito bruto (sem peneirar) e o rejeito classificado por tamanho sob radiação UV na degradação de SMZ <b>-b</b> Peróxido de hidrogênio residual. ....	84

<b>Figura 42-</b> Cinética do SMZ com irradiação UV .....	85
<b>Figura 43-</b> Cromatogramas de degradação da SMZ em diferentes tempos .....	86
<b>Figura 44-a</b> Degradação simultânea dos fármacos – <b>b</b> peróxido de hidrogênio residual.....	87
<b>Figura 45-</b> Avaliação cinética das degradações de STZ e SMZ.....	87
<b>Figura 46-</b> Cromatogramas de degradação simultânea dos fármacos STZ e SMZ com irradiação UV.....	89
<b>Figura 47-</b> Degradação de STZ com rejeito de minério de ferro reutilizado (5 ciclos).....	90

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1-</b> Degradação por processos Fenton heterogêneo utilizando diferentes materiais de ferro.....	24
<b>Tabela 2-</b> Estruturas químicas, identificação e informações relevantes das sulfonamidas utilizadas como compostos-alvo no desenvolvimento deste projeto.....	36
<b>Tabela 3-</b> Fatores e níveis escolhidos para o planejamento fatorial de experimentos $2^4$ para o fármaco STZ.....	43
<b>Tabela 4-</b> Resultados análises efetuadas por varredura semi-quantitativa por fluorescência de raios-X.....	51
<b>Tabela 5-</b> Composição dos elementos nos diferentes tamanhos de partículas obtida por XPS (at.%).....	61
<b>Tabela 6-</b> Características texturais das frações do rejeito de minério de ferro.....	61
<b>Tabela 7-</b> Condições cromatográficas usadas na determinação dos antibióticos por HPLC-DAD em coluna de fase reversa C18 5 $\mu$ (250 x 4,6 mm), a 40 °C e vazão = 1 mL min <sup>-1</sup> . $t_r$ = tempo de retenção , $\lambda$ = comprimento de onda de detecção.....	63
<b>Tabela 8-</b> Equações das curvas analíticas, faixa linear, coeficiente de correlação (r), limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para STZ e SMZ.....	66
<b>Tabela 9-</b> Matriz do planejamento experimental $2^4$ realizado e porcentagens de degradação de STZ obtidas sob irradiação UV.....	70
<b>Tabela 10-</b> Tempo de irradiação em função da dose de energia para os experimentos sob irradiação solar e sob luz negra (UV).....	76
<b>Tabela 11-</b> Constantes cinéticas para a degradação simultânea com irradiação UV.....	88

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	21
<b>2.</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	22
<b>2.1.</b>	<b>Processos oxidativos avançados</b> .....	22
<b>2.2.</b>	<b>Minério de ferro</b> .....	28
2.2.1.	Rejeito de minério de ferro .....	29
2.2.3.	Aplicações dos rejeitos de minério de ferro .....	32
<b>2.3.</b>	<b>Fármacos no ambiente aquático</b> .....	34
2.3.1.	Sulfonamidas.....	34
<b>3.</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	37
<b>3.1.</b>	<b>Objetivos Específicos</b> .....	37
<b>4.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	38
<b>4.1.</b>	<b>Reagentes</b> .....	38
<b>4.2.</b>	<b>Caracterização do rejeito de minério de ferro</b> .....	39
4.2.1.	Análise de distribuição de tamanho de partícula (Peneiramento).....	39
4.2.2.	Difratometria de Raios-X (DRX).....	39
4.2.3.	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).....	40
4.2.4.	Determinação da área superficial específica (BET).....	40
4.2.5.	Microscopia Eletrônica de Varredura convencional (MEV) e microscopia eletrônica de varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG) com Espectrômetro de Raios X por energia dispersiva (EDS).....	41
<b>4.3.</b>	<b>Planejamento de experimentos 2<sup>4</sup> para o STZ</b> .....	41
<b>4.4.</b>	<b>Degradação do antibiótico STZ</b> .....	43
4.4.1.	Experimentos de degradação do STZ com irradiação UV .....	43
4.4.2.	Experimentos de degradação do STZ com radiação solar.....	44
4.4.2.1.	Intensidade luminosa e dose de energia .....	44
<b>4.5.</b>	<b>Degradação simultânea dos antibióticos STZ e SMZ</b> .....	46
<b>4.6.</b>	<b>Reuso do rejeito de minério de ferro para o STZ</b> .....	46

<b>4.7.</b>	<b>Análises Químicas</b> .....	47
4.7.1.	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada a detector de arranjo de diodos (HPLC-DAD).....	47
4.7.2.	Determinação de peróxido de hidrogênio residual.....	48
4.7.3.	Determinação da concentração do íon ferroso e ferro total.....	48
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	50
<b>5.1.</b>	<b>Distribuição de tamanho de partícula (peneiramento)</b> .....	50
<b>5.2.</b>	<b>Caracterização do rejeito de minério de ferro</b> .....	51
5.2.1.	Fluorescência de Raios-X (XRF).....	51
5.2.2.	Difratometria de Raios-X (DRX).....	52
5.2.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV convencional) .....	54
5.2.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta resolução (FEG-MEV) acoplada a EDS .....	54
5.2.5.	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS).....	57
5.2.6.	Área superficial específica (BET).....	61
<b>5.3.</b>	<b>Parâmetros cromatográficos para determinação dos fármacos STZ e SMZ</b> .....	62
<b>5.4.</b>	<b>Concentração de íon ferroso e ferro total</b> .....	66
<b>5.5.</b>	<b>Diminuição da transmitância no processo devido à variação de volume no líquido</b> .....	67
<b>5.6.</b>	<b>Experimentos controle de STZ</b> .....	68
<b>5.7.</b>	<b>Planejamento de experimentos 2<sup>4</sup> para a degradação de STZ com radiação UV..</b> .....	70
5.7.1.	Experimentos da degradação do STZ com irradiação UV .....	70
<b>5.8.</b>	<b>Efeito do pH</b> .....	72
<b>5.9.</b>	<b>Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio</b> .....	73
<b>5.10.</b>	<b>Experimentos de degradação de STZ sob radiação solar para o STZ</b> .....	76
<b>5.11.</b>	<b>Degradação de STZ no escuro (Fenton heterogêneo)</b> .....	77
<b>5.12.</b>	<b>Comparação da degradação do STZ com as duas faixas de tamanho de partícula e o rejeito bruto no escuro e sob radiação UV</b> .....	78

<b>5.13.</b>	<b>Degradação de SMZ</b> .....	82
5.13.1.	Experimentos controle SMZ.....	82
5.13.2.	Efeito do tamanho de partícula na degradação de SMZ.....	83
<b>5.14.</b>	<b>Degradação Simultânea de STZ e SMZ</b> .....	86
<b>5.15.</b>	<b>Reuso do rejeito de minério de ferro</b> .....	90
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	91
<b>7.</b>	<b>PERSPECTIVAS DO TRABALHO</b> .....	93
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	94

## 1. INTRODUÇÃO

A indústria da mineração é uma das atividades que apresentam maiores impactos negativos dos recursos naturais, já que usam elevadas quantidades de água, abrem cavas gigantescas, além de gerar milhões de toneladas de rejeitos que são jogadas na forma de megabarragens, os quais não apresentam os teores específicos de ferro para a sua comercialização, além de conter outros tipos de minerais e terras raras, que poderiam ser aproveitados em outros processos para diversas aplicações.

Atualmente existe uma problemática associada à poluição aquática, devido ao lançamento de esgoto não tratado, tratado inadequadamente ou pela presença daqueles contaminantes emergentes (CE) que têm passado inadvertidos e que não são regulados, os quais podem causar problemas ambientais e efeitos potenciais à saúde.

Diversos pesquisadores têm mostrado dados de ocorrência de diversos tipos de fármacos presentes na água, tais como o sulfatiazol e a sulfametazina, que são antibióticos de amplo uso na indústria veterinária e humana para o tratamento de infecções urinárias, os quais são bastante persistentes e pouco biodegradáveis, e que foram detectados em diferentes concentrações em diversas matrizes ambientais.

O processo foto-Fenton heterogêneo foi estudado para degradação destes micropoluentes. Este processo apresenta diversas vantagens, como a pouca dependência da concentração do peróxido de hidrogênio e a facilidade de separação do catalisador do meio o que possibilita seu reaproveitamento. Portanto este trabalho mostra a degradação dos antibióticos sulfatiazol e sulfametazina pelo processo foto-Fenton heterogêneo, usando como catalisador um rejeito de minério de ferro.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1. Processos oxidativos avançados

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são processos que são baseados na geração de espécies transitórias de elevado poder oxidante como o radical hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ). Este radical apresenta um alto potencial padrão de redução ( $E^0 = 2,730 \text{ V}$ ) e baixa seletividade possibilitando a degradação de um grande número de contaminantes, em um tempo relativamente curto (GLAZE et al., 1987).

#### 2.1.1. Processo foto-Fenton

Entre os principais POA encontram-se os processos Fenton e foto-Fenton, nos quais a geração de radicais hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ) ocorre a partir da decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (peróxido de hidrogênio) catalisada por ferro, na forma de íons ou complexada ou de forma sólida. Na reação principal do processo Fenton homogêneo ocorre a decomposição direta de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em radicais hidroxila (Eq. 1) e radical hidroperoxila (Eq. 2). O processo foto-Fenton trata-se do processo Fenton assistido por irradiação UV, que ocasiona a fotorredução de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  e o  $\text{Fe}^{2+}$  regenerado reage com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , prosseguindo com a reação de Fenton (Eq. 3) o que resulta em um aumento da velocidade de degradação do contaminante alvo em comparação à ausência de irradiação (Eq. 3). (BRILLAS et al., 2009; MELO et al., 2009; TROVÓ, 2009).



As principais vantagens que possui o processo Fenton são: operação simples e flexível, de fácil manuseio, reagentes de baixo custo e baixo consumo de energia elétrica, sendo suficiente a luz solar para garantir alta eficiência do processo (TROVÓ et al., 2005; NOGUEIRA et al., 2007; ARAUJO et al., 2014). Uma vez que a principal limitação do processo Fenton e foto-Fenton é a faixa estreita de pH (2,5 – 3,0) em que a eficiência da reação é máxima, em alguns estudos é discutido o emprego de complexos orgânicos para a complexação de  $\text{Fe}^{3+}$  como uma alternativa ao processo tradicional, podendo assim ser empregado em valores mais altos de pH (NOGUEIRA et al., 2007).

No processo foto-Fenton heterogêneo a geração de radicais hidroxilas acontece por meio da ativação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  por ferro presente em uma matriz sólida como na forma de um mineral de ferro ou suportado sobre algum sólido. A reação química ocorre na interface entre as duas fases com velocidade proporcional à respectiva área superficial específica. O processo heterogêneo ocorre em uma série de reações complexas para a produção de radicais ( $\text{HO}\cdot$ ) e ( $\text{HO}_2\cdot$ ) (Eq. 4-10) mostrados por diversos pesquisadores (KWAN; VOELKER, 2002; GARRIDO-RAMÍREZ et al., 2010).



O processo foto-Fenton heterogêneo é uma possibilidade de utilizar um catalisador sólido, o que facilita sua remoção e reutilização, dispensando outros procedimentos para remoção de ferro total, para atender o limite máximo para descarte em corpos de água estabelecidos por padrões de qualidade de águas - Resolução CONAMA 430 ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ) (LIOU et al., 2005; NOORJAHAN et al., 2005; RAMIREZ et al., 2007).

Entre as principais vantagens do processo em fase heterogênea encontra-se a facilidade de remoção do catalisador do meio reacional, também mostram alta eficiência catalítica depois de vários ciclos sucessivos de reuso. São processos que não estão estritamente dependentes de altas concentrações de peróxido de hidrogênio, além de que na maioria dos casos não requer estrito controle da faixa de pH, sendo um processo economicamente viável e ambientalmente vantajoso (KWAN; VOELKER, 2002; LU et al., 2002; NIDHEESH, 2015; TROVÓ et al., 2004; GARCÍA-MONTAÑO et al., 2008; KAUR et al., 2015; RAMIREZ et al., 2007; LIOU et al., 2005; LURASCU et al., 2009; RODRÍGUEZ et al., 2010). Outras das vantagens do processo é a possibilidade de usar materiais naturais de baixo custo, como as

argilas, que são encontrados em grandes quantidades e que apresentam conteúdos de ferro em sua estrutura (WANG et al., 2010; GARRIDO-RAMÍREZ et al., 2010; GAO et al., 2016).

Desvantagens deste processo estão no fato de que o ferro do material pode ser lixiviado para a solução, provocando preferencialmente um processo em fase homogênea ou também um processo simultâneo (fase homogênea e heterogênea) (RAMIREZ et al., 2007). São processos que apresentam baixa reprodutibilidade devido a não homogeneidade do catalisador (LURASCU et al., 2009; RODRÍGUEZ et al., 2010). É importante lembrar que a maioria dos catalisadores usados no processo heterogêneo são materiais porosos e devido a esta característica específica o poluente pode ser adsorvido sobre a superfície do catalisador aumentando a taxa de remoção por adsorção o que pode resultar numa obstrução dos poros do catalisador como consequência da alta concentração de poluente no meio reacional. Este problema pode ser evitado com uma lavagem, ou uma etapa de calcinação (NIDHEESH, 2015; TABET et al., 2006).

Um breve resumo de trabalhos realizados por diversos autores mostram a grande eficiência da degradação por processos foto-Fenton heterogêneo (Tabela 1) utilizando uma ampla variedade de matérias de ferro como catalisadores sólidos (Fe, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e FeOOH) além de alguns materiais onde é imobilizado o íon ferro empregando argilas, zeólita, materiais de carbono, óxidos metálicos e fibras.

**Tabela 1-** Degradação por processos Fenton heterogêneo utilizando diferentes materiais de ferro.

Material	Alvo	Condições	Eficiência	Referência
Meso-Mg/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Azul metileno (AM)	pH= 3,5-9,5 [AM]=60 mg/L [meso-Mg/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]=0,6g/L [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 2600 mg/ L	pH= 7,5 98% de remoção após 3 h de reação	Zheng et al., (2015)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> natural (TS, HN, ZK) morfologia, tipo de mineral de magnetita	p-nitrofenol (p-NP)	pH= 7,0 [p-NP]= 10 mg/L [Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> natural]= 1 g/L [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 10 mmol/L	30-90% de remoção TS>HN>ZK (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> natural) após 24 h de reação	He et al., (2015)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ACF	Ácido vermelho B (ARB)	pH= 3,0 [ARB] = 100 mg/L [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 334 mg/L [Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ACF] = 175 mg/L	100% descoloração e 43% Remoção TOC após 200 min de irradiação	Lan et al., (2015)
MIL-100(Fe) Fe <sup>II</sup> @MIL-100(Fe) MIL: armação metal-orgânico	Azul de metileno(AM)	pH=3,0-8,0 [AM]= 500 mg/L [catalisador]= 1 g/L [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 40 mmol/ L	Fe <sup>II</sup> @MIL-100(Fe)= 40% de remoção apos 300 min de reação MIL-100(Fe)= 78% de remoção apos 300 min.	Lv et al., (2015)

Continuação Tabela 1

Material	Alvo	Condições	Eficiência	Referência
(GO)-FePO <sub>4</sub>	Rodamina B (RhB)	pH= 2,18-10,40 [RhB]= 10 mg/L [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 10 mmol/L [5(GO)-FePO <sub>4</sub> ] = 1 g/L	97% de descoloração após 120 min de irradiação	Guo et al., (2015)
Nano- Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Catecol	pH=2,0-8,0 [catecol]= 100 mg/L [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 11,80 mmol/L [Nano- Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ] = 0,5 g/L	pH=7,0 remoção de 93% DQO após 240 min irradiação	Li et al., (2014)
FePy-CFs suporte de ferro 4-aminopiridina (FePy) em fibras de celulose	Rodamina B (RhB)	pH=2,0 [RhB]=1x10 <sup>-5</sup> mol/L [FePy-CFs]= 12mg/L [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=0,01 mmol/L	99% de descoloração após 30 min de reação	Huang et al., (2015)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -caulinita	Rodamina B (RhB)	pH= 2 -10 [RhB] = 15 mg/L [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 0,05 mol/L [Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -caulinita] = 1 g/L	98% descoloração e 66% mineralização após 120 min de irradiação.	Guo et al., (2014)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	Corante reativo Vermelho (HE-3B)	pH= 3,00 [HE-3B] = 13 μmol/L [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 0,20 mmol/L [Fe <sup>2+</sup> ] = 0,14 mmol/L	90 % de descoloração após de 2 min de irradiação.	Jaafar; Boussaoud, (2014)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	Azul ácido 9	pH= 3,0 [Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> ]= 1,0 g/L	54% de descoloração 120 min de irradiação	Nascimento, (2013)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Corante preto reativo (RB5)	pH= 3-7 [RB5]= 20 mg/L [Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ]= 10 g/L [ácido oxálico]= 30 mg/L	90% descoloração 120 min irradiação. 80% de remoção do TOC	Huang et al., (2012)
β-FeOOH/ Bentonita	Laranja reativo 16 preto reativo 5	pH= 3,0 [Corantes]=100 mgL <sup>-1</sup> [BFe]= 33 mg/L	20% descoloração (λ <sub>254nm</sub> ) após 60 min irradiação	Anaissi et al., (2010)
FeOOH/resina	17 β-estradiol	pH= 3-11 [E2]= 272 μg/L [FeOOH-resina] = 1.43 g/L; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 9.7 mmol/L.	pH: 3,0 98,2% degradação 8 h de irradiação	Yaping; Jiangyong, (2008)
Fe <sub>3-x</sub> Cr <sub>x</sub> O <sub>4x</sub>	Azul de metileno Vermelho Drimaren	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=7,00mL-3,00 mol/L [Fe <sub>3-x</sub> Cr <sub>x</sub> O <sub>4x</sub> ]= 30,0 mg	A atividade catalítica aumenta com o teor de cromo.	Magalhães, (2008)
Quartzo+ α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Q1) γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Q2) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Q3) FeOOH(Q4)	Vermelho de metila (MR)	pH= 5 e 7 [MR]= 50 μmmol/L	100 % de descoloração após 180 min tratamento pH 5,0 menor lixiviação de Fe Q4 > Q1 > Q2 > Q3	Hanna et al., (2007)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Carvão	Diclofenaco	[Diclofenaco]=7,5 mg/L [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 17 ml/h e 40 mL/h [Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Carvão] =5 g	Conversão 40% para [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 17 ml /h Conversão 80% para [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 40 ml / h	Hofmann et al., (2007)

Continuação Tabela 1

Material	Alvo	Condições	Eficiência	Referência
$\text{FeO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Azul bromofenol Azul céu Chicago Azul Evans Negro Azul Naftol	pH= 2 – 10; [Corantes]= 50 mg/L [ $\text{H}_2\text{O}_2$ ]= 100 mmol/L [ $\text{FeO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ]= 25 mg/mL.	90% descoloração 24 h de irradiação	Baldrian et al., (2006)
<b>Bentonitas Pirolisadas contendo <math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math> e <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></b>	Vermelho reativo (X38)	[Bentonita]= 10,0 g/L [X38]= 0,4 mmol/L +2,0 mmol/L $\text{AlCl}_3$ $\text{FeCl}_3$ $\text{CaCl}_2$	Após 60 min irradiação 95,8% descoloração 96,2% descoloração 94,8 % descoloração	Zeng, (2006)
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	Fenol	pH :5.5; [SBA-15]= 1,5 g/L [Fenol]= 380 mg/L [ $\text{H}_2\text{O}_2$ ]=4100 mg/L	Degradação completa do aromático e 80% de conversão de TOC. Após 240 min de irradiação.	Martínez et al., (2005)

De acordo com as informações da Tabela 1, é possível concluir que os processos foto-Fenton heterogêneo oferecem boas porcentagens de degradação dos contaminantes, entre 40 e 100%, porém os tempos de experimentos são relativamente altos de entre 1 a 4 horas, o que supõe um aumento no gasto energético do processo degradativo.

No caso das concentrações iniciais do contaminante em relação à concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , mostram uma característica na qual a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizada é de 30 a 300 vezes maior que a concentração do contaminante. Num caso específico do corante Azul de Metileno (AM) no trabalho de Zheng et al. (2015) foram usadas concentrações de peróxido de hidrogênio 40 vezes maiores que as concentrações do mesmo e em trabalho de Lv et al. (2015) 3 vezes maiores ao da concentração do corante, mostrando que a maior concentração de peróxido de hidrogênio favorece a degradação do corante e diminui o tempo de experimento, lembrando que as concentrações do catalisador foram semelhantes, indicando que a relação peróxido de hidrogênio e contaminante pode influenciar a eficiência do processo.

Diversos estudos apontam o pH como um fator determinante na eficiência da reação. O processo foto-Fenton heterogêneo, pode aumentar esta estrita faixa de pH para oferecer a possibilidade de ser usado em valores de pH mais próximos à neutralidade, porém o maior valor de pH em que foi possível a degradação foi pH 7,0, relatado em trabalho de Li et al. (2014) com catalisador nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . No entanto, Martínez et al. (2005) e Hanna et al. (2007) mostraram as melhores eficiências a valores de pH entre 5,0 e 5,5 na degradação do processo,

com catalisadores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . o que mostra que o pH é um fator limitante também no processo heterogêneo, já que os restantes artigos citados na tabela conseguiram a máxima eficiência do processo em pH entre 2,0 e 3,0.

Outro parâmetro a ser considerado é a dosagem de catalisador, com valores mais comuns nas faixa de 0,02 até 10  $\text{g L}^{-1}$ , sendo a concentração de catalisador ideal de 1,0  $\text{g L}^{-1}$  para a maioria dos experimentos no processo foto-Fenton heterogêneo. Em alguns casos a dosagem ideal é limitada pela turbidez do meio, que reduz a penetração da radiação e pode desfavorecer o processo.

Os materiais de ferro selecionados na revisão da literatura foram sintetizados, suportados ou impregnados na superfície do material, porém existem outros tipos de catalisadores que são aplicados com frequência a processos foto-Fenton heterogêneo que correspondem aos materiais argilosos (Bentonita, caulim, vermiculita, montmorrolita, etc.). Estes são materiais que contem estruturas complexas formadas essencialmente de ferro, alumínio, magnésio, carbonatos e água, que podem ser usados como suporte devido à capacidade de imobilizar cátions, além de oferecer a possibilidade de controle da microporosidade, gerando uma elevada área superficial específica e serem materiais de baixo custo que podem ser encontrados na natureza em grandes quantidades (NOORJAHAN et al., 2005; LAN et al., 2015).

O processo mostra em geral uma boa eficiência de degradação dos contaminantes alvos, mesmo após vários ciclos sucessivos de reuso, baixa lixiviação de ferro, evita a condição fortemente ácida, pois atinge bons resultados com pH próximos à neutralidade, requerendo baixas concentrações de peróxido de hidrogênio quando comparadas com as altas quantidades que são necessárias no processo Fenton homogêneo (LI et al., 2014; ZHONG et al., 2014; LIANG et al., 2014; GUO et al., 2015; LAN et al., 2015). Estes resultados sugerem que a utilização do resíduo de mineração de ferro como catalisador na degradação de fármacos pode ser uma boa alternativa, já que sua composição apresenta teores de ferro acima de 20% além de outros óxidos que podem favorecer o processo (OLIVEIRA 2013).

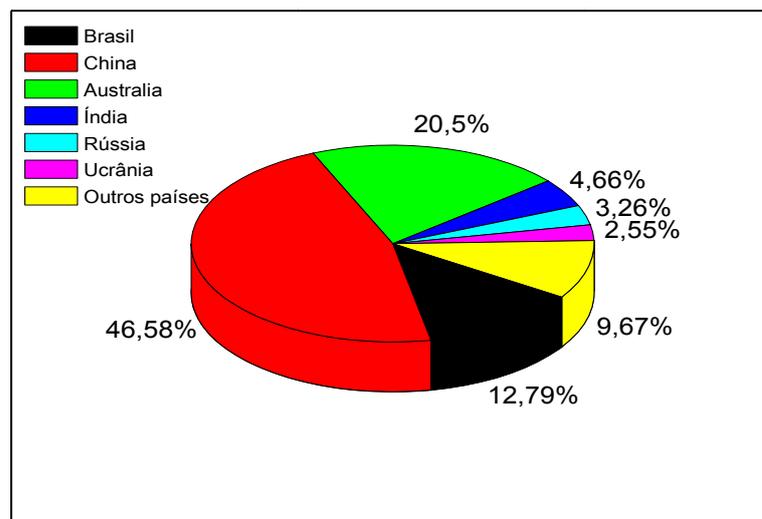
A substituição do sal solúvel de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  por sistemas catalíticos heterogêneos à base de materiais sólidos pouco solúveis de ferro tem sido estudada a fim de diminuir as desvantagens do processo de Fenton como permitir a recuperação do catalisador do meio reacional, sem a necessidade de operações unitárias de separação sólido-líquido posteriores ao reator (filtração, centrifugação, separação por membranas etc.). Materiais magnéticos como a

magnetita também são interessantes por proporcionar um método de separação por um campo magnético que possibilita a reutilização do catalisador por vários ciclos reacionais (BALDRIAN et al., 2006).

## 2.2. Minério de ferro

O ferro é o metal de transição mais abundante da crosta terrestre e encontrado também no universo em meteoritos. Diversos minerais são compostos por ferro e muitos na forma de óxidos, entre os quais são destacados: a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), a limonita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ), e outros minerais como a siderita ( $\text{FeCO}_3$ ), a pirita ( $\text{FeS}_2$ ) e a ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ). O principal componente dos depósitos de ferro no Brasil é constituído pela forma hematítica (VIEIRA et al., 2003).

Segundo o Sumário Mineral (2015), o Brasil é o terceiro maior produtor de minério de ferro (Figura 1) com 13% da produção mundial, e o primeiro de América Latina, representando 12% das reservas mundiais com um teor médio de 49% de ferro, utilizado quase na sua totalidade na indústria siderúrgica.



**Figura 1-** Produção mundial de minério de ferro (Fonte: Sumário Mineral 2015).

A Figura 2 mostra as principais regiões brasileiras com reservas lavráveis de minério de ferro e seus teores médios específicos por região, sendo a região de Minas Gerais a maior produtora de minério de ferro com 72,5% da produção nacional.



**Figura 2-** Reservas lavráveis brasileiras de minério de ferro e teor de ferro (em branco)  
(Fonte: Sumário Mineral 2015).

### 2.2.1. Rejeito de minério de ferro

O rejeito de minério de ferro é considerado um resíduo ou subproduto gerado no processo de mineração e que contem na sua composição os chamados minérios de ganga ou parte não aproveitada da fragmentação de minérios (impurezas de silício, enxofre, fosforo e diversos tipos de óxidos), que variam dependendo das características da mina e das operações empregadas para sua extração e beneficiamento.

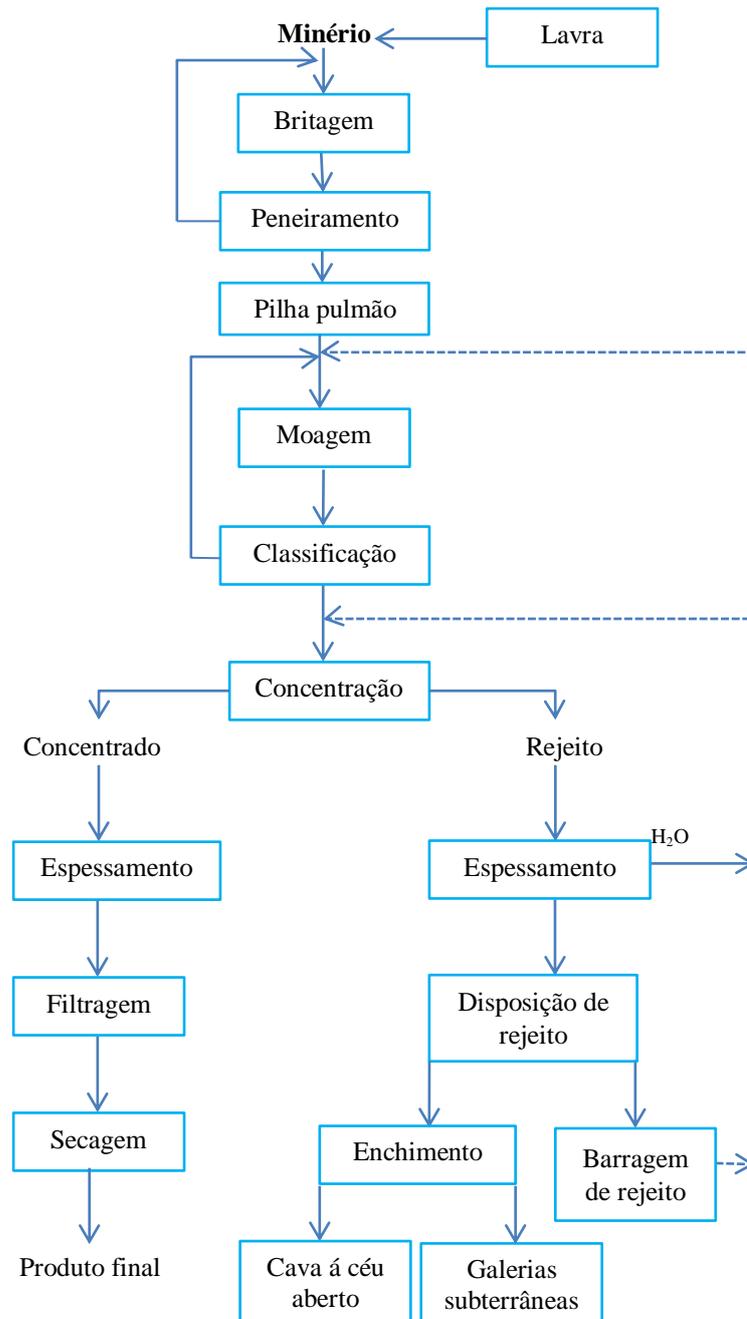
Só no ano de 2014 foram produzidas 411 milhões de toneladas de minério de ferro, quantidade que gera milhões de toneladas de rejeitos que são descartados em megabarragens, uma estrutura usada para a contenção de rejeitos, água e lama gerados na mineração. Segundo a FEAM (Fundação Estadual do Meio Ambiente, 2015), o estado de Minas Gerais, estado que produz a maior quantidade de minério de ferro no Brasil, tem cadastradas 735 barragens de contenção de rejeitos de minério.

Uma situação ideal seria que todo o produto da lavra fosse integralmente aproveitado, o que na realidade nunca acontece já que não se conta com a tecnologia necessária ou porque a concentração não é economicamente viável para a recuperação desses rejeitos. Como mostrado na Figura 3, o minério bruto é beneficiado gerando um concentrado e um rejeito.

A preocupação com a proteção do meio ambiente, recentemente tem originado legislações que regulam o uso da atmosfera, água e recursos naturais. Conhecendo-se que a mineração é uma atividade extremadamente danosa para o meio ambiente já que devasta territórios, usa grandes quantidades de água e constrói megabarragens de rejeitos que não só inundam vales inteiros que inviabilizam rios, além de que podem acarretar tragédias como ocorrida em 2015 em Mariana- MG, onde o rompimento da barragem ocasionou perdas de vidas humanas e grandes danos ecológicos, cuja recuperação pode levar décadas e custar bilhões de reais. Isto mostra a importância de contribuir com a reciclagem e reaproveitamento cíclico de materiais para prolongar a vida útil dos recursos minerais existentes.

Devido à alta flutuação de preço do minério de ferro no mercado internacional, muitas preocupações têm surgido na indústria da mineração. Pesquisadores explicam que a solução encontrada pelas empresas mineradoras para manter suas taxas de lucro diante do cenário mundial é intensificar ainda mais a produção, além de incentivar sua recuperação e reaproveitamento dos minerais de ferro presentes no rejeito (LEAL, 2015).

A mineradora Vale do Rio Doce, anunciou no ano de 2011 um plano para recuperação de milhões de toneladas de minério que repousam há décadas em oito barragens de rejeitos em Minas Gerais. A retirada começou no ano de 2013, com a extração de 1 milhão de toneladas (BRITO, 2011).



**Figura 3-** Fluxograma típico de beneficiamento de minério (adaptado de: LUZ, 2010).

### 2.2.2. Características e composição do rejeito de minério de ferro brasileiro

Neste projeto foi usado o rejeito de minério de ferro com tamanho de partícula de  $< 450 \mu\text{m}$ , que foram fornecidas pelo Instituto Tecnológico Vale - ITV provenientes de diferentes áreas de operações da mineradora Vale e considerados por Lins & Adamian (2000) como medios ou moderadamente finos ( $< 500 \mu\text{m}$ ) quanto ao tamanho de partícula.

De acordo com Wolff, (2009), geralmente os rejeitos ultrafinos de minério de ferro contêm elevados teores de alguns elementos que são considerados como não desejáveis no processo e na fabricação do aço. Elementos tais como a sílica, o fósforo, a alumina e o manganês (% fora do especificado) podem ocasionar alterações que ocasionam prejuízo às características do produto. Por exemplo, o fósforo pode tornar o aço quebradiço à alta temperatura e suscetível a rachaduras e corrosões, enquanto a alumina e o manganês podem diminuir a ductilidade do aço. Portanto, estas quantidades devem ser rigorosamente controladas.

Diversos autores mostram que o principal componente dos minérios de ferro brasileiro é a hematita e que dependendo das características da mina, o minério de ferro pode apresentar diferentes composições mineralógicas. Gomes (2009) mostrou que todo o ferro proveniente do rejeito de minério da mina de córrego do Feijão é da forma Hematítica ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e Quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) com porcentagem de 48,1% de Fe, 20,6% de  $\text{SiO}_2$  e 3,2% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Wolff (2009) mostrou que os principais minerais encontrados no rejeito de minério de ferro avaliados em diferentes minas do país são: Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), Goethita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ), Quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), Moscovita ( $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ ), Caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), Gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), Talco ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) e conclui que à medida que a granulometria das partículas diminui, o teor de goethita aumenta e o teor de hematita é maior nas frações mais grossas do rejeito de minério.

### 2.2.3. Aplicações dos rejeitos de minério de ferro

Diversas formas de recuperação e aproveitamento dos minerais de ferro presentes nos rejeitos têm surgido como um interesse não só econômico, mas também um esforço para a aplicação de novas tecnologias economicamente viáveis que permitam um aumento da recuperação metalúrgica, além de uma redução do impacto ambiental e diminuição do passivo ambiental (LEAL, 2015).

Castelblanco (2015), Hallberg et al. (2011) e Pronk et al. (1992), relataram a recuperação de metais de interesse econômico mediante uma nova abordagem baseada na dissolução redutiva de minerais por lixiviação biológica de minérios de Cu, U e Au, utilizando organismos como *Acidithiobacillus ferrooxidans* em processos aeróbios.

Martins et al. (2014) demonstraram 80% de adsorção de mercaptobenzotiazol em 30 horas de experimento usando o resíduo de minério de ferro na forma de pó obtido da etapa de deslamagem (entre o espessamento e a filtração), que apresentou altos teores de ferro, carbono e argila.

Lima Filho (2011) mostrou a opção de reusar esses rejeitos na agricultura como corretores de acidez do solo ou como fertilizantes de solos devido às suas grandes quantidades de silicatos, ferro, manganês, zinco e demais componentes.

Vieira et al. (2003) mostraram que a hematita (principal componente do rejeito) pode ser estudada em reações fotocatalíticas como a degradação de contaminantes em meio aquoso, devido às suas propriedades semicondutoras.

#### 2.2.3.1. Processo foto-Fenton heterogêneo

Poucos estudos têm sido desenvolvidos usando o rejeito como catalisador no processo. Geralmente testados para a degradação de corantes em águas, resultados excelentes têm sido obtidos como os mostrados a seguir:

Silva et al. (2016) usando rejeitos siderúrgicos de ferro obtido dos processos de refino nas etapas de aciaria, tempera e laminação, com porcentagens de ferro de 69, 92 e 94%, respectivamente, foi possível a descoloração do azul de metileno com porcentagens de cor remanescente  $\leq 30\%$  e de redução da demanda química de oxigênio  $\geq 75\%$  com rejeito da laminação e atividade catalítica na seguinte ordem laminação > aciaria > tempera, indicando que altas porcentagens de ferro não garantem alta efetividade no processo foto-Fenton heterogêneo.

Amorim et al. (2009) usando o rejeito de minério em pó obtido do desempoeiramento da ala de corrida do alto forno (PAF) com um tamanho de partícula  $< 75 \mu\text{m}$ , demonstrou a descoloração do corante RR195 em pH 3,0, com maior velocidade de reação do que no processo homogêneo, além de baixa dependência da concentração do peróxido de hidrogênio.

Araujo (2008) mostrou que usando como catalisador a hematita com 63% de ferro e tamanho de partícula entre 64 e 72  $\mu\text{m}$ , fornecida pela Mineradora Vale para o processo

Fenton heterogêneo, conseguiu atingir 99% da remoção de corante reativo em torno de 120 minutos de experimento.

Guimarães (2007) usando a Limonita como catalisador cedido pela Petrobras obtido das minas de Goiás com teores de ferro de 46% dos quais 72% na forma de goethita ( $\alpha$ -FeOOH) com tamanho de partícula de 11 nm, no processo Fenton heterogêneo, mostrou descoloração de mais de 80% do corante azul de metileno após 240 minutos de experimento, com atividade de 3 ciclos com o catalisador regenerado após tratamento térmico.

### **2.3. Fármacos no ambiente aquático**

Várias classes de tipos de fármacos tais como antibióticos, hormônios, anestésicos, antilipêmicos, anti-inflamatórios, tem sido detectados em esgoto doméstico, em efluentes, solos e águas naturais, o que pode representar um possível problema para a saúde humana e o ambiente (GIL, 2012). São considerados como “contaminantes emergentes”, já que ainda não se tem clareza da extensão de seus efeitos negativos e ainda não controlados por leis ou regulamentos.

O aumento na produção e consumo de fármacos, trouxe nas últimas décadas um forte interesse em estimar o impacto e efeitos negativos destas substâncias no ambiente. Diversas classes de fármacos são utilizadas tanto na medicina humana quanto a veterinária, excretadas na sua forma original ou como metabólitos (50-90%) e detectados em ambientes aquáticos em concentrações da ordem de  $\text{ng L}^{-1}$  a  $\mu\text{g L}^{-1}$ . O aumento do consumo de fármacos acarreta o aumento da contaminação de águas, pois estes não são removidos em tratamentos convencionais estabelecidos nas Estações de Tratamento de Efluentes (ETE) demandando o uso de novas tecnologias, legislações de fiscalização governamentais e maior rigor das leis no tratamento de resíduos industriais e urbanos.

#### **2.3.1. Sulfonamidas**

Os antibióticos, como as sulfonamidas, correspondem à maior categoria de fármacos utilizados, que agem contra bactérias patogênicas interrompendo seu crescimento e reprodução (efeito bacteriostático) e/ou indução da morte bacteriana (efeito bactericida). Entre os antibióticos, as sulfonamidas são amplamente prescritas para o tratamento de infecções

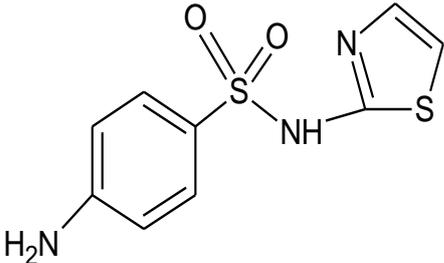
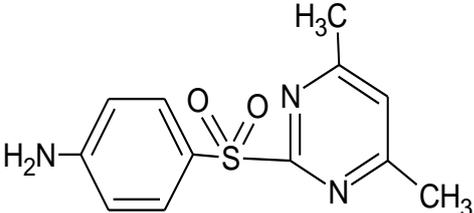
humanas e animais e também são utilizadas como aditivos alimentares na criação de gado. Estas são persistentes no ambiente por um longo tempo devido à sua baixa biodegradabilidade, sendo encontradas em águas na faixa de  $\text{ng L}^{-1}$  a  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Podem ser acumuladas em vários organismos, em solo, sofrer lixiviação e ser transportada via escoamento superficial para os corpos hídricos (MOHRING et al., 2009; KÜMMERER, K. 2009a; KÜMMERER, K. 2009b; BOXALL et al., 2003; PÉREZ; BARCELÓ, 2004; MAHMOUD et al., 2013).

Pesquisadores têm relatado a presença de sulfonamidas em diversos compartimentos. Concentrações médias de  $78,3 \text{ ng L}^{-1}$  foram detectadas em águas superficiais, bem como em efluentes de ETE na Alemanha em concentrações entre 30 e  $85 \text{ ng L}^{-1}$  (OU et al., 2015; KOLPIN et al., 2002; HARTIG et al., 1999).

Neste trabalho foram estudados dois fármacos do grupo das sulfonamidas, sulfatiazol e sulfametazina, cuja estrutura química e algumas das suas características podem ser observados na Tabela 2.

As sulfonamidas são substâncias anfóteras que apresentam dois importantes grupos funcionais, uma amida,  $-\text{NH}-\text{R}$  e uma amina,  $-\text{NH}_2$ . O valor de  $pK_1$  está associado ao grupo amino da sulfonamida e o  $pK_2$  está associado aos grupos  $-\text{NH}-\text{R}$  que interagem com o grupo amida (ŞANLI et al., 2009). Acima do valor de  $pK_a$ , a maior parte das moléculas de SMZ e STZ está desprotonada liberando  $\text{H}^+$  do grupo  $-\text{NH}-\text{R}$ . Em meio ácido, abaixo do valor de  $pK_1$ , a maior parte das moléculas de SMZ e STZ está ionizada por protonação do grupo amina,  $-\text{NH}_3^+$ .

**Tabela 2**– Estruturas químicas, identificação e informações relevantes das sulfonamidas utilizadas como compostos-alvo no desenvolvimento deste projeto.

Estrutura Química	Informações
	<p><b>Nome:</b> SULFATIAZOL (STZ)  <b>Nome IUPAC:</b> 4-amino-<i>N</i>-(1,3-tiazol-2-il) benzenossulfonamida  <b>Fórmula molecular:</b> C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  <b>Massa molar:</b> 255,32 g mol<sup>-1</sup>  <b>pK<sub>1</sub>:</b> 1,89  <b>pK<sub>2</sub>:</b> 7,12  <b>Log K<sub>ow</sub></b> = 0,72  <b>Solubilidade em água:</b> 3,7x 10<sup>2</sup> mg L<sup>-1</sup> (25°C )  6 × 10<sup>4</sup> mg L<sup>-1</sup> (pH 6,0).</p>
	<p><b>Nome:</b> SULFAMETAZINA (SMZ)  <b>Nome IUPAC:</b> 4-amino-<i>N</i>-(4,6- dimetil 2-pirimidinil) benzenossulfonamida  <b>Fórmula molecular:</b> C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S  <b>Massa molar:</b> 278,33 g mol<sup>-1</sup>  <b>pK<sub>1</sub>:</b> 2,04  <b>pK<sub>2</sub>:</b> 7,60  <b>Log K<sub>ow</sub></b> = 0,76  <b>Solubilidade em água:</b> 1,5 × 10<sup>2</sup> mg L<sup>-1</sup> (29°C)</p>

### 3. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi avaliar a atividade catalítica de rejeito de minério de ferro proveniente de áreas de operações de mineradora como catalisador no processo foto-Fenton heterogêneo para a degradação de antibióticos da classe das sulfonamidas (sulfatiazol e sulfametazina).

#### 3.1. Objetivos Especificos

- ✧ Caracterização do resíduo de minério de ferro quanto ao tamanho de partícula e pelas técnicas de DR-X, MEV, MEV-FEG, BET e XPS.
- ✧ Estudar o sistema Fenton Heterogêneo em batelada, determinando a influência dos parâmetros de processo como pH, dosagem do rejeito e concentração de peróxido de hidrogênio na degradação de sulfonamidas.
- ✧ Avaliar a cinética de degradação de sulfonamidas tanto no escuro, sob irradiação solar e de lâmpar de luz negra (UVA).
- ✧ Avaliar a atividade catalítica do rejeito de minerio de ferro após varios testes de reuso.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Reagentes

Solução aquosa  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de Sulfatiazol ( $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2$ ) (Sigma-Aldrich-Fluka 99,9%) – tomou-se a massa de 0,0100 g que foi solubilizada, transferida para um balão volumétrico de 100,00 mL e completado o volume com água deionizada.

Solução aquosa  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de Sulfametazina ( $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ ) (Sigma-Aldrich-Fluka 99,8%) – tomou-se a massa de 0,0250 g que foi solubilizada, transferida para um balão volumétrico de 250 mL e completado o volume com água deionizada.

As soluções de antibióticos sulfatiazol e sulfametazina foram utilizadas para a construção da curva analítica por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e para a preparação das soluções submetidas à degradação.

Peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (Synth) – Foi preparada por diluição partindo de 2,5 mL de peróxido de hidrogênio  $11,27 \text{ mol L}^{-1}$  padronizado, num balão volumétrico de 250,00 mL, obtendo-se uma solução estoque de  $0,1127 \text{ mol L}^{-1}$ .

Solução de metavanadato de amônio ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) (Vetec) -  $0,062 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,58 \text{ mol L}^{-1}$  – o preparo da solução foi feito dissolvendo-se 3,509 g do sólido em 15,00 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado (Synth) sob agitação e aquecimento e o volume completado para 500,0 mL com água deionizada.

Solução de hidróxido de sódio (NaOH) (Qhemis)  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  – tomou-se a massa de 0,4 g do sólido que foi dissolvida e transferida para um balão volumétrico de 50 mL, sendo completado o volume com água deionizada.

Acetato de sódio (Synth) P.A. 10% (m/V) - tomou-se a massa de 50,03 g do sólido que foi dissolvida e transferida para um balão volumétrico de 500,0 mL e adicionou-se algumas gotas de ácido sulfúrico e completado o volume com água deionizada.

Cloridrato de hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH HCl}$ ) (Mallinkrodt) P.A. 20% (m/V) - tomou-se a massa de 10 g do sólido que foi dissolvida e transferida para um balão volumétrico de 50 mL, sendo completado o volume com água deionizada.

Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (Synth)  $-1,0 \text{ mol L}^{-1}$  preparo de solução estoque  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  por diluição de 2,8 mL do ácido concentrado para 50,00 mL com água deionizada.

1,10-fenantrolina (Vetec) P. A. 0,1 % (m/v) - tomou-se a massa de 0,2958 g do sólido que foi dissolvida e transferida para um balão volumétrico de 500 mL, sendo completado o volume com água deionizada.

Ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) (HPLC) (Qhemis) – preparo de solução 0,1% (v/v) por diluição de 1 mL do ácido concentrado para 1000 mL com água deionizada.

Metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) (HPLC) (Applichem-Panreac).

## 4.2. Caracterização do rejeito de minério de ferro

Foram fornecidos pelo laboratório de Biotecnologia IQ/Araraquara da Profa. Dra. Denise Bevilaqua (Castelblanco, 2016).

### 4.2.1. Análise de distribuição de tamanho de partícula (Peneiramento)

O primeiro passo para o desenvolvimento deste projeto, foi a separação do rejeito de mineração em faixas tamanhos de partícula. O peneiramento a seco é realizado normalmente em frações granulométricas de até 6 mm, e a úmido aplicado para até 0,4 mm, mas tem sido possível peneirar partículas mais finas, da ordem de  $50 \mu\text{m}$  (CARRISSO; CORREIA, 2014).

Foram pesados 10,00 g do rejeito de minério de ferro para realizar o peneiramento. Para a distribuição de tamanho de partícula foram empregadas peneiras de abertura de malha de 425, 300, 250, 212, 180, 106, 75, 45, 38 e  $< 38 \mu\text{m}$ . As peneiras foram lavadas com sabão e deixadas para secagem à temperatura ambiente por um dia, antes de realizar o procedimento, foi passado ar comprimido por cada peneira para retirar partículas retidas. O peneiramento foi realizado com agitação manual por um tempo de 15 minutos.

### 4.2.2. Difratomia de Raios-X

Foram obtidos difratogramas de raios-X para duas frações ( $< 180$  e  $\geq 180 \mu\text{m}$ ) granulométricas obtidas no peneiramento e do rejeito bruto (sem peneirar) em um difratômetro marca SIEMENS modelo D5000, DIFFRAC PLUS XRD Commander. Equipado com dois goniômetros, geometria BRAGG – BRENTANO,  $\theta$ - $2\theta$ , Radiação  $\text{Cu K}\alpha$ ,

com detector de Cintilação e monocromador de Grafite. As medidas foram feitas entre 10°-70° (2 $\theta$ ) com velocidade do goniômetro de 0,1°/min, pelo método de pó.

Para a identificação das fases presentes nas amostras foi utilizado o programa ***Match3! Crystallographic***.

#### 4.2.3. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

A técnica de XPS foi utilizada para estudar a estrutura superficial do rejeito de minério de ferro a partir da análise quantitativa dos elementos majoritários. Foram analisadas as duas faixas de tamanho e o rejeito bruto por um equipamento UNI-SPECS UHV Surface Analysis System existente no Laboratório de Espectroscopia de Fotoelétrons do IQ-UNESP. Para excitação dos fotoelétrons foi utilizada a radiação Mg K $\alpha$  ( $h\nu = 1253,6$  eV). Os espectros de alta resolução foram medidos com uma energia de passagem do analisador de 10 eV. O fundo inelástico dos picos de fotoemissão de Fe 2p, Ce 3d C 1s, O 1s, Si 2s, Ti 2p e Zn 2p<sub>3</sub>, e foi subtraído utilizando o método de Shirley. É possível determinar a composição superficial a partir da razão das intensidades dos picos corrigidos pelos fatores de sensibilidade de orbital dos elementos correspondentes, além de serem utilizadas as funções de Pseudo-Voigt com combinações Gaussianas e Lorentzianas para analisar os espectros deconvoluídos correspondentes às ligações químicas estruturais.

#### 4.2.4. Determinação da área superficial específica (BET)

A análise de área superficial específica foi feita através das isotermas de Brunauer, Emmet e Teller (BET) obtidas através de isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>, medidas na temperatura de ebulição de nitrogênio líquido (77,3K) em intervalo de pressão relativa entre 0,002 e 0,998 e usando o método volumétrico estático. Estas fornecem informações sobre a textura das amostras, volume de poros e distribuição de meso e microporos (GREGG; S. J.; SING, K. S. W., 1982).

Foi empregado o equipamento ASAP2010-Micrometrics, equipado com uma bomba molecular extra e transdutores para baixas ( $p < 10$  mmHg) e altas ( $10 < p < 1000$  mm Hg) pressões. As amostras foram pré-tratadas a 100 °C sob vácuo da ordem de 10<sup>-3</sup> mmHg durante 12 horas para eliminar vapores adsorvidos, impurezas óleos ou água das amostras na superfície existente no Laboratório de Materiais Porosos do IQ-UNESP. A área de superfície

específica e a distribuição de tamanho de poros das duas faixas de tamanho e o rejeito bruto foram determinadas utilizando-se o modelo de BET e de BJH.

#### 4.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura convencional (MEV) e microscopia eletrônica de varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG) com Espectrômetro de Raios X por energia dispersiva (EDS)

As morfologias das duas faixas de tamanho de partícula e o rejeito bruto foram analisadas tanto por MEV marca: Topcon, modelo SM300 do Laboratório de Microscopia Eletrônica do IQ-UNESP, com aceleração de 10 kV com aumentos de 500-3000 vezes. Esta análise não foi suficiente já que não se conseguiu uma boa resolução. Foram então feitas análises por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG-MEV) marca: JEOL modelo 7500F, com aceleração de 2.00 kV, associado a um microanalisador de composição química elementar o EDS existente no Laboratório de Microscopia Avançada do IQ-UNESP.

Para a visualização, as amostras foram dispersas em acetona e levadas ao ultra-som por quase duas horas para obter uma melhor dispersão das partículas. Algumas gotas da suspensão foram vertidas num porta amostra com fita dupla face e secada numa lâmpada a 90 °C por 1 minuto. As correspondentes micrografias foram obtidas com aumentos de 5.000 até 30.000 vezes.

### 4.3. Planejamento de experimentos 2<sup>4</sup> para o STZ

O planejamento fatorial 2<sup>4</sup> foi realizado com a finalidade de se determinar os efeitos dos parâmetros reacionais— dosagem de rejeito e tamanho de partícula, concentração do peróxido de hidrogênio e pH—sobre o desempenho do processo foto-Fenton heterogêneo. A variável-resposta observada foi à porcentagem de degradação dos fármacos.

No desenvolvimento deste projeto foi empregado um planejamento fatorial 2<sup>4</sup> sobre o desempenho do tratamento utilizando o software *Microsoft Excel*<sup>®</sup> com o complemento *Action 2.9*, que é um software, de fácil acesso e de fácil uso. Para os gráficos de superfície e Pareto foi empregado o software *estatística 10.0*<sup>®</sup>.

As influências das variáveis estudadas na eficiência do processo de degradação foram analisadas segundo seus fatores e níveis (um máximo e um mínimo), selecionados pelo levantamento bibliográfico e observações do experimento teste. Foram escolhidos os principais fatores que influenciam a eficiência do processo foto-Fenton como é o pH, dosagem de catalisador, concentração de peróxido de hidrogênio e o tamanho de partícula do rejeito.

De acordo com o levantamento bibliográfico mostrado na Tabela 1, os melhores resultados de degradação de poluentes no processo foto-Fenton heterogêneo encontram-se na faixa de pH entre 2,0 - 7,5. A partir desses resultados foram selecionados como valor de nível alto pH 6,0 e como valor de nível baixo pH 2,5.

Para a determinação dos níveis de concentração do rejeito de minério de ferro, foi testada a dose de  $1,0 \text{ g L}^{-1}$  que corresponde à dosagem ideal na maior parte dos processos heterogêneos (GUIMARÃES, 2007; ARAUJO, 2008; AMORIM et al., 2009; NASCIMENTO, 2013; GUO et al., 2014). No entanto, um experimento preliminar com corante mostrou que nesta dosagem a transmitância na solução é muito desfavorecida. Por esta razão foi escolhido como valor de nível alto  $0,7 \text{ g L}^{-1}$  e o valor de nível baixo  $0,3 \text{ g L}^{-1}$ .

No processo foto-Fenton, a concentração de peróxido de hidrogênio é de suma importância, pois é empregado para originar radical hidroxila, de acordo com o mecanismo clássico de Haber-Weiss. No valor de nível alto foi escolhida uma concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$   $1 \text{ mmol L}^{-1}$  e um valor de nível baixo de  $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ , a fim de garantir geração de radicais hidroxila e evitar o sequestro dos mesmos com excesso de peróxido de hidrogênio.

Considerando que no processo de separação de tamanho de partícula foram observadas duas faixas características (Figura 6), partículas de tamanhos  $<180 \mu\text{m}$  correspondem ao valor de nível baixo e partículas de tamanhos  $\geq 180 \mu\text{m}$  correspondem ao valor de nível alto no planejamento.

A Tabela 3 apresenta os 4 fatores e seus 2 valores de níveis para o planejamento fatorial  $2^4$  para a degradação do STZ.

**Tabela 3-** Fatores e níveis escolhidos para o planejamento fatorial de experimentos  $2^4$  para o fármaco STZ.

Fatores	Nível alto (+1)	Nível baixo (-1)
pH	6,0	2,5
Concentração do rejeito ( $\text{g L}^{-1}$ )	0,7	0,3
Concentração de peróxido ( $\text{mmol L}^{-1}$ )	1,0	0,5
Tamanho de partícula do rejeito ( $\mu\text{m}$ )	$\geq 180$	$< 180$

#### 4.4. Degradação do antibiótico STZ

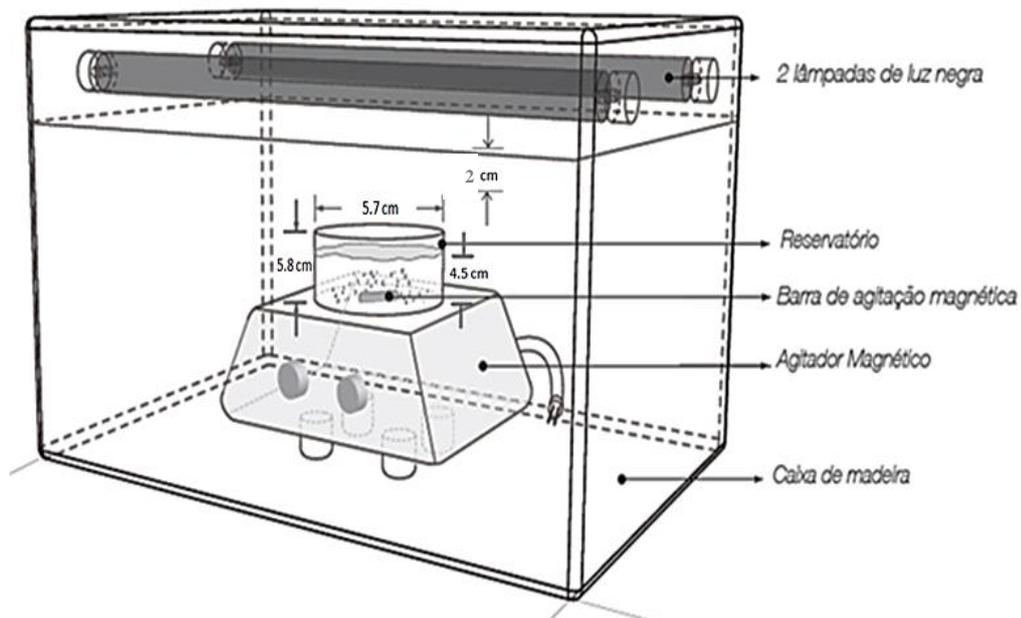
##### 4.4.1. Experimentos de degradação do STZ com irradiação UV

Os experimentos foram feitos em reator de bancada, em frasco de vidro transparente segundo o esquema mostrado na Figura 4. O reator consiste de duas lâmpadas de luz negra de 15 W de potência cada, com emissão máxima no comprimento de onda de 365 nm localizadas a 8 cm de distância até o frasco. A irradiância média (320-400 nm) que atinge a solução é de  $6,83 \text{ W m}^{-2}$ , que foi medida utilizando um radiômetro PMA 2100 Solar Light Co com o sensor posicionado sobre o agitador magnético.

Todos os experimentos foram realizados nas condições do planejamento experimental mostrado na Tabela 9, com concentração inicial de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  STZ ( $0,39 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) e SMZ ( $0,36 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), num volume de 100 mL. Foi ajustado o pH (2,5 ou 6,0) e com a solução em agitação foi adicionado simultaneamente o peróxido de hidrogênio (0,5 ou  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) junto com o rejeito de minério ( $0,3$  ou  $0,7 \text{ g L}^{-1}$ ) previamente pesado numa balança analítica. Após 20 segundos de agitação a suspensão estava homogênea e foi tomada a primeira alíquota. O reator foi fechado, a lâmpada ligada e o tempo do experimento cronometrado até 45 minutos. Foram coletadas seis alíquotas de 10 mL nos tempos de 0, 5, 10, 20, 30 e 45 minutos de experimento. No momento da retirada das alíquotas, eram desligadas as lâmpadas e a cronometragem do tempo interrompida para retirada da alíquota e as lâmpadas novamente ligadas e o tempo cronometrado até o final de experimento.

As seis alíquotas tomadas em cada experimento de degradação foram filtradas imediatamente através de membrana de PVDF (Fluoreto de polivinilideno) ( $0,45 \mu\text{m}$ ) para eliminação de partículas do rejeito. A membrana foi previamente condicionada com água

destilada e dez gotas da amostra e 5 mL do filtrado foi analisado por HPLC. Com a finalidade de parar a reação e de decompor o peróxido de hidrogênio em água e em oxigênio molecular, foram adicionados 100  $\mu\text{L}$  da enzima catalase bovina de concentração  $0,04 \text{ g L}^{-1}$ , deixados 10 minutos à temperatura ambiente e transferidos para os “vials” de vidro para análise cromatográfica. Os experimentos em pH 2,5 precisaram de mais um procedimento adicional após a retirada da alíquota que foi o ajuste de pH na faixa de 6,0 - 8,0 com NaOH ( $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ) antes da adição da enzima para evitar desnaturação.



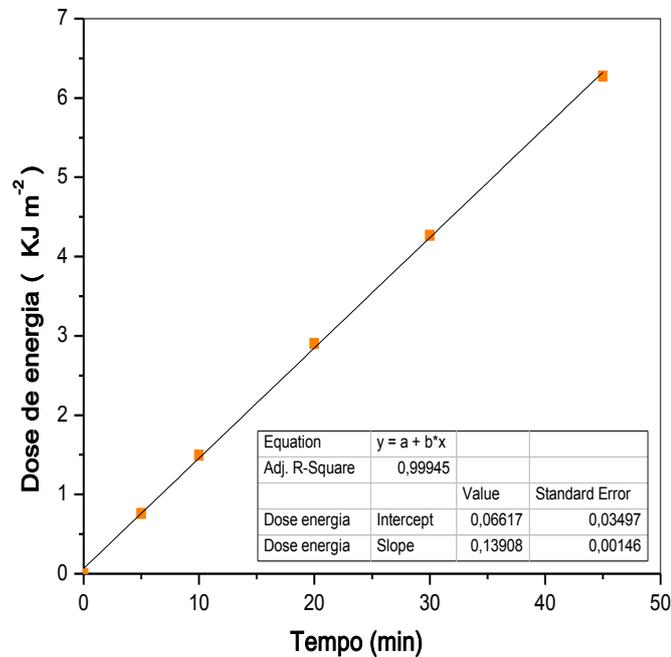
**Figura 4-** Esquema do reator fotocatalítico com lâmpadas de luz negra utilizado nos experimentos de degradação.

#### 4.4.2. Experimentos de degradação do STZ com radiação solar

4.4.2.1. Intensidade luminosa e dose de energia Durante os experimentos a intensidade da radiação solar foi monitorada usando radiômetro PMA 2100 Solar Light Co, na região UV (320 e 400 nm) com o sensor posicionado horizontalmente sobre o agitador magnético. A dose de energia é função da intensidade luminosa e do tempo de exposição como descrito pela Equação (11) e permite a comparação dos resultados de degradação sob uma mesma dose de energia para diferentes tempos de exposição, horários do dia, ou condições de nebulosidade (TROVÓ et al., 2004).

$$\text{Dose de energia ( J cm}^{-2}\text{)} = \int_{t_1}^{t_2} I \text{ (W cm}^{-2}\text{)} dt \text{ (s)} \quad (11)$$

Neste trabalho, acompanhou-se o tempo de irradiação e a dose de energia retirando alíquotas em igual dose de energia da radiação UV solar como mostra a Figura 5.



**Figura 5-** Dose de energia em função do tempo de degradação do STZ experimentos UV para degradação solar, no dia 28/11/15 11.00 horas.

Foram realizados dois experimentos solares nas mesmas condições dos experimentos de degradação do STZ com radiação UV, com 1,0 mmol L<sup>-1</sup> de peróxido de hidrogênio, dosagem do rejeito de 0,3 g L<sup>-1</sup> e pH 2,5, no verão, no horário próximo de meio dia, com céu claro, mudando somente o tamanho de partícula.

Foi empregado o mesmo reservatório utilizado com o reator com lâmpadas. Foi ligado o radiômetro imediatamente após a adição de rejeito e peróxido e a solução foi exposta ao sol pelo tempo necessário para atingir a dose de energia medida nos experimentos de degradação no reator com lâmpadas. Os mesmos procedimentos e análises foram feitos após a retirada das alíquotas.

#### 4.5. Degradação simultânea dos antibióticos STZ e SMZ

Foram preparados 100 mL de solução aquosa com concentração inicial de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de cada fármaco partindo das soluções estoques preparadas. As condições experimentais utilizadas na degradação foram de  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de peróxido de hidrogênio, dosagem do rejeito de  $0,3 \text{ g L}^{-1}$ , pH 2,5 e utilizando o rejeito bruto como catalisador. O experimento foi feito com radiação UV, conforme descrito no item 4.4.1 e os mesmo procedimentos e análises que os experimentos anteriores.

#### 4.6. Reuso do rejeito de minério de ferro para o STZ

A possibilidade de reutilização do rejeito de ferro foi avaliada após cinco ciclos de degradação de STZ de forma sucessiva nas condições iniciais de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  de peróxido de hidrogênio, dosagem de rejeito de  $0,3 \text{ g L}^{-1}$ , pH 2,5 e usando o rejeito bruto. Foram retiradas alíquotas de 3 mL nos tempos de 0, 20 e 45 minutos de cada ciclo para quantificação de STZ e mais 5 mL após 45 min para determinação do consumo de peróxido de hidrogênio, totalizando 14 mL retirados a cada ciclo. excetuando o inicial todas as alíquotas foram levadas para centrifuga durante 1 min na maior velocidade, 1100 rpm. O sobrenadante foi ainda filtrado em membrana de PVDF, ajustado o pH e adicionada a enzima catalase bovina e analisado por HPLC-DAD. Para o próximo reciclo foram adicionados 14 mL de água deionizada com o pH ajustado a 2,5 mais  $100 \mu\text{L}$  de STZ de concentração de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , junto com o rejeito coletado no tubo de centrifuga e começado novo ciclo de degradação (Figura 6). O mesmo procedimento foi feito 5 vezes.

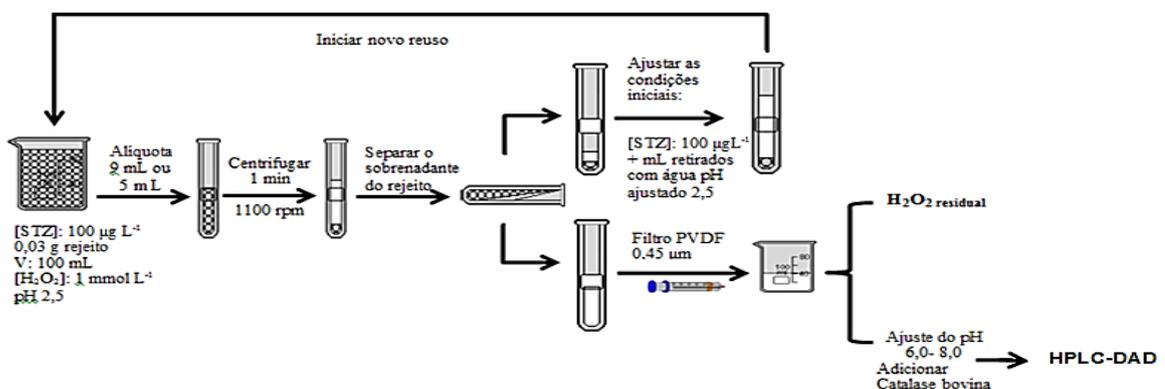


Figura 6- Esquema para o reuso do rejeito de minério de ferro para degradação de STZ.

## 4.7. Análises Químicas

### 4.7.1. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada a detector de arranjo de diodos (HPLC-DAD)

As análises cromatográficas foram feitas em um cromatógrafo a líquido Shimadzu LC 20AT Prominence com detector de arranjo de diodos SPD-M20 com uma coluna de fase reversa C18 5 $\mu$  (250 x 4,6 mm) (Luna) para determinar a concentração dos fármacos sulfatiazol e sulfametazina seguindo o método utilizado por Batista (2012), com eluição isocrática. Para a determinação da concentração da sulfametazina foi necessário modificar a proporção da fase móvel.

Para a determinação da curva analítica dos fármacos STZ e SMZ, foram preparadas onze soluções de concentração entre 5  $\mu\text{g L}^{-1}$  e 200  $\mu\text{g L}^{-1}$  a partir das soluções estoque em balões volumétricos de 25 mL para cada concentração.

A curva analítica de STZ foi feita nas seguintes condições cromatográficas: vazão da fase móvel de 1,0 mL min<sup>-1</sup>; temperatura da coluna 50 °C; detecção em  $\lambda = 284$  nm; fase móvel constituída de ácido acético 0,1% (v/v): metanol (85:15). Nestas condições, o tempo de retenção ( $t_r$ ) foi de 10,9 minutos, com boa simetria do pico, sem encaudamento, com boa força de eluição da fase móvel em tempo de corrida relativamente curto de 15,0 min, mas que permite que os intermediários formados nos experimentos de degradação sejam detectados geralmente nos tempos entre 5 – 9 minutos. Foi constatada uma boa capacidade de distribuição do soluto nas fases, definida pelo  $k'$  ou fator de retenção, o qual foi determinado pela equação  $k' = (t_r - t_m) / t_m$  com valor de 2,60 onde o  $t_m$  representa o tempo morto.

A curva analítica da SMZ foi feita nas seguintes condições cromatográficas: vazão de 1,0 mL min<sup>-1</sup>; temperatura 40 °C; detecção em  $\lambda = 262$  nm; fase móvel constituída de ácido acético 0,1% (v/v): metanol (80:20). Não foi possível detectar o pico cromatográfico do fármaco nas mesmas condições de fase móvel utilizada para STZ, devido à semelhança estrutural dos fármacos que apresentaram tempos de retenção muito próximos com sobreposição dos dois picos cromatográficos. Por esta razão a fase móvel foi alterada (80:20). Nestas condições, o tempo de retenção de SMZ foi de 15,0 min, com boa simetria do pico, sem encaudamento, com  $k'$  4,0, num tempo de corrida de 18 min, mas que permite que os intermediários formados nos experimentos de degradação sejam detectados.

Para a determinação simultânea dos dois fármacos foi necessário a construção de uma nova curva analítica para o STZ devido à mudança na proporção da fase móvel (80:20) (ácido acético 0,1% (V/V)- metanol) mantendo as outras condições constantes, para permitir a detecção simultânea dos dois fármacos. Com esta fase móvel, o STZ apresenta um  $t_r$  de 7,35 min e a SMZ 15,0 min com uma resolução ( $\alpha$ ) de 2,8 entre os dois picos, obtida pela equação  $\alpha = k_2'/k_1'$ . onde  $k_2'$  representa o pico da SMZ e o  $k_1'$  o STZ.

#### 4.7.2. Determinação de peróxido de hidrogênio residual

A determinação de peróxido de hidrogênio residual foi feita pela reação com metavanadato de amônio ( $6,2 \text{ mmol L}^{-1}$ ) (Eq. 12) (Nogueira et al., 2005). Foram adicionados 5,0 mL de amostra a um balão volumétrico de 10,0 mL contendo 1,0 mL de metavanadato de amônio e completado até o volume. A absorbância foi medida em 510 nm e os valores interpolados em uma curva analítica.



#### 4.7.3. Determinação da concentração do íon ferroso e ferro total

A quantificação do íon ferroso durante a degradação foi monitorada por método espectrofotométrico baseado na reação entre os íons ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e 1,10-fenantrolina (0,1% m/v) originando como produto desta reação um complexo de cor vermelha muito estável com absorção em 510 nm (Sandell, 1959). O objetivo desta análise foi avaliar se o rejeito de minério de ferro (catalisador) apresentava dissolução de ferro para a solução, e se o processo ocorre em fase heterogênea.

Foram realizados experimentos nas seguintes condições: volume 100 mL de água, dose de rejeito de  $0,7 \text{ g L}^{-1}$  e  $0,3 \text{ g L}^{-1}$  das duas faixas de tamanho e do rejeito bruto, sem irradiação sob agitação magnética, concentração de  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de peróxido de hidrogênio em pH 2,5 e 6,0.

Foram retiradas alíquotas de 10 mL em diferentes tempos (0, 5, 20, 30 e 45 min), 5,0 mL empregados para a determinação de íon ferroso e os outros 5,0 mL para a determinação de ferro total. As alíquotas tomadas foram filtradas e adicionados 1,0 mL de acetato de sódio, 1,0

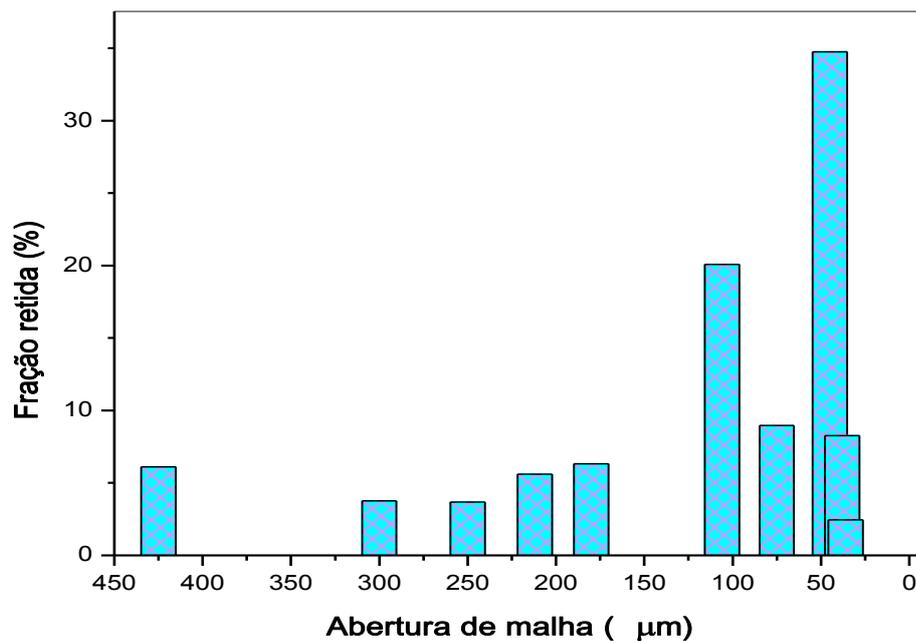
mL de 1,10-fenatrolina, completado o volume com água deionizada para 10,0 mL e aguardado pelo menos 10 min para a completa reação. A determinação de ferro total foi realizada seguindo o mesmo procedimento anterior, porém com adição de 1,0 mL de hidroxilamina para redução de  $\text{Fe}^{3+}$  e completado o volume a 10,0 mL. Ambas as medidas foram avaliadas tendo em conta valores acima do limite de detecção (LD) de  $3,2 \mu\text{mol L}^{-1}$ .

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Distribuição de tamanho de partícula (peneiramento)

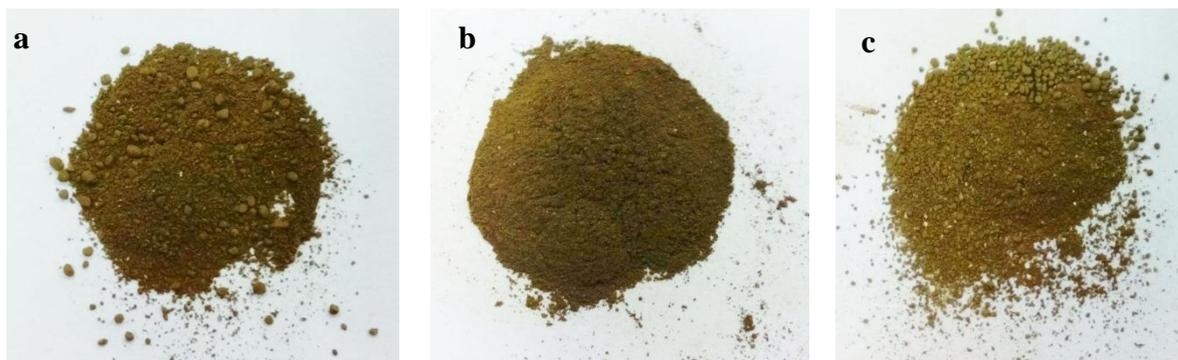
As amostras do minério de ferro foram fornecidas pelo Instituto Tecnológico Vale - ITV e são provenientes de diferentes áreas de operações da mineradora Vale.

A distribuição de tamanho de partícula obtida pelo processo de peneiramento onde se pode observar que a amostra apresenta duas faixas diferenciadas de tamanho de partícula, a primeira compreende partículas maiores que 180  $\mu\text{m}$  que corresponde a 26% da amostra total do rejeito e a segunda faixa representada por partículas de tamanho menores que 180  $\mu\text{m}$  que corresponde a 74% do total de amostra de rejeito (Figura 7). O processo de peneiramento teve uma perda de 0,02% do material devido a partículas de tamanhos menores que podem ficar retidas entre as aberturas das malhas.



**Figura 7-** Distribuição de tamanho de partícula do rejeito de minério de ferro.

Quanto ao aspecto físico das frações do rejeito separadas, foi observado que as partículas de tamanho maior mostraram aglomerados de cor marrom esverdeado mais escuro com partículas de cor branca e também mostrou propriedades magnéticas. As de tamanho menor apresentaram uma coloração marrom vermelho mais claro que o rejeito sem peneirar, além da presença de aglomerados (Figura 8).



**Figura 8-** Fotografias do rejeito de minério de ferro sem peneirar (a), frações  $<180\ \mu\text{m}$  (b) e frações  $\geq 180\ \mu\text{m}$  (c).

## 5.2. Caracterização do rejeito de minério de ferro

### 5.2.1. Fluorescência de Raios-X (XRF)

Os resultados da percentagem dos minerais majoritários do rejeito bruto, analisados pela técnica de varredura semi-quantitativa por fluorescência de raios-X são mostrados na Tabela 4. A análise completa de todos os elementos presentes encontra-se no ANEXO A.

**Tabela 4-** Resultados análises efetuadas por varredura semi-quantitativa por fluorescência de raios-X.

PARÂMETROS	%
Ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	25,5
Sílica ( $\text{SiO}_2$ )	15,4
Fosforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ )	15,1
Cério ( $\text{CeO}_2$ )	7,9
Alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	6,6
Lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ )	6,5
Magnésio ( $\text{MgO}$ )	6,4

De acordo com os resultados obtidos pelo análise de fluorescência de raios X, observa-se que o rejeito possui o teor mais significativo de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  com 25,5%, seguido de sílica (15,1%) e óxidos de cério (7,9%) entre outros traços, que devido à sua alta atividade catalítica podem favorecer o processo.

Martins et al., 2015 mostraram que rejeitos de minério de ferro provenientes da etapa de deslamagem, apresentaram altas composições de teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (47,1-67,4%), seguido de

SiO<sub>2</sub> (50,6-28,8%), além dos óxidos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaO e MnO que foram encontrados em concentrações entre 1,3 e 0,02% que não variam nas diversas faixas de tamanho de partícula.

Outro rejeito relatado por Araújo (2008) proveniente do alto forno, apresentou maior teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (63%), além de SiO<sub>2</sub> (8,6%) e óxidos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaO, TiO<sub>2</sub> e MnO (< 0,40%), mostrando alta diversidade nas composições de rejeitos de minério de ferro, que dependem das características próprias da mina e das etapas em que o rejeito é coletado no processo de beneficiamento.

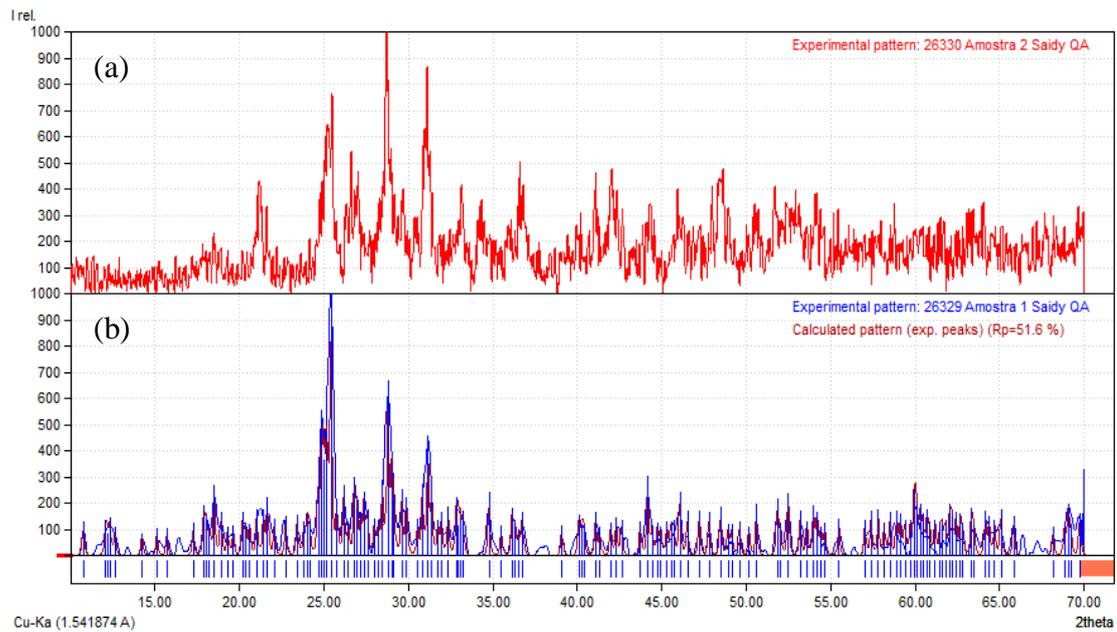
### 5.2.2. Difratomia de Raios-X

A identificação de materiais pela técnica de DRX foi realizada para as duas faixas de tamanho de partícula avaliando apenas os picos majoritários correspondentes aos elementos Fe, O, Si e Al, lembrando que o material é um rejeito de minério e apresenta uma grande variedade de diferentes tipos de óxidos (Tabela 4). A presença de forte ruído impossibilitou a avaliação da presença dos picos de menor intensidade (Figura 9 e 10).

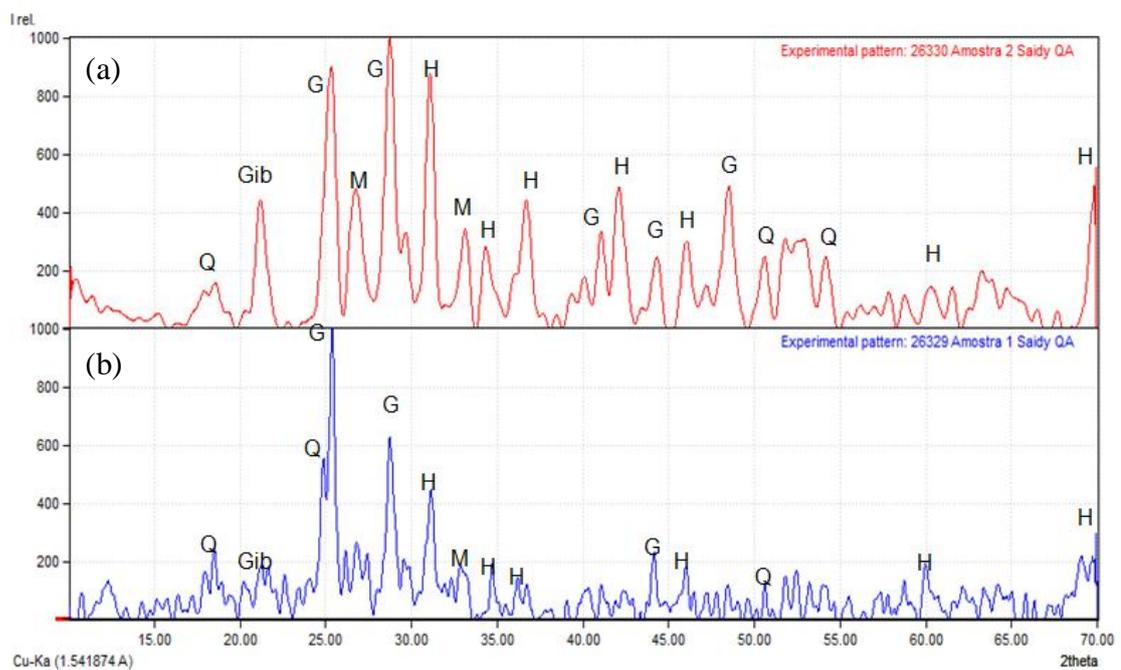
As posições e intensidades relativas dos picos característicos observados pelo DRX estão de acordo com os padrões comparados visualmente ao correspondente padrão ou valores da figura do mérito de cada carta. A difração de raios-X mostrou, por tanto, a presença de hematita, goethita, quartzo, gibbsita e magnetita.

São apresentados a seguir os difratogramas das amostras globais para as duas faixas de tamanho de partícula e os difratogramas analisados subtraído o máximo de ruído e o background.

Tendo em conta que:	Símbolo	Mineral	Formula Química
	H	Hematita	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	G	Goethita	FeOOH
	M	Magnetita	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
	Gib	Gibbsita	Al(OH) <sub>3</sub>
	Q	Quartzo	SiO <sub>2</sub>



**Figura 9-** Difratoograma de raios X para as amostras de rejeito de minério de ferro das frações de tamanho de partícula (a)  $\geq 180 \mu\text{m}$  (b)  $< 180 \mu\text{m}$ .



**Figura 10-** Difratoograma de raios X após subtração do ruído e a linha base do rejeito de minério de ferro o das frações de tamanho de partícula (a)  $\geq 180 \mu\text{m}$  (b)  $< 180 \mu\text{m}$

Considerando que a amostra corresponde a um rejeito, este contém diferentes óxidos de alumínio, manganês, titânio entre outros com mostrado na Tabela 4. Porém, como o processo

de degradação é mediado principalmente por ferro, foram analisados majoritariamente os óxidos de ferro no material.

Dos resultados obtidos pelos difratogramas de raios -X para as duas faixas de tamanho de partícula e para o rejeito bruto pode se concluir que:

- \* As frações de tamanho de partícula  $< 180 \mu\text{m}$  mostram menores intensidades dos picos de quartzo quando comparadas com as frações de partículas maiores;
- \* Os picos da goethita são mais intensos nas frações de tamanho  $\geq 180 \mu\text{m}$  quando comparadas com as frações de tamanho  $< 180 \mu\text{m}$ .
- \* Os picos da hematita são mais intensos nas frações de tamanho de partícula  $\geq 180 \mu\text{m}$  quando comparadas com os tamanhos  $< 180 \mu\text{m}$ .
- \* As frações  $< 180 \mu\text{m}$  ainda se encontram um grande número de picos de menor intensidade os quais não foram analisados devido a grande número de minerais presentes na amostra.
- \* Todas as frações apresentaram Gibbsita.

Wolff (2009) usando o rejeito de minério de ferro de minas da Vale com tamanho de partícula  $< 10 \mu\text{m}$  (ultrafinas) e com teores de ferro (44 e 64%) mostrou que a partir da análise dos difratogramas de raios-X que à medida que a granulometria das frações diminui: a intensidade dos picos de quartzo diminui, os picos da goethita aumentam, sendo mais intensa na fração mais fina e os picos de caulinita se acentuam mais intensos na fração mais fina.

### 5.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV convencional)

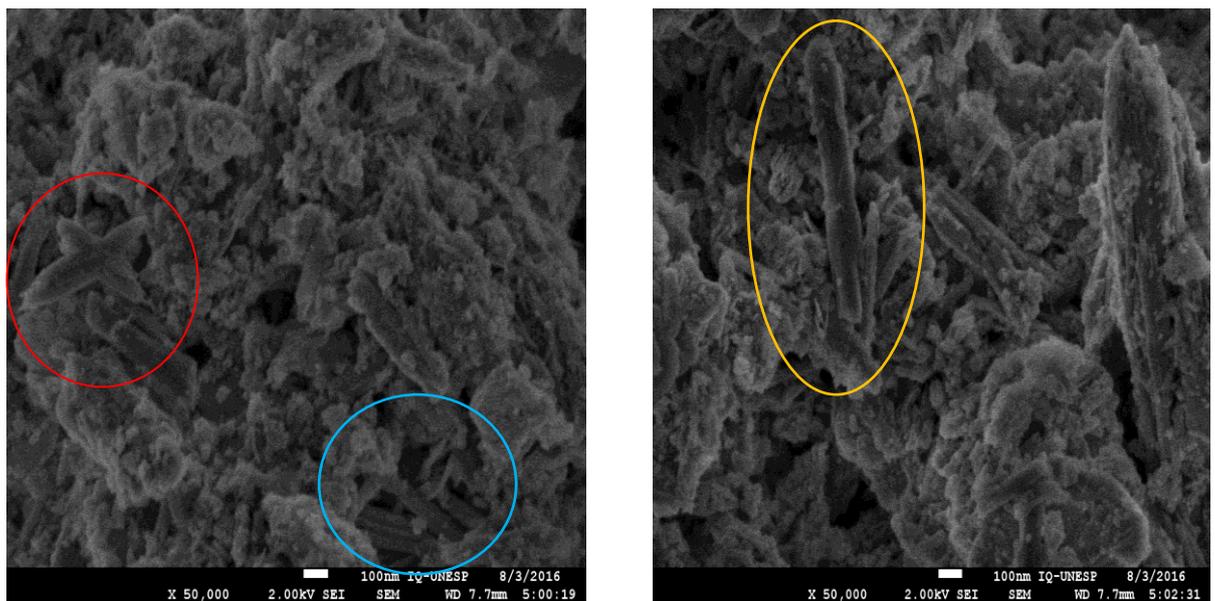
As micrografias do rejeito de minério de ferro mostram que a ampliação de campo de observação do MEV possuem diferentes tamanhos de partículas, diferente morfologias e mostra a presença de muitas partículas menores (ultrafinas) que formam aglomerados. Estas micrografias não permitiram a diferenciação entre as duas faixas de tamanho e o rejeito bruto, para isso foi necessário o microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (FEG-MEV) acoplado a EDS.

### 5.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta resolução (FEG-MEV) acoplada a EDS

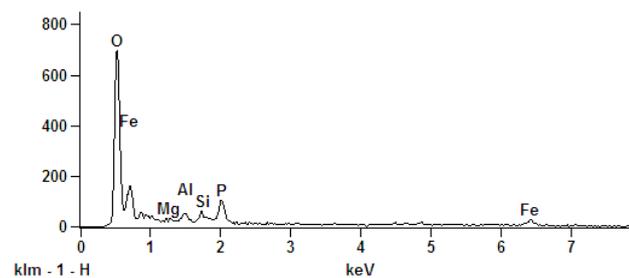
As Figuras 11, 13 e 15 mostram as micrografias do microscópio eletrônico de varredura de alta eficiência com ampliação de 50.000 vezes tomadas em duas posições diferentes. As

micrografias nessa ampliação permitiram observar diferentes morfologias, diferentes tamanhos de partícula e aglomerado formado com partículas muito finas.

A presença de grandes aglomerados e sistemas amorfos de difícil identificação visual foram observados em todas as micrografias, dos quais foram selecionadas as morfologias de mais fácil identificação para as frações de tamanhos  $< 180\mu\text{m}$  (Figura 11). Como o que provavelmente poderia ser uma goethita na forma de hexágono indicada com cor vermelha. Pode-se observar também na indicação de cor azul uma morfologia de bastões indicando estrutura própria de goethita em forma de agulhas e na cor laranja poderia corresponder a hematita na forma de placas hexagonais, segundo comparação com Schewertmann e Cornell (1991). A análise de Espectroscopia de energia dispersa (EDS) mostra a presença de O, Fe, Mg, Al, Si e P (Figura 12).

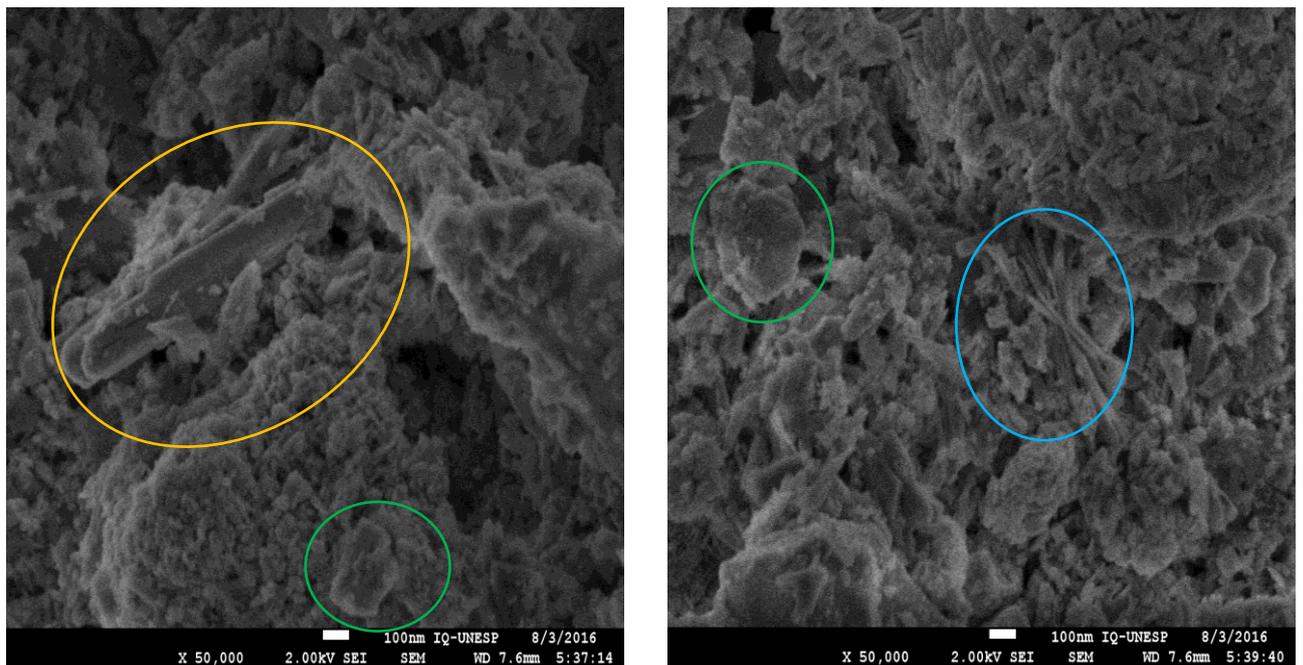


**Figura 11-** Micrografia MEV- FEG de fração  $< 180\mu\text{m}$ .

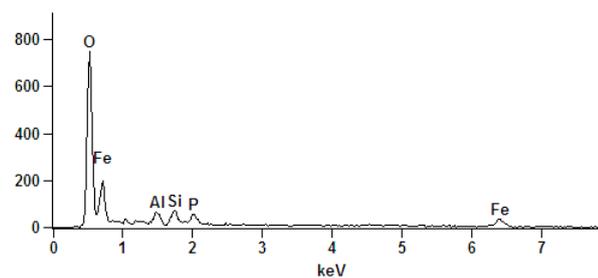


**Figura 12-** Análise de Espectroscopia de energia dispersa (EDS) para amostras de rejeito de minério de ferro fração  $< 180\mu\text{m}$ .

As micrografias da fração de tamanho de partícula  $\geq 180 \mu\text{m}$  (Figura 13) mostram a presença de hematita na indicação de cor laranja, goethita tanto na forma de agulhas como na forma de hexágono na cor azul e o que provavelmente poderia ser caulinita ou quartzo na cor verde, quando comparados com micrografias de Silva (2014), Cornell; Schwertmann (2003) e Marques junior (2014). As análises por EDS indicam a presença de O, Fe, Al, Si e P semelhante ao identificado nas frações de tamanho  $< 180 \mu\text{m}$  com a diferença de Mg (Figura 14).



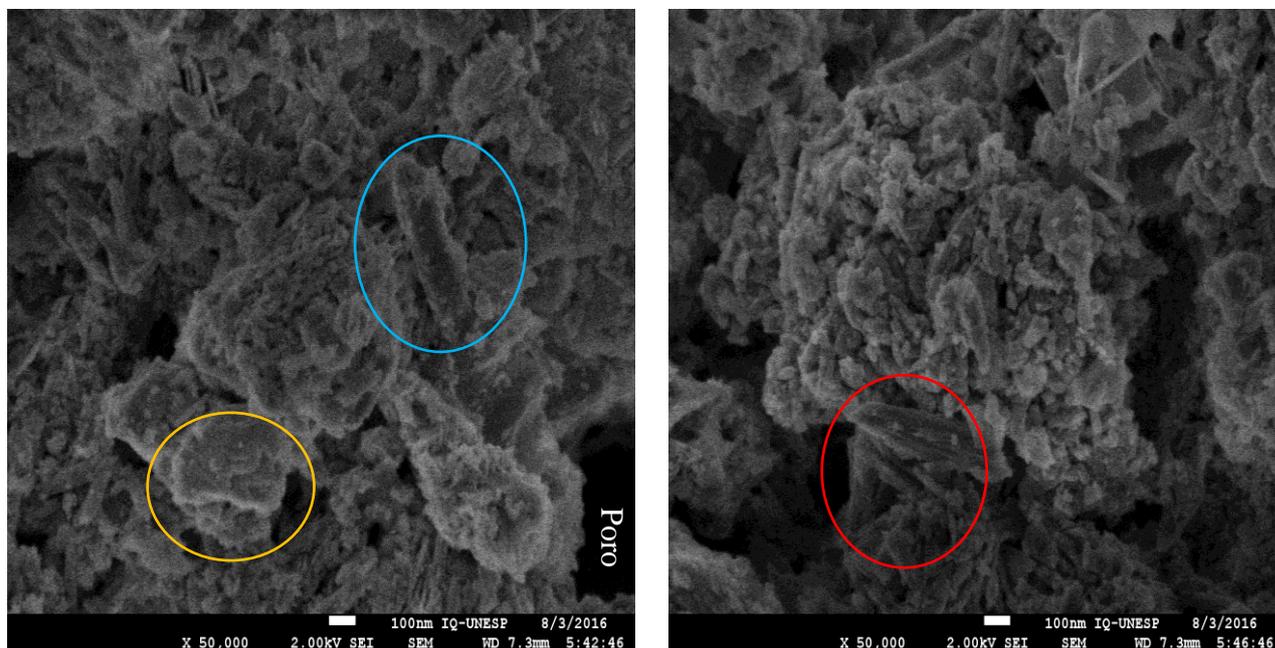
**Figura 13-** Micrografias FEG- MEV para fração  $\geq 180 \mu\text{m}$ .



**Figura 14-** Análise de Espectroscopia de energia dispersa (EDS) para amostras de rejeito de minério de ferro fração  $\geq 180 \mu\text{m}$ .

Nas micrografias do rejeito bruto mostradas na Figura 15, pode-se observar muitas partículas finas que se juntam para formar uma única na forma de aglomerado majoritariamente de partículas amorfas, sendo possível identificar algumas formas como a

goethita indicada na forma de agulhas na cor vermelha, hematita em formato irregular ou placa hexagonal na cor azul e o que provavelmente pode ser associado à caulinita ou magnetita na cor laranja.



**Figura 15-** Micrografias FEG- MEV para rejeito Bruto.

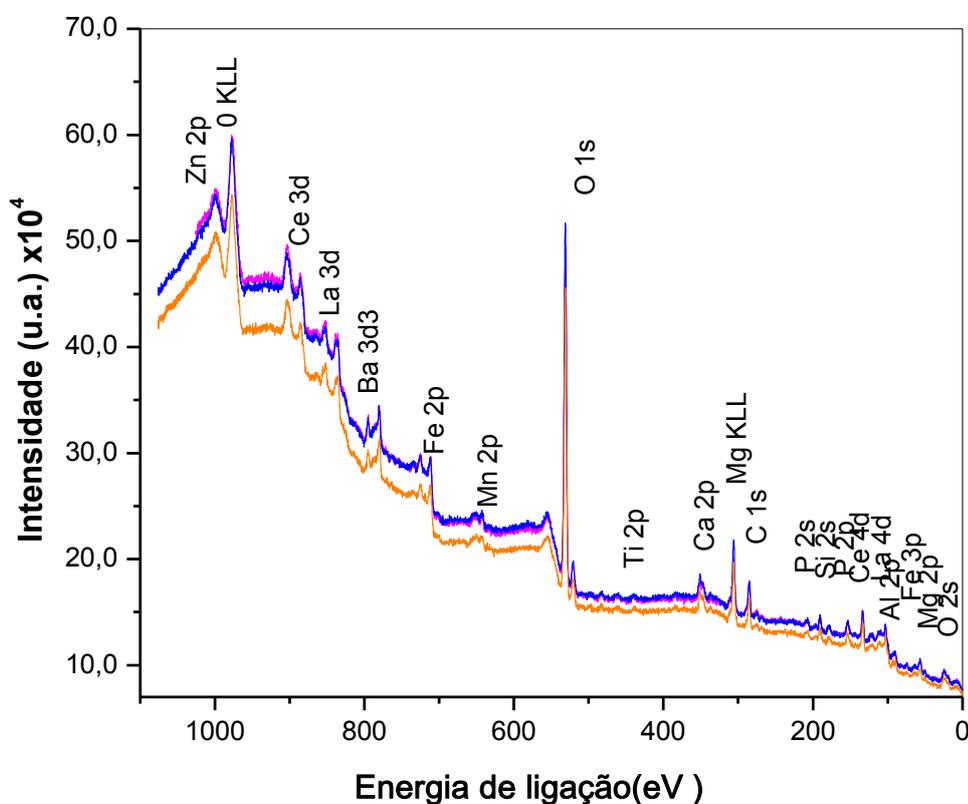
#### 5.2.5. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS)

O Espectro XPS foi obtido para as diferentes frações de tamanho do rejeito de minério de ferro, onde os picos correspondem aos elétrons nas camadas eletrônicas características de cada elemento presente na superfície do material numa profundidade entre 3 e 5 nm. Foram analisados individualmente os elementos representativos presentes na superfície que podem contribuir no processo Fenton (como Fe) ou de outros elementos que podem apresentar alguma atividade catalítica como o Ce que é um metal de transição que contem na sua estrutura elétrons nas ultimas camadas, que podem favorecer a perda ou ganho dos mesmos, modificando assim seu estado de oxidação, ou no caso do Ti e Zn por terem óxidos semicondutores, que podem promover algum tipo de reação fotocatalítica.

A análise exploratória de XPS mostra a intensidade em função da energia de ligação como resultado da incidência de raios-X, onde a região de baixa energia (0-200 eV) apresenta vários pequenos picos, que são considerados fotoelétrons que perderam energia durante o caminho à superfície. Considerando que o material é um rejeito de minério, observa-se a presença de outros elementos, os quais foram da mesma maneira detectados nas análises de

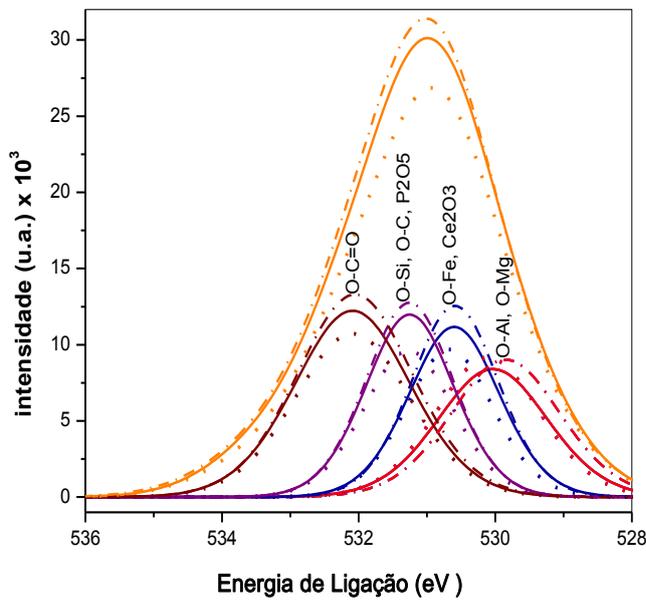
MEV-FEG acoplado EDS como Mg, Si, P, Mn, Ti e Zn e também detectados na análise de fluorescência de raios-X adjunto no ANEXO A como Ce, La, Ba e Ca, elementos na forma de óxidos.

Segundo os resultados observados pela análise exploratória de XPS não é possível observar uma diferença significativa entre as duas faixas de tamanho de partícula do rejeito de minério de ferro quando comparadas com o rejeito bruto, que apresentou uma diminuição das intensidades (Figura 16).

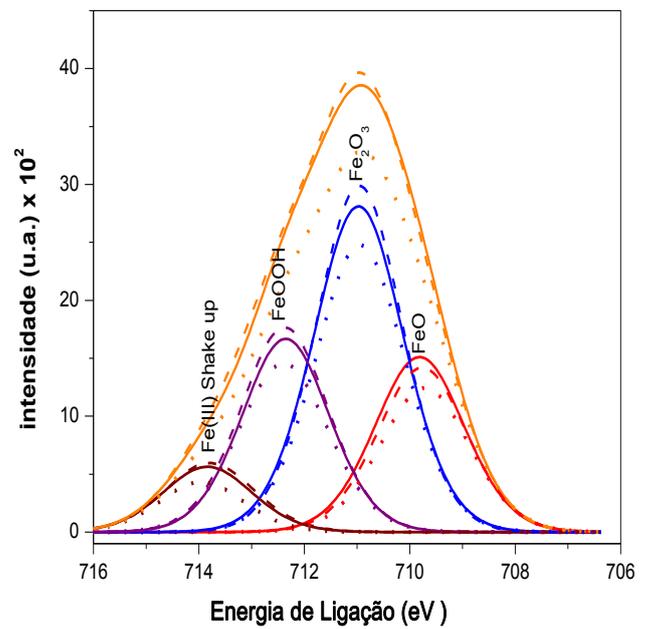


**Figura 16-** Espectro geral de XPS Mg K $\alpha$  hv = 1253,6 eV para o rejeito de minério de ferro.  
(—) <math>< 180 \mu\text{m}</math> (—) >math>\ge 180 \mu\text{m}</math> (—) Rejeito bruto

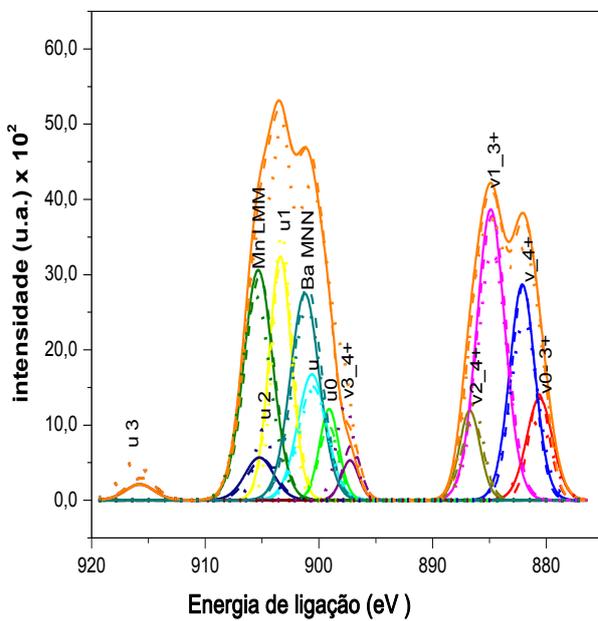
Na determinação quantitativa dos principais elementos que podem ter algum efeito catalítico no processo foto-Fenton heterogêneo foram analisados individualmente os espectros de alta resolução de O 1s, Fe 2p<sub>3/2</sub>, Ce 3d, Si 2s, Ti 2p e Zn 2p deconvoluídos da análise de XPS ajustados para as frações e o rejeito bruto (Figuras 17 até 22) onde foi subtraído o “background” com o objetivo de normalizar os gráficos.



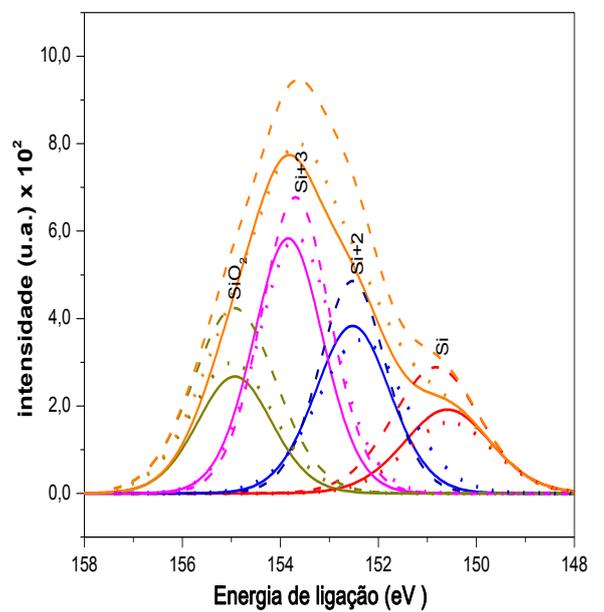
**Figura 17-** Espectros de XPS de alta resolução de O 1s deconvoluídos  
 (—) < 180 μm (— —) ≥ 180 μm (....) Rejeito bruto



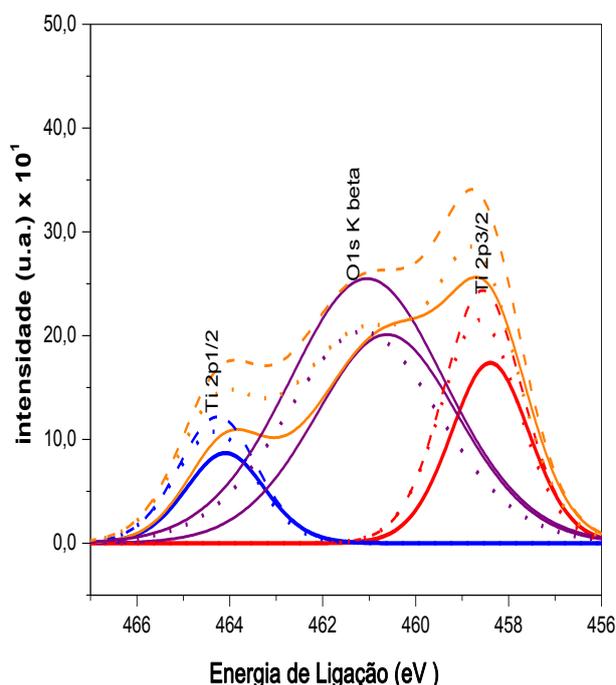
**Figura 18-** Espectros de XPS de alta resolução de Fe 2p<sub>3/2</sub> deconvoluídos  
 (—) < 180 μm (— —) ≥ 180 μm (....) Rejeito bruto



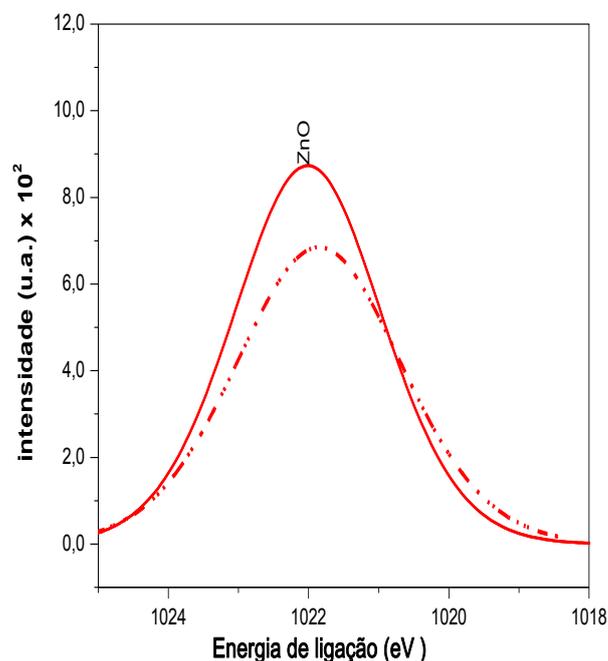
**Figura 19-** Espectros de XPS de alta resolução Ce3d deconvoluídos  
 (—) < 180 μm (— —) ≥ 180 μm (....) Rejeito bruto



**Figura 20-** Espectros de XPS de alta resolução de Si 2s deconvoluídos  
 (—) < 180 μm (— —) ≥ 180 μm (....) Rejeito bruto



**Figura 21-** Espectros de XPS de alta resolução de Ti 2p deconvoluídos  
(—) < 180  $\mu\text{m}$  (— —)  $\geq 180 \mu\text{m}$  e (....) Rejeito bruto



**Figura 22-** Espectros de XPS de alta resolução de Zn 2p deconvoluídos  
(—) < 180  $\mu\text{m}$  (— —)  $\geq 180 \mu\text{m}$  e (....) Rejeito bruto

A partir dos espectros de XPS foi possível observar que as amostras apresentam boa homogeneidade na superfície, com picos eletrônicos bem definidos. Não foram observados deslocamentos de energia de ligação para cada elemento, ou aumento considerável da energia ou da intensidade. Portanto, não foi possível identificar diferenças significativas nas características estruturais superficiais entre as duas faixas de tamanho de partícula e o rejeito bruto, lembrando que a análise apresenta um desvio experimental de 5%.

Pelo espectro de XPS do Fe 2p<sub>3/2</sub> pode-se observar que o pico eletrônico com maior intensidade corresponde o sinal de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (711 eV) o qual foi encontrado em maior proporção no rejeito de minério de ferro, assim como FeO (710 eV), FeOOH (712 eV) e Fe III (714 eV), determinadas também na análise de DRX (Figura 18).

As porcentagens atômicas dos elementos analisados foram determinadas tanto O 1s como C 1s correspondem à contaminação por hidrocarbonetos presentes nas amostras, com ligações C-C, C-H e C-O (Tabela 4). Para os elementos Fe 2p<sub>3/2</sub>, Ce 3d e Si 2s na superfície do rejeito de minério de ferro, os resultados são comparáveis com os da Tabela 4, obtidos no volume do material. Tendo em conta que a análise de XPS apresenta um desvio experimental

de 5%, pode-se concluir que a superfície do material não apresenta diferença significativa entre as duas faixas de tamanho de partícula e o rejeito bruto.

**Tabela 5-** Composição dos elementos nos diferentes tamanhos de partículas obtida por XPS (at.%)

	< 180 $\mu\text{m}$		$\geq 180 \mu\text{m}$		Bruto	
	FWHM (eV)	%	FWHM (eV)	%	FWHM (eV)	%
<b>O 1s</b>	72,0	-	69,8	-	71,9	-
<b>C 1s</b>	15,6	-	16,6	-	14,5	-
<b>Fe 2p<sub>3/2</sub></b>	3,2	25,8	3,0	22,4	3,1	22,5
<b>Ce 3d</b>	2,4	19,3	2,1	15,7	2,5	18,0
<b>Si 2s</b>	6,3	50,8	7,9	57,9	7,6	55,2
<b>Ti 2p</b>	0,2	1,3	0,2	1,7	0,2	1,7
<b>Zn 2p<sub>3</sub></b>	0,4	2,8	0,3	2,5	0,3	2,5

\*FWMH (Largura à meia altura)

#### 5.2.6. Área superficial específica (BET)

A área superficial específica determinada para as diferentes frações indica um mínimo aumento da área superficial das frações < 180  $\mu\text{m}$  quando comparadas com as frações  $\geq 180 \mu\text{m}$  e o rejeito bruto mostrou resultados esperados com área de superfície intermediária entre estes dois valores (Tabela 6).

**Tabela 6-** Características texturais das frações do rejeito de minério de ferro

Parâmetro	< 180 $\mu\text{m}$	$\geq 180 \mu\text{m}$	Bruto
Área BET ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$28,6 \pm 0,2$	$22,1 \pm 0,2$	$26,2 \pm 0,2$
Volume de microporos ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	0,001426	0,000060	0,001657
Área de microporos ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	3,6431	0,8541	4,0733
Diâmetro médio de poro ( $\text{Å}$ )	52,0718	56,3362	51,4976

Frações de tamanho de partícula  $\geq 180 \mu\text{m}$ , mostraram menor volume e área de microporos, indicando que essas frações são compostas maioritariamente por aglomerados.

O rejeito de minério de ferro bruto mostrou uma pequena diferença na área e no volume de microporos quando comparada com as frações < 180  $\mu\text{m}$ , assim como uma área de superfície média entre as duas faixas de tamanho de partícula.

Tanto as faixas de tamanho de partícula do rejeito de minério de ferro, quanto o rejeito de minério bruto, mostraram diâmetros médios de poro muito próximos entre si com valores máximos de 56 Å.

A distribuição de tamanho de partícula (Figura 7) mostra que a maior distribuição populacional encontra-se nos tamanhos de abertura < 75  $\mu\text{m}$  (54,5%), em massa, os quais correspondem às frações < 180  $\mu\text{m}$  e que possuem uma área superficial de 28,6  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . Estes resultados quando comparados com resultados na literatura nas mesmas faixas de tamanho, mostraram áreas superficiais específicas entre 0,1- 11  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  (MATTA et al. (2007); ARAUJO (2008); CASTRO-RIOJA (2009) e MARTINS et al. (2014)), o que indica que o rejeito de minério de ferro apresentou uma maior área superficial, tendo, portanto uma maior porosidade.

### 5.3. Parâmetros cromatográficos para determinação dos fármacos STZ e SMZ

Os espectros de absorção de STZ e SMZ na região UV-Vis mostram um máximo de absorvância em 284 nm no caso de STZ e de 262 nm no caso de SMZ (Figura 23). Estes comprimentos de onda foram utilizados para a detecção nas determinações por HPLC-DAD.

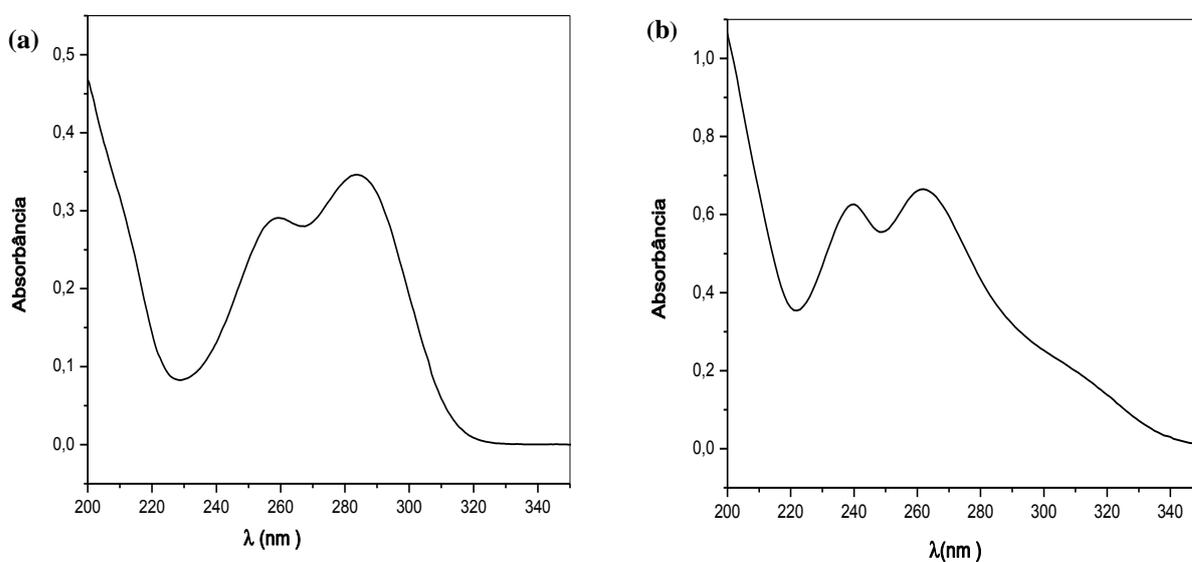


Figura 23-Espectros de absorção da (a) STZ e (b) SMZ na concentração de 5  $\text{mg L}^{-1}$  em água no pH natural.

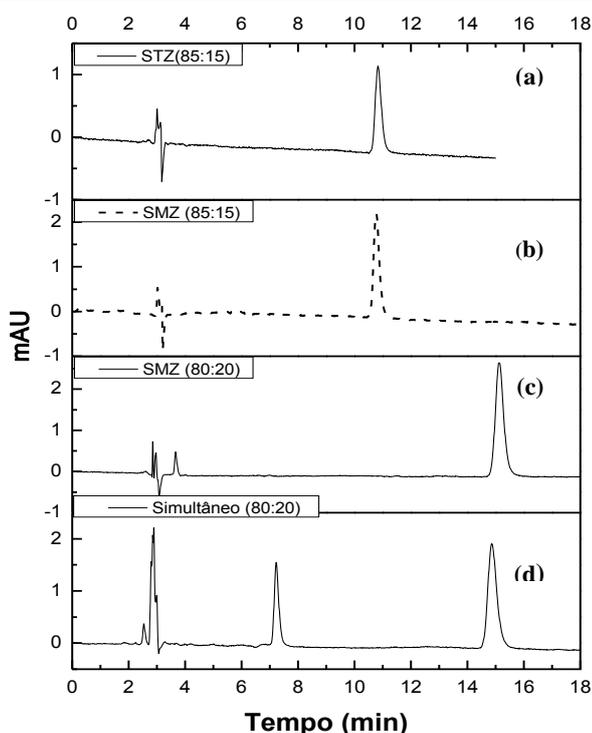
### 5.3.1. Curva analítica e limites de detecção e quantificação de STZ e SMZ

A linearidade de um método corresponde à sua capacidade de fornecer um resultado diretamente proporcional às suas variáveis, neste caso a concentração do fármaco com sua área respectiva ou sinal analítico.

Os cromatogramas das soluções padrões de STZ e SMZ, todos na concentração de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ , pH natural do fármaco e nas mesmas condições mostradas na Tabela 6, mostram que não foi possível a quantificação dos dois fármacos simultaneamente nas condições em que foram determinados separadamente, uma vez que apresentam os mesmos tempos de retenção, sendo necessário mudar a proporção do solvente visando a determinação simultânea (Figura 24).

**Tabela 7-** Condições cromatográficas usadas na determinação dos antibióticos por HPLC- DAD em coluna de fase reversa C18  $5\mu$  (250 x 4,6 mm), a  $40^\circ\text{C}$  e vazão =  $1 \text{ mL min}^{-1}$ .  $t_r$  = tempo de retenção,  $\lambda$  = comprimento de onda de detecção

Antibiótico	$\lambda$ (nm)	Fase móvel (FM)		$t_r$ (min)
		Ácido acético 0,1% (v/v) / Metanol		
STZ	284	(85:15)		10,8
SMZ	262	(80:20)		15,1
STZ simultâneo	284	(80:20)		7,4



**Figura 24-** Cromatogramas de STZ e SMZ em (a) STZ, FM (85:15) e (b) SMZ, FM (85:15), (c) SMZ, FM (80:20), (d) STZ e SMZ, FM (80:20), concentrações iniciais: STZ= SMZ :  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  em pH= natural.

As Figuras 25 a 27 mostram as curvas analíticas do sulfatiazol (STZ) e a sulfametazina (SMZ) usadas para a determinação da concentração dos fármacos durante os experimentos por separado e a curva analítica do STZ para o experimento simultâneo, bem como os gráficos com as respostas relativas (sinal /concentração) no eixo y e as concentrações no eixo x para a determinação da faixa linear de trabalho de 95 a 105% estabelecida para fármacos. Foram verificados os coeficientes lineares ou de correlação (r), determinados os valores dos limites de quantificação (LQ) e detecção (LD) e a faixa linear seguindo a metodologia proposta por Ribani et al. (2004) (Tabela 8).

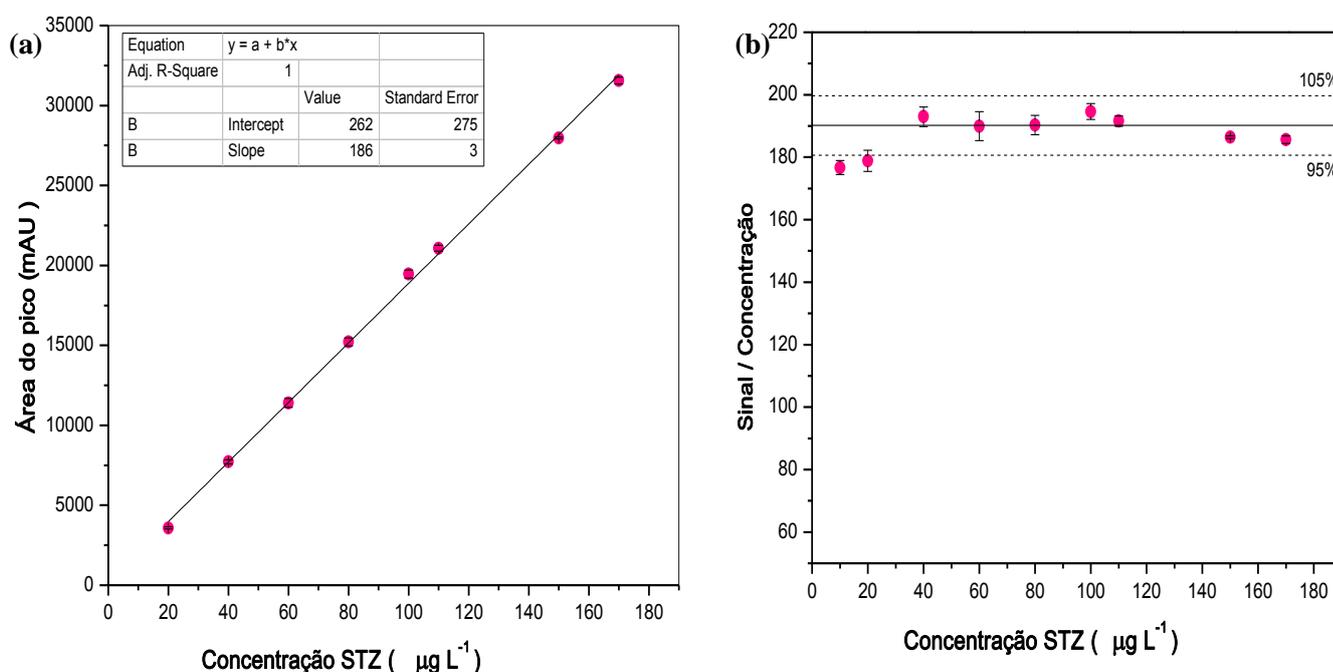
O limite de detecção representa a menor concentração de uma substância que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, e foi calculado conforme a Equação (12):

$$LD = 3 \times s/S \quad (12)$$

Onde s é a estimativa do desvio padrão do intercepto e S a inclinação da curva analítica ou coeficiente angular.

O limite de quantificação (LQ) representa a menor concentração da substância que pode ser medida com confiabilidade e foi calculado empregando a Equação (13):

$$LQ = 10 \times s/S \quad (13)$$



**Figura 25-a** curva analítica para STZ -b gráfico da razão sinal/concentração vs. Concentração.

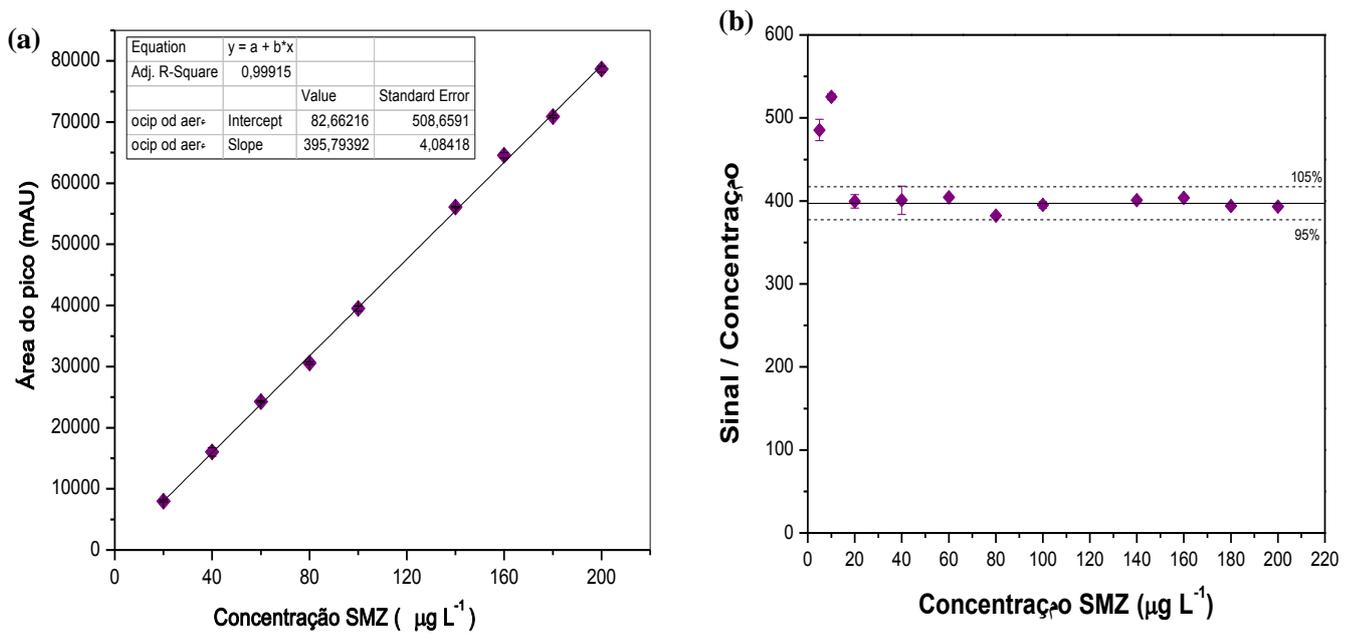


Figura 26-a curva analítica para SMZ -b Gráfico da razão sinal/concentração vs. Concentração.

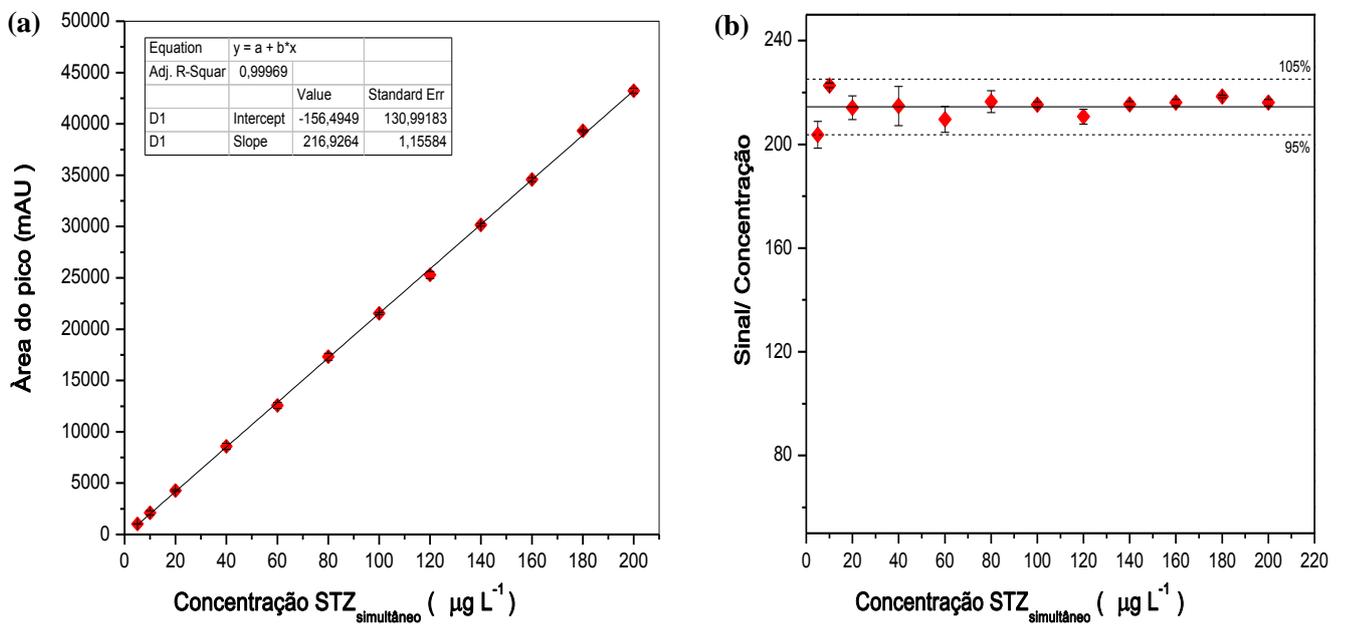


Figura 27-a Curva analítica para STZ<sub>Simultânea</sub> -b Gráfico da razão sinal/concentração vs. Concentração.

**Tabela 8-** Equações das curvas analíticas, faixa linear, coeficiente de correlação (r), limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para STZ e SMZ.

Curva analítica	Faixa linear ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	r	LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
$y_{\text{STZ}} = 261,60 + 186,13x$	20 – 170	0,9986	6,0	20,0
$y_{\text{SMZ}} = 82,66 + 395,79x$	20 - 200	0,9993	6,0	20,0
$y_{\text{STZ simultâneo}} = -156,50 + 216,90x$	5 - 200	0,9997	4,0	12,0

Para determinar se as concentrações de 6 e 4  $\mu\text{g L}^{-1}$  correspondiam ao limite de detecção experimental estabelecido para cada fármaco, foram preparadas as respectivas concentrações e injetadas no HPLC, podendo-se detectar os picos, confirmando-se os LD estimados pelo método.

Batista (2012), usando as mesmas condições experimentais, mostrou maiores valores de LD e LQ para o STZ, LD de 550  $\mu\text{g L}^{-1}$  e LD de 1600  $\mu\text{g L}^{-1}$  trabalhando numa faixa linear de 780 – 25000  $\mu\text{g L}^{-1}$ , diminuindo até 80 vezes esses valores, mostrando que se pode trabalhar em menores concentrações com resultados satisfatórios, boa linearidade, porém desfavorecendo a sensibilidade usando baixas concentrações do fármaco.

As condições adotadas na curva do STZ<sub>simultâneo</sub> forneceu valores de LD e LQ mais baixos, além da melhor linearidade, mostrando que só mudando a composição da fase móvel consegue-se trabalhar em condições diferentes, num menor tempo de corrida.

Segundo Fornazari (2015) trabalhando em simultâneo SMZ e STZ, conseguiu um LD 40  $\mu\text{g L}^{-1}$  para os dois fármacos, valores até 10 vezes superiores aos conseguidos neste trabalho, porém em condições experimentais diferentes: vazão de 0,4  $\text{mL min}^{-1}$ , a 30°C, FM etanol: água (20:80) e faixa de trabalho de 10 e 2000  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

#### 5.4. Concentração de íon ferroso e ferro total

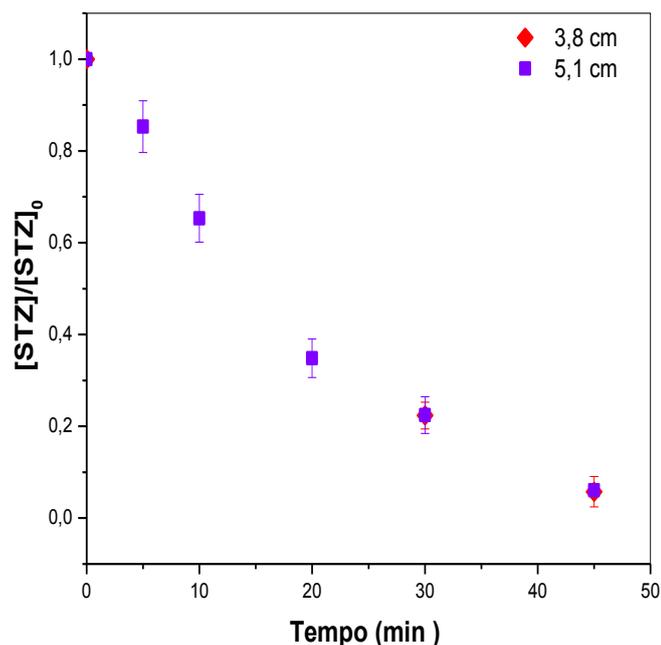
Considerando que em pH 2,5 e em meio fortemente oxidante poderia ocorrer dissolução do ferro do material para a solução, foram feitos experimentos em que foi determinada a concentração de ferro solúvel durante os experimentos de degradação. Foram avaliadas as duas faixas de tamanho e o rejeito bruto, nos dois níveis de dosagem de rejeito e

nos dois valores de pH, realizados tanto no escuro quanto irradiado, com e sem peróxido. Foi observado que o rejeito mostra alta estabilidade em relação a ferro, pois este não se dissolve na solução nem como  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  pois foi observado que a absorbância da solução não apresentou diferença significativa do branco, mostrando valores de absorbância abaixo do LD  $3,16 \mu\text{mol L}^{-1}$  para a curva analítica do ferro. Isto indica que o processo foto-Fenton ocorre por um processo heterogêneo já que não foi detectado ferro em solução durante os experimentos.

### **5.5. Diminuição da transmitância no processo devido à variação de volume no líquido**

GONÇALVES (2004), mostrou que diversos fatores afetam a transmitância da radiação UV a cor, turbidez e densidade de fluido, além de atenuar a radiação UV em função da distância no líquido. Assim deve se permitir que uma fração da radiação UV  $> 0,9$  seja absorvida. Como foram retirados 60% do volume da solução para proceder as análises (60 mL de 100 mL iniciais), foi necessário estudar se esta variação de caminho ótico afetaria o processo foto-Fenton.

Foram realizado três experimentos nas mesmas condições retirando só 10 mL (3,8 cm) do volume durante todo o experimento nos tempos de 30 e 45 min e comparado com um com as mesmas condições quando foram retirados 60 mL (5,1 cm) (Figura 28). Pode-se observar que os experimentos não mostram diferença significativa entre eles quando só retirados 10 mL ou 60 mL nas porcentagens de degradação do STZ. Mostrando-se uma boa penetração da radiação e que o maior caminho ótico neste caso não limita a penetração da luz, além do fato do rejeito mostrar degradação no escuro.



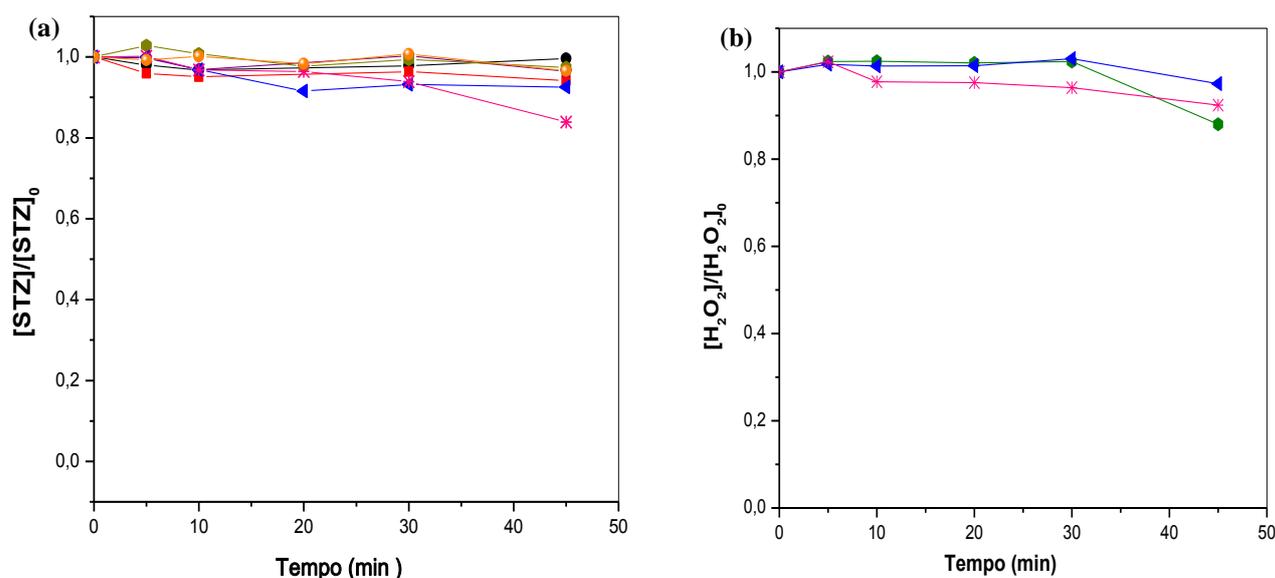
**Figura 28-** Efeito da variação do caminho ótico na eficiência da degradação do STZ. [STZ]:  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ , pH 2,5,  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ :  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , dosagem de rejeito:  $0,3 \text{ g L}^{-1}$ , rejeito <  $180 \mu\text{m}$  e  $V_{\text{inicial}}$ : 100 mL e irradiação UV.

## 5.6. Experimentos controle de STZ

Antes de avaliar a degradação do sulfatiazol pelo processo foto-Fenton heterogêneo, experimentos controle foram executados a fim de verificar se algum outro processo estava conseguindo diminuir a concentração do fármaco (Figura 29-a). O STZ na presença de irradiação UV não mostrou degradação por fotólise devido à baixa absorção do fármaco na região UVA da emissão da lâmpada de luz negra (Figura 23). Experimentos no escuro e sem peróxido nos dois níveis de pH mostraram adsorção desprezível de STZ pelo rejeito, nenhuma degradação de STZ foi observada na presença apenas de peróxido de hidrogênio ( $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) também nos dois níveis de pH estudados. Foi realizado também o controle do processo de UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  no pH 2,5 concentração de peróxido de hidrogênio ( $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) observando uma degradação de 16% após 45 min.

Não foi observada degradação mediada por processo fotocatalítico (ausência de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) baseado na absorção direta ou indireta da irradiação UV ou UV-Vis, por um semiconductor entre os quais se encontram  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , etc., materiais presentes no rejeito de minério.

Suas estruturas eletrônicas permitem promover elétron da banda de valência para a banda de condução, quando irradiada com energia suficiente, gerando um par elétron-lacuna. Esse par pode sofrer recombinação interna, externa ou migrar para a superfície do catalisador e participar de reações de oxirredução com espécies adsorvidas como  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}_2$  e compostos orgânicos (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).



**Figura 29-a** Experimentos controles de degradação de STZ e **-b** Peróxido de hidrogênio residual  
 $[\text{STZ}]: 100 \mu\text{g L}^{-1}$ .  
 (—●—) UV; (—\*—) UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$   $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , pH 2,5; (—●—)  $\text{H}_2\text{O}_2: 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , pH 6,0; (—▲—)  $\text{H}_2\text{O}_2: 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , pH 2,5; (—◆—) rejeito  $0,7 \text{ g L}^{-1}$  no escuro, pH 6,0; (—■—) rejeito  $0,7 \text{ g L}^{-1}$  no escuro, pH 2,5; (—○—) rejeito  $0,3 \text{ g L}^{-1} + \text{UV}$ , pH 2,5.

Observou-se que o peróxido de hidrogênio residual nos controles permanece constante ao longo dos experimentos e só é consumido após 30 minutos. O experimento com  $\text{H}_2\text{O}_2$  em pH 6,0 mostra maior consumo (10%) porem não houve degradação de STZ (Figura 29-b). Trabal (1974) mostrou que para baixas concentrações de peróxido de hidrogênio o efeito do pH é de suma importância, onde mostra que na faixa de pH 5-7 a velocidade de decomposição aumenta à medida que a solução se torna mais alcalina e torna-se mais estável a pH ligeiramente ácido.

## 5.7. Planejamento de experimentos $2^4$ para a degradação de STZ com radiação UV

### 5.7.1. Experimentos da degradação do STZ com irradiação UV

De acordo com o planejamento experimental fatorial  $2^4$ , 16 experimentos foram feitos nos quais variou-se os fatores e todos os níveis mostrados na Tabela 3. A diminuição da concentração do fármaco foi usado como variável resposta. A Tabela 9 mostra as condições adotadas para todos os experimentos com 4 fatores e seus níveis com valores codificados entre parênteses. O tempo de 30 minutos foi escolhido para comparação dos resultados de degradação do STZ, pois é o tempo que apresentou a maior diferença de porcentagem de degradação com pH 2,5 nas diferentes condições (Figura 31).

**Tabela 9-**Matriz do planejamento experimental  $2^4$  realizado e porcentagens de degradação de STZ obtidas sob irradiação UV.

Ensaio	pH (1)	Dosagem do rejeito (g L <sup>-1</sup> ) (2)	Concentração H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mmol L <sup>-1</sup> ) (3)	Tamanho de partícula (4)	Degradação de STZ após 30 min (%)
1	6,0 (+1)	0,7 (+1)	0,5 (-1)	<180 μm (-1)	0
2	2,5 (-1)	0,7 (+1)	0,5 (-1)	<180 μm (-1)	32
3	6,0 (+1)	0,3 (-1)	1,0 (+1)	<180 μm (-1)	0
4	6,0 (+1)	0,7 (+1)	1,0 (+1)	≥180 μm (+1)	2
5	2,5 (-1)	0,3 (-1)	1,0 (+1)	<180 μm (-1)	78
6	2,5 (-1)	0,7 (+1)	1,0 (+1)	<180 μm (-1)	67
7	6,0 (+1)	0,3 (-1)	0,5 (-1)	<180 μm (-1)	0
8	2,5 (-1)	0,3 (-1)	1,0 (+1)	≥180 μm (+1)	53
9	2,5 (-1)	0,3 (-1)	0,5 (-1)	≥180 μm (+1)	42
10	2,5 (-1)	0,7 (+1)	0,5 (-1)	≥180 μm (+1)	34
11	6,0(+1)	0,3 (-1)	1,0 (+1)	≥180 μm (+1)	2
12	6,0 (+1)	0,7 (+1)	1,0 (+1)	<180 μm (-1)	6
13	6,0 (+1)	0,3 (-1)	0,5 (-1)	≥180 μm (+1)	3
14	2,5 (-1)	0,3 (-1)	0,5 (-1)	<180 μm (-1)	22
15	6,0 (+1)	0,7 (+1)	0,5 (-1)	≥180 μm (+1)	3
16	2,5 (-1)	0,7 (+1)	1,0 (+1)	≥180 μm (+1)	32

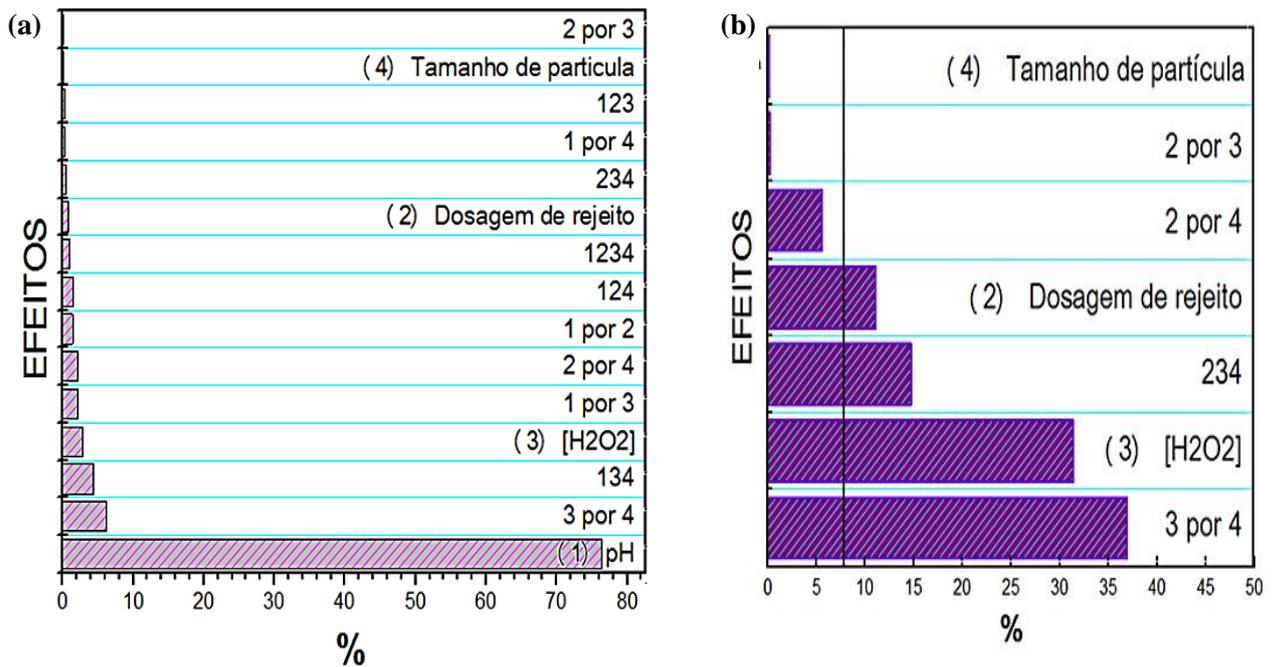


Figura 30-a Gráfico de Pareto com 95% de confiança para o planejamento  $2^4$  para o STZ –b sem o fator pH.

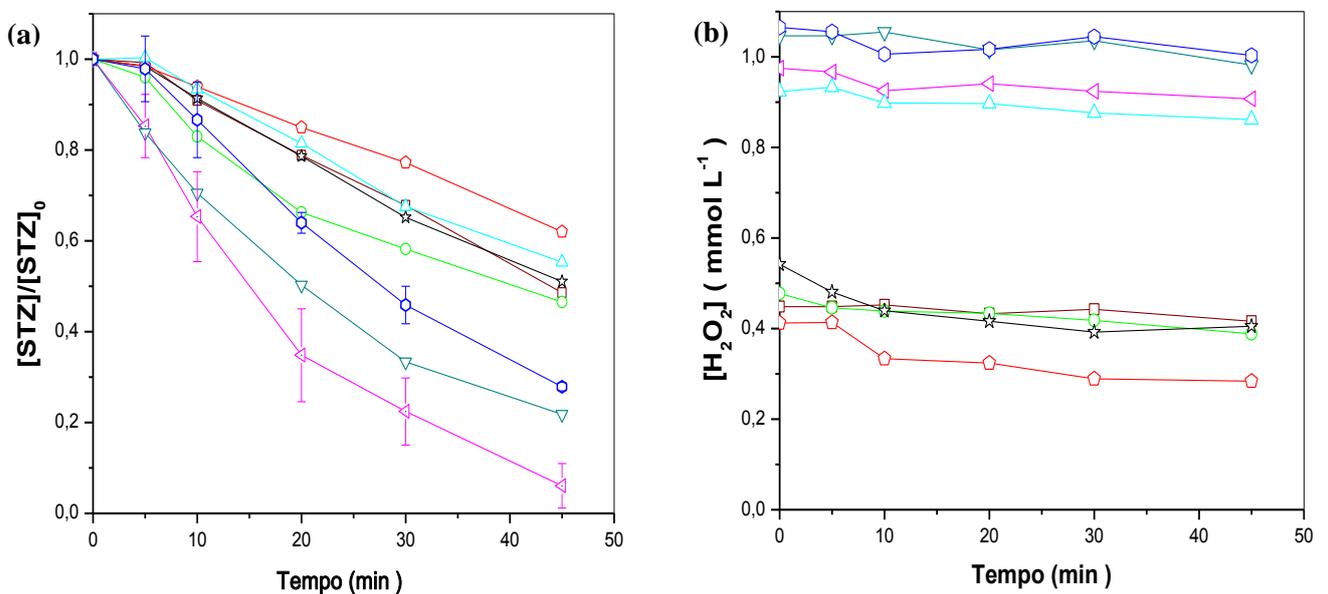


Figura 31-a Curvas de degradação do STZ com radiação UV com pH 2,5-b Peróxido de hidrogênio residual.  
 (—□—) Exp. 2; (—△—) Exp. 5; (—▽—) Exp. 6; (—○—) Exp. 8; (—◇—) Exp. 9; (—★—) Exp. 10;  
 (—◇—) Exp. 14; (—△—) Exp. 16.

De acordo com os resultados de degradação dos experimentos do planejamento experimental mostrados na Tabela 9 e a Figura 30-a, o efeito mais importante corresponde ao

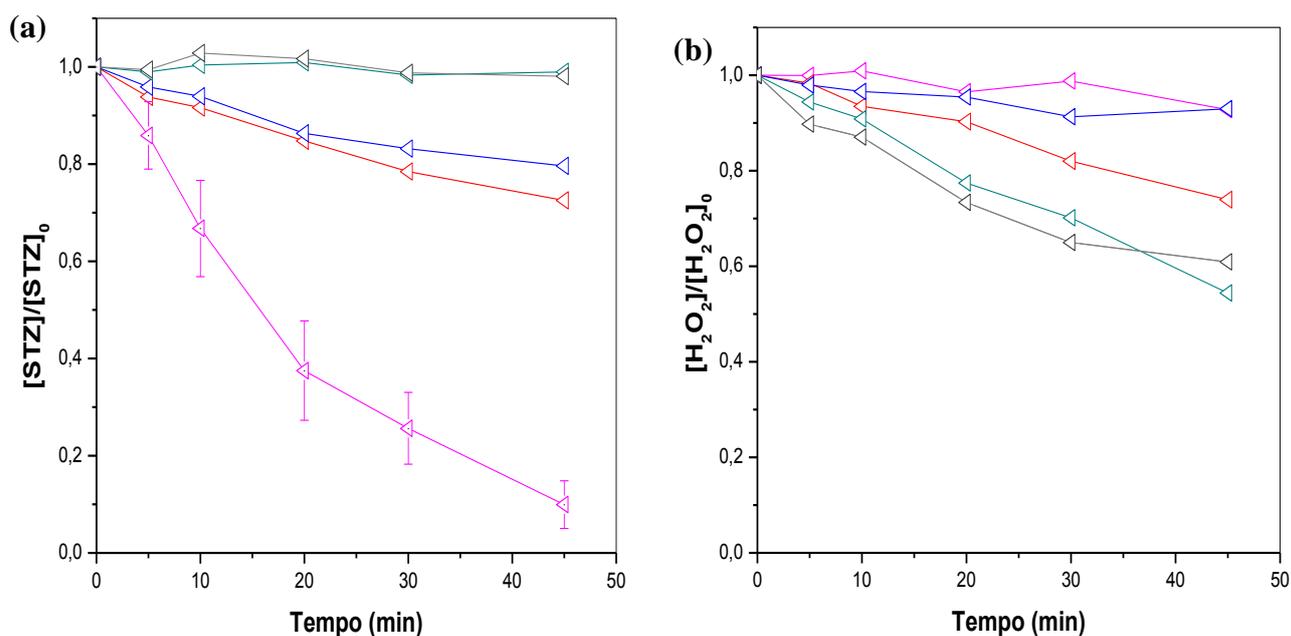
pH. Resultados obtidos em pH 6,0 correspondentes ao nível alto (+1) foram de 0 até um máximo de 6% de degradação do STZ em 30 min. Valores de pH 2,5 no nível baixo (-1) foram os que apresentaram maiores porcentagens de degradação do STZ, demonstrando a importância do meio ácido para a eficiência do processo mediado pelo resíduo de minério de ferro.

A Tabela 8 mostra que os experimentos de maior porcentagem de degradação são os de número 5, 6 e 8 com uma concentração de peróxido de hidrogênio de  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  em todos eles, 3 experimentos com uma dosagem do rejeito de  $0,3 \text{ g L}^{-1}$  e só um com  $0,7 \text{ g L}^{-1}$  (Exp. 6). Com relação ao tamanho de partícula, os resultados mostraram que este parâmetro não é considerado significativo no processo (Figura 30-b) já que tanto frações de tamanho menor quanto frações de tamanho maior mostraram bons resultados de degradação.

Observa-se que as maiores degradações ocorrem com dosagem de rejeito de  $0,3 \text{ g L}^{-1}$  quando comparado com a dosagem de  $0,7 \text{ g L}^{-1}$ , além dos tamanhos de partículas  $<180 \mu\text{m}$  em todos os ensaios mostraram maiores degradações com exceção do Exp. 8. Foi possível observar que peróxido de hidrogênio consumido no processo não supera 20% independente das condições experimentais adotada no processo (Figura 31-b).

## 5.8. Efeito do pH

A fim de verificar se a degradação é realmente limitada pelo pH 2,5 foram realizados experimentos variando o pH da solução entre 2,5 e 6,0, nas condições iniciais de experimento: concentração do STZ  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ :  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , dosagem de rejeito de  $0,3 \text{ g L}^{-1}$  e tamanho de partícula  $< 180 \mu\text{m}$  para todos os experimentos. Foi avaliado também o consumo de peróxido de hidrogênio.



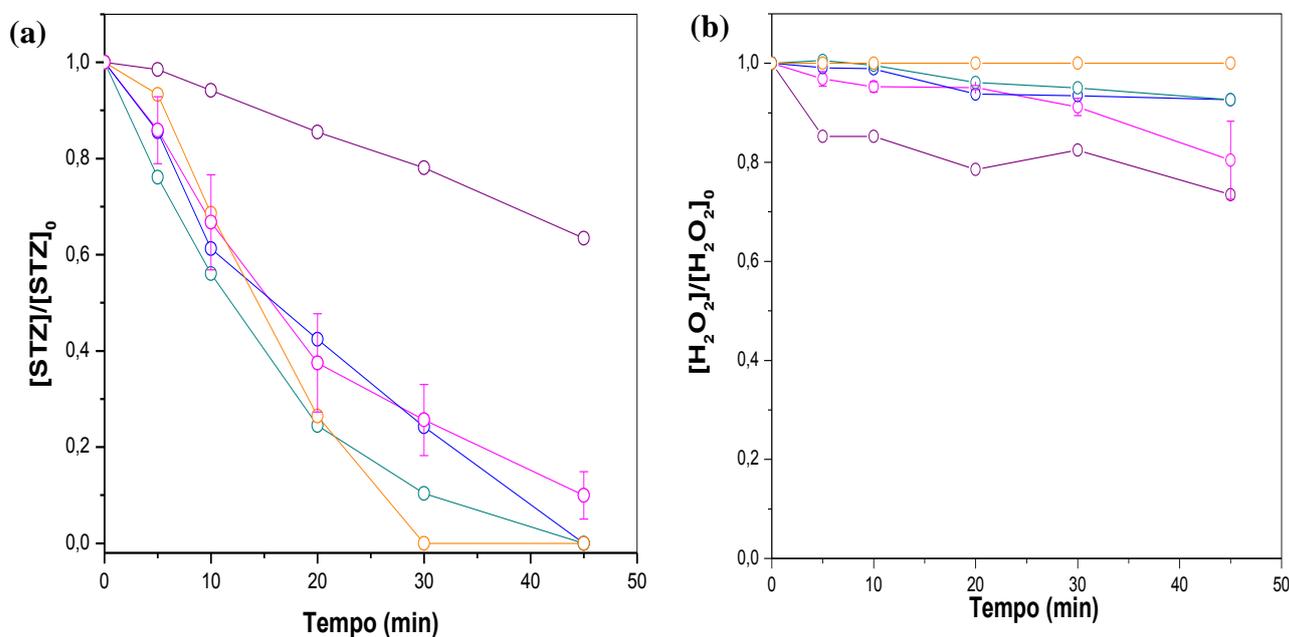
**Figura 32-a** Efeito do pH na degradação de STZ -**b** Peróxido de hidrogênio residual. Irradiação UV,  $[H_2O_2]$ :  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , dosagem de rejeito:  $0,3 \text{ g L}^{-1}$  tamanho de partícula  $<180 \text{ }\mu\text{m}$   
 (—◀) pH: 2,5; (—◀) pH: 3,5; (—◀) pH: 4,5; (—◀) pH<sub>natural</sub>: 5,6; (—◀) pH: 6,0.

O melhor pH para a degradação do STZ pelo processo foto-Fenton heterogêneo corresponde certamente ao pH 2,5. No entanto, um aumento de pH entre 3,5 e 4,5 influenciam negativamente ao processo (Figura 32-a). Também foi verificado o pH inicial e final da solução, e não foram encontradas variações significativas de pH. Com relação ao consumo de peróxido de hidrogênio durante todo o processo, pode-se observar que à medida que aumenta o pH, o consumo de peróxido de hidrogênio também aumenta, porém a maiores valores de pH não apresentam degradação do STZ, acontecendo alguma decomposição do peróxido de hidrogênio a  $O_2$  e  $H_2O$ . Trabal (1974), mostrou que o pH na faixa de 5 - 7, assim como a presença de traços de  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Cr^{3+}$ , produz um rápido e crescente incremento na velocidade de decomposição do peróxido de hidrogênio quando em baixas concentrações (Figura 32-b).

### 5.9. Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio

Com o objetivo de verificar a cinética da reação com o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio na solução, foram variadas as quantidades adicionadas de 0,5 até 2,5

mmol L<sup>-1</sup>. Foram realizados experimentos nas condições iniciais: pH 2,5, concentração de STZ 100 µg L<sup>-1</sup>, dosagem de rejeito de 0,3 g L<sup>-1</sup>, tamanho de partícula < 180 µm e foi determinado também o consumo de peróxido de hidrogênio.



**Figura 33-a** Efeito da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na degradação de STZ sob irradiação UV -**b** Peróxido de hidrogênio residual.

Com irradiação UV, pH 2,5, dosagem de rejeito: 0,3 g L<sup>-1</sup>; tamanho de partícula <180 µm  
 (—○—) 0,5 mmol L<sup>-1</sup>; (—○—) 1,0 mmol L<sup>-1</sup>; (—○—) 1,5 mmol L<sup>-1</sup>; (—○—) 2,0 mmol L<sup>-1</sup>; (—○—) 2,5 mmol L<sup>-1</sup>.

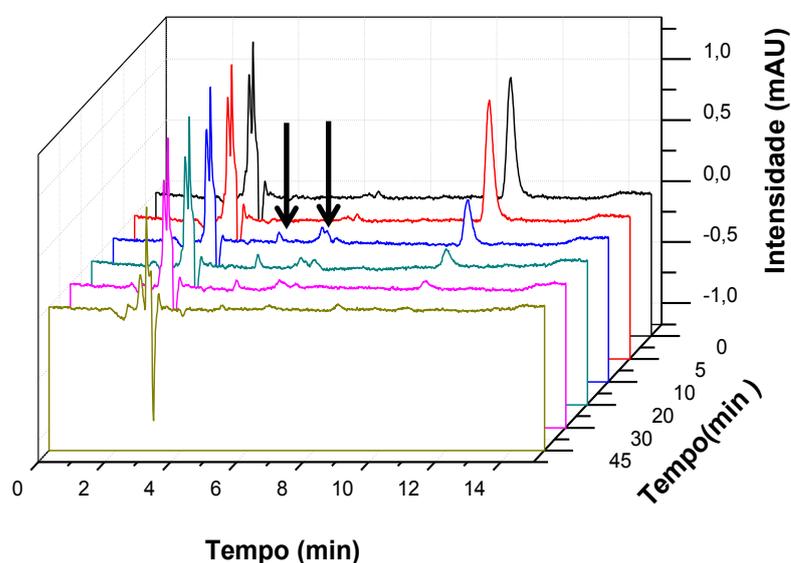
Pode-se observar que o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio de 0,5 para 1,0 mmol L<sup>-1</sup> na solução aumenta significativamente a velocidade de degradação do STZ (Figura 33-a). No entanto, a velocidade é semelhante nas concentrações entre 1,0 e 2,5 mmol L<sup>-1</sup>, indicando que não são necessárias concentrações de peróxido de hidrogênio acima de 1,0 mmol L<sup>-1</sup> para garantir uma boa eficiência do processo, além de que diminui o custo operacional (Figura 33-b).

Tendo em conta os resultados discutidos por Amorim et al. (2009) e os experimentos citados anteriormente (Figura 33) é possível afirmar que o processo foto-Fenton heterogêneo não é altamente dependente da concentração de peróxido de hidrogênio, possivelmente pelo fato de que o ferro encontra-se dentro da estrutura do rejeito e a interação entre ele e o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, é limitada superficialmente, promovendo portanto, uma menor geração de radical hidroxila.

Foi selecionada como melhor concentração  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de peróxido de hidrogênio, já que mostra uma boa velocidade de degradação, e foi a menor quantidade adicionada ao processo para atingir boas porcentagens de degradação em 30 min, com um consumo de 10% o que garante o menor excesso de peróxido, otimizando assim o custo do tratamento.

De acordo com todos os resultados mostrados anteriormente foram escolhidos os efeitos e os níveis para obter a máxima de degradação do STZ as variáveis como o pH 2,5 no nível (-1), concentração de peróxido de hidrogênio (+1) que corresponde a  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e a melhor dosagem de rejeito como  $0,3 \text{ g L}^{-1}$  (-1).

São mostrados os cromatogramas para o experimento 5, onde é observado que ocorre a formação de produtos de degradação a partir de 10 min de irradiação com tempos de retenção de 5,6, 7,0 e 8,7 min e com áreas inferiores a 2000. Não foi possível determinar o respectivo comprimento de onda dos picos de degradação pelo DAD, devido a que estavam presentes em baixas concentrações. Também foi observada a diminuição total da área do pico de STZ em um tempo de 45 min de experimento (Figura 34).



**Figura 34-** Cromatogramas de degradação da SMZ em diferentes tempos de irradiação. (—) solução inicial do STZ; (—) 5 min, (—) 10 min, (—) 20 min, (—) 30 min, e (—) 45 min pH 2,5,  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ :  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , dose de rejeito:  $0,3 \text{ g L}^{-1}$  e tamanho de partícula  $<180 \mu\text{m}$ , concentração inicial de STZ =  $100 \mu\text{g L}^{-1}$   $\lambda$ : 284 nm.

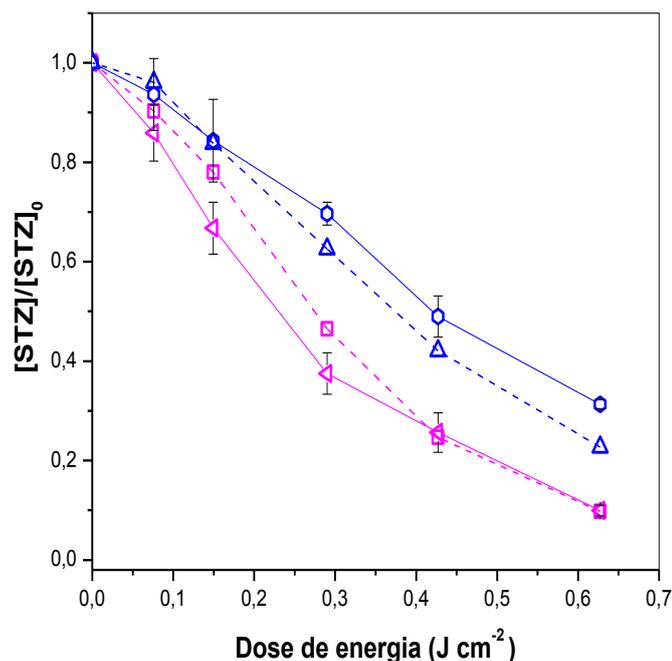
### 5.10. Experimentos de degradação de STZ sob radiação solar para o STZ

Para observar a influência do tamanho de partícula na degradação usando radiação solar, foram selecionadas as melhores condições experimentais estabelecidas de pH, concentração de peróxido de hidrogênio e dosagem de catalisador. A Tabela 9 mostra os tempos em que foram retiradas alíquotas para comparação do experimento solar com experimento sob radiação UV. Pode-se observar que sob radiação solar a mesma dose de energia é atingida em quase a metade do tempo que com irradiação UV.

**Tabela 10-** Tempo de irradiação em função da dose de energia para os experimentos sob irradiação solar e sob luz negra (UV).

Dose de Energia ( $\text{J cm}^{-2}$ )	Tempo de irradiação (min)		
	UV	Exp. 5/Solar ( $< 180 \mu\text{m}$ )	Exp. 8/Solar ( $\geq 180 \mu\text{m}$ )
0	0	0	0
0,759	5	3,5	2,5
1,494	10	5,2	4,1
2,901	20	10,1	9,5
4,269	30	13,6	12,3
6,273	45	21,3	19,6

De acordo com os resultados de degradação do STZ obtidos sob radiação UV e sob radiação solar, pode-se observar que para tamanhos de partícula menor  $< 180 \mu\text{m}$  (Exp. 5) obteve-se 75% de degradação tanto sob irradiação UV quanto solar e para tamanhos  $\geq 180 \mu\text{m}$  (Exp. 8) foi obtido 50% de degradação, resultados com porcentagens de degradação similares para as duas faixas de tamanho de partícula independentemente da fonte de irradiação. Vale lembrar que a radiação solar diminui o tempo do experimento e elimina os custos energéticos do processo (Figura 35).



**Figura 35-** Comparação da degradação do STZ por radiação UV e radiação solar. Condições experimentais: pH 2,5, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]: 1,0 mmol L<sup>-1</sup>, dosagem de rejeito: 0,3 g L<sup>-1</sup>; (—◀—) Exp. 5 UV (<180 μm); (—◻—) Exp. 5 Solar (<180 μm); (—○—) Exp. 8 UV (≥180 μm); (—▶—) Exp. 8 Solar (≥180 μm).

### 5.11. Degradação de STZ no escuro (Fenton heterogêneo)

A partir de resultados observados nos experimentos controles da degradação do STZ, foi observada uma diminuição da concentração do fármaco no escuro. Foram realizados experimentos nas duas faixas de tamanho de partícula e nas melhores condições experimentais obtidas: pH 2,5, dosagem de rejeito de 0,3 g L<sup>-1</sup> e [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]: 1,0 mmol L<sup>-1</sup>. Os resultados mostraram que no Exp. 5 (< 180 μm) 48% de degradação do fármaco foi obtido enquanto que no Exp. 8 (≥ 180 μm) foi obtido 37% em 30 min, mantendo-se as diferenças entre as duas faixas de tamanho de partícula do rejeito de minério de ferro, porém não corresponde a uma diferença significativa. Portanto pode-se concluir que a radiação favorece entre um 25- 30% a degradação do STZ (Figura 36-a).

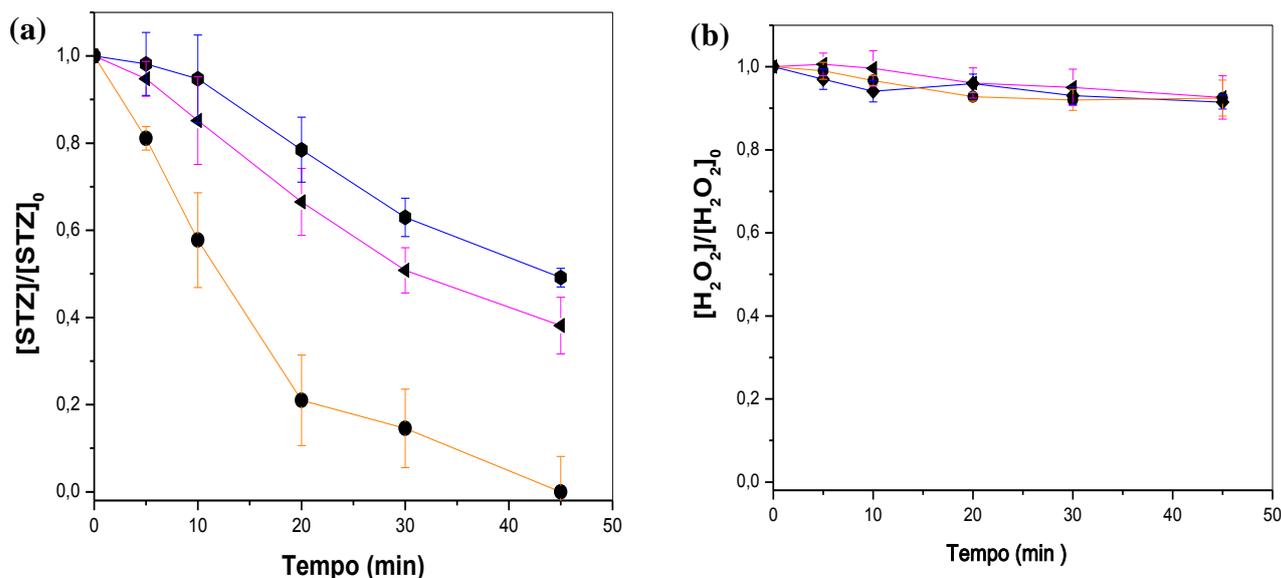
O rejeito de minério de ferro mostrou boas porcentagens de degradação mesmo em ausência de qualquer tipo de irradiação UV ou solar, sendo suficiente a adição do rejeito junto com o peróxido de hidrogênio para garantir a degradação do STZ, mostrando-se porcentagens entre 60 e 55% em 45 min de experimento (Figura 36). Segundo Amorim et al. (2009), foram

obtidos 90% de degradação do corante RR195(100 mg.L<sup>-1</sup>) em 45 min, usando-se o processo Fenton heterogêneo com condições experimentais: concentrações de peróxido de hidrogênio: 20 a 100 mg L<sup>-1</sup>, dosagem do resíduo 1 g L<sup>-1</sup> e pH: 3,0 e rejeito de pó proveniente do desempoeiramento da ala de corrida do alto forno (PAF). Comparando-se estes resultados no mesmo tempo de experimento foi atingida degradação 30% menor, porém usando dosagem de rejeito de minério até 3 vezes menor. Pode-se concluir que provavelmente um aumento na dosagem do rejeito ou um tempo maior de processo seria suficiente para garantir maiores porcentagens de degradação do STZ.

### **5.12. Comparação da degradação do STZ com as duas faixas de tamanho de partícula e o rejeito bruto no escuro e sob radiação UV**

Considerando que o tamanho de partícula foi uma variável que teve pouca influência na degradação do fármaco STZ (Figura 30-a), foram realizados experimentos de degradação para o STZ utilizando o rejeito de minério de ferro bruto (sem separar) para comparação com os resultados obtidos com as duas faixas de tamanho de partícula. Estes experimentos foram realizados nas melhores condições experimentais obtidas no planejamento de experimento [STZ]: 100 µg L<sup>-1</sup>, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] 1,0 mmol L<sup>-1</sup>, dosagem de rejeito de 0,3 g L<sup>-1</sup> e tempo de experimento de 45 minutos (Exp. 5).

Os melhores resultados de degradação de STZ no escuro mostram que a maior degradação foi obtida com o rejeito bruto 80% e enquanto que com o rejeito separado por faixas somente 50% foram obtidos sem diferença significativa entre as faixas em 30 min (Figura 36-a) e O consumo de peróxido de hidrogenio foi de 10% para todas as faixas de tamanho (Figura 36-b).



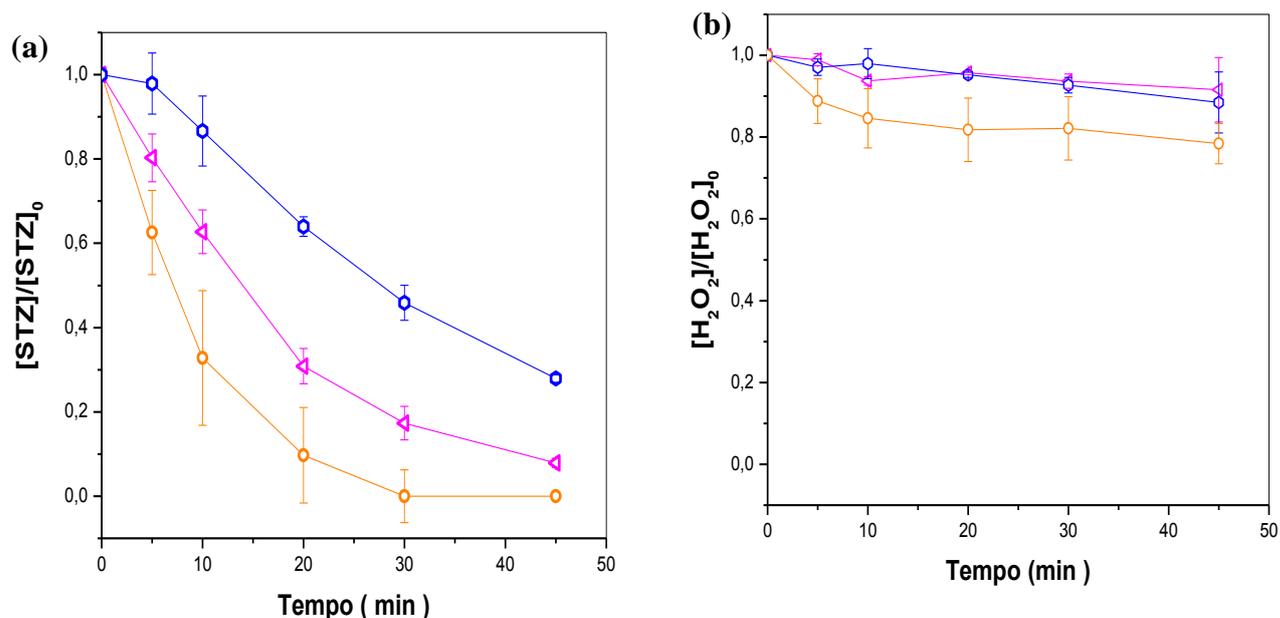
**Figura 36-a** Comparação do rejeito bruto (sem peneirar) e o rejeito classificado por tamanho no escuro na degradação do STZ –**b** Peróxido de hidrogênio residual

Condições experimentais: [STZ]:  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ , pH 2,5, dosagem de rejeito:  $0,3 \text{ g L}^{-1}$  e  $[H_2O_2]$   $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ .  
 (—▲—) Exp. 5 escuro ( $<180 \mu\text{m}$ ); (—●—) Exp. 8 escuro ( $\geq 180 \mu\text{m}$ ). (—●—) Rejeito Bruto.

Experimentos foram realizados nas mesmas condições sob radiação UV e na Figura 37-a mostra que o processo é favorecido em 15 a 20 % com radiação UV em relação ao experimento no escuro, mostrando também uma diferença, onde partículas  $< 180 \mu\text{m}$  apresentam uma maior porcentagem de degradação do fármaco (80%) quando comparado com as partículas  $\geq 180 \mu\text{m}$  que apresentaram degradação 20% menor. O rejeito bruto mostrou a maior eficiência no processo, tanto no escuro quanto irradiado com concentrações de STZ abaixo do LD em 30 min de experimento sob irradiação e 45 min no escuro.

O consumo de peróxido de hidrogênio foi de 10% a 20% quando o processo foi submetido à irradiação UV (Figura 37-b).

Pelos resultados mostrados nas Figuras 36 e 37 foi possível observar desvios significativos relacionadas com a não homogeneidade do rejeito de minério de ferro, tanto na composição como na área superficial, observadas na caracterização do rejeito de minério pelo MEV-FEG.



**Figura 37-a** Comparação do rejeito bruto (sem peneirar) e o rejeito classificado por tamanho com radiação UV na degradação do STZ –**b** Peróxido de hidrogênio residual.

Condições experimentais:  $[H_2O_2]$ :  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , dosagem de rejeito:  $0,3 \text{ g L}^{-1}$  e pH 2,5.

( $\blacktriangle$ ) Exp. 5 ( $<180 \mu m$ ); ( $\bullet$ ) Exp. 8 ( $\geq 180 \mu m$ ). ( $\circ$ ) Rejeito Bruto.

Para determinar a cinética de degradação do STZ, foi seguido o procedimento proposto por LIU et al. (2014), que mostra que os processos heterogêneos cuja degradação fotocatalítica ocorre na interface sólido-líquido são descritos pela equação de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (Eq. 13):

$$r = \frac{k * K * C_{fármaco}}{(1 + K * C_{fármaco})} \quad (13)$$

Onde  $k$  corresponde à constante cinética,  $K$  à constante de adsorção e  $C$  corresponde à concentração do fármaco.

Usando uma grande concentração de substrato ( $K C_{fármaco} \gg 1$ ), esta expressão indica que a expressão da velocidade pode ser de ordem zero com relação à concentração do reagente.

$$r = k \quad (14)$$

Por outro lado, para baixas concentrações ( $K C_{\text{fármaco}} \ll 1$ ), a reação pode ser de primeira ordem (DAVIS; DAVIS, 2003).

$$r = k * K * C_{\text{fármaco}} \quad (15)$$

Onde  $k*K$  pode ser descrita como  $K_{\text{aparente}}$  que é a constante de velocidade aparente:

$$r = -\frac{dC}{dt} = K_{\text{aparente}} * t \quad (16)$$

Integrando a Eq. 16 se obtém

$$\ln \frac{C_0}{C} = K_{\text{aparente}} * t \quad (17)$$

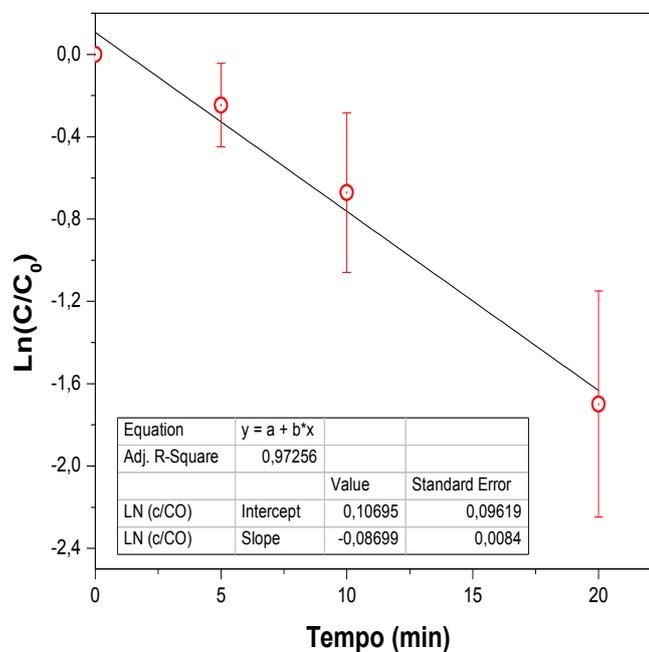
A validade da ordem da reação pode ser verificada pelo gráfico de  $\ln (C/C_0)$  em função do tempo, sendo a  $C_0$  a concentração inicial e  $C$  a concentração em cada tempo do experimento. Onde é possível observar a cinética de pseudo primeira ordem para o STZ que depende da concentração do reagente. A adsorção do fármaco no rejeito de minério de ferro bruto foi de menos de 3%, indicando que a diminuição observada na concentração do STZ aconteceu pelo processo foto-Fenton heterogêneo e não pela adsorção na superfície do catalisador (Figura 39).

O tempo de meia vida é determinado para a estimativa do tempo necessário para degradar a metade da concentração de contaminante na solução, tendo em conta que segue uma cinética de pseudo-primeira ordem dada pela equação 16, onde  $K_{\text{aparente}}$  é a constante cinética de reação (eq. 18).

$$t_{1/2} = \frac{0,6931}{K_{\text{aparente}}} \quad (18)$$

Foi feito um gráfico de  $\ln C/C_0$  em função do tempo para o STZ usando o rejeito bruto e sob irradiação UV nas melhores condições experimentais:  $[\text{STZ}]_0$ :  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ , pH 2,5;  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ :  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , obtendo uma  $K_{\text{aparente}}$   $0,0869 \pm 0,0084 \text{ min}^{-1}$  com um R de 0,9861 e um

tempo de meia vida de 7,98 min que segue uma cinética de pseudo primeira ordem (Figura 38).



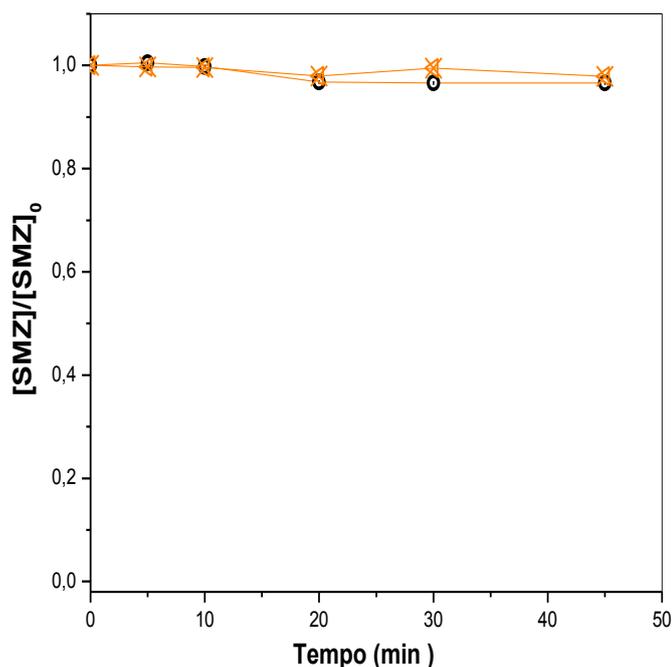
**Figura 38-** Cinética do STZ com irradiação UV

Condições experimentais: [STZ]:  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ , pH 2,5,  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ :  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , dosagem de rejeito  $0,3 \text{ g L}^{-1}$ , rejeito Bruto e  $\lambda$ : 284 V: 100 mL.

## 5.13. Degradação de SMZ

### 5.13.1. Experimentos controle SMZ

Apenas dois experimentos controles foram feitos para o farmaco SMZ, somente sob irradiação e no escuro com o catalisador sem peróxido de hidrógeno, usando o rejeito de minério de ferro bruto como catalisador na dosagem de  $0,3 \text{ g L}^{-1}$  (Figura 39). Pode-se observar que não há mudança da concentração do farmaco indicando não ocorrer fotólise de SMZ, nem adsorção no rejeito. Devido à semelhança estrutural de SMZ e SMZ, não foi necessária a realização de mais controles.



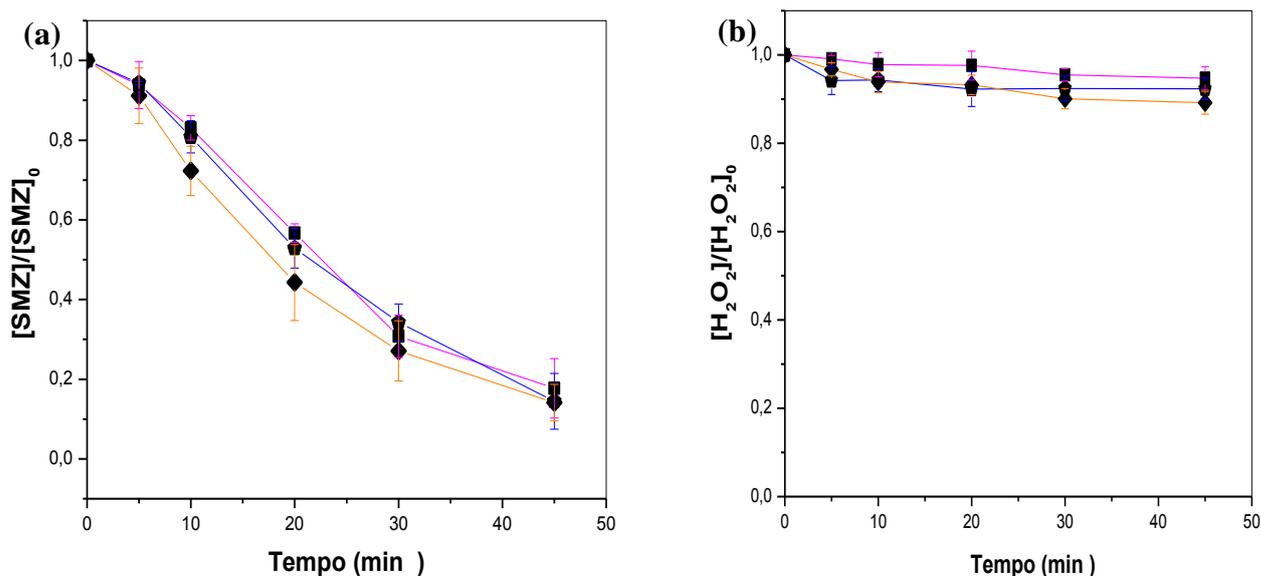
**Figura 39-** Experimentos controle para a SMZ condições iniciais [SMZ]:  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ , dosagem rejeito:  $0,3 \text{ g L}^{-1}$  pH 2,5 e rejeito bruto (●) UV; (✕) Rejeito+ escuro.

### 5.13.2. Efeito do tamanho de partícula na degradação de SMZ

Da mesma forma que avaliado para STZ, a influência do tamanho de partícula do rejeito de minério de ferro foi avaliada também para SMZ utilizando o rejeito de minério de ferro bruto (sem separar) e as duas faixas de tamanho de partícula. Estes experimentos foram realizados nas melhores condições experimentais obtidas no planejamento de experimento 2<sup>4</sup> para o STZ, com [SMZ]:  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ :  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , dosagem de rejeito de  $0,3 \text{ g L}^{-1}$  e tempo de experimento de 45 minutos (Figuras 40 e 41).

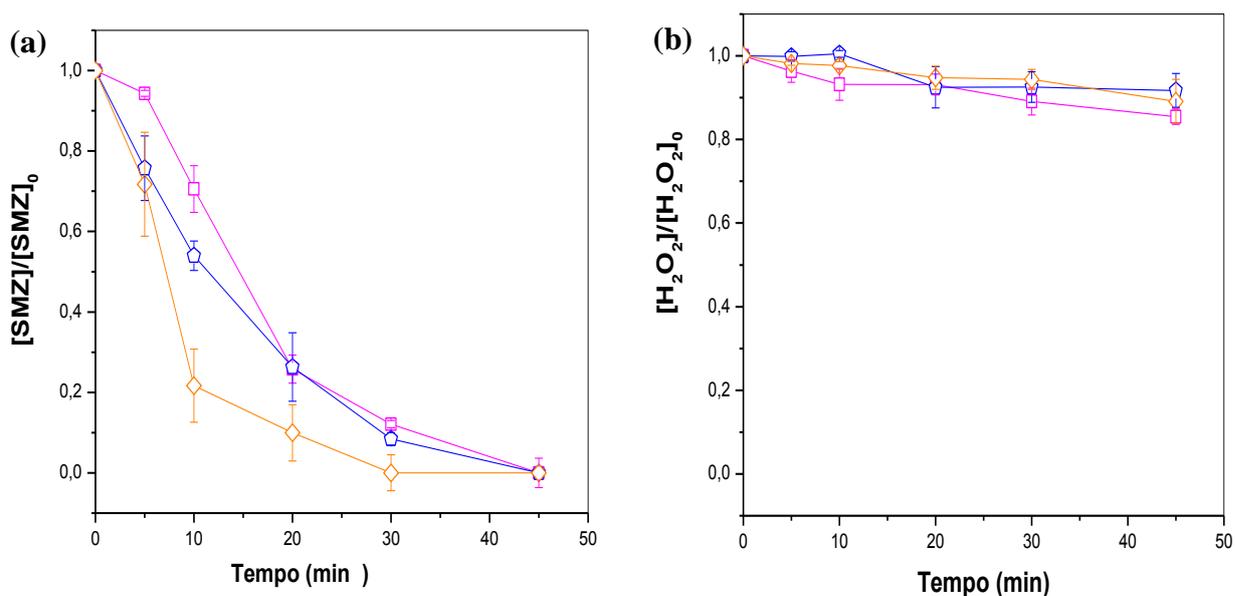
Os experimentos no escuro mostraram que não há diferença significativa na degradação de SMZ entre as faixas de tamanho e o rejeito bruto (Figura 40-a), por outro lado foi possível observar que para o fármaco STZ há diferença entre as faixas e o rejeito bruto (Figura 37-a), que possivelmente está relacionada com a estrutura e estabilidade da molécula de SMZ comparada com o STZ.

O consumo de peróxido de hidrogênio não apresenta diferenças significativas entre as faixas e o rejeito bruto, mostrando um consumo máximo de 10% (Figura 40-b).



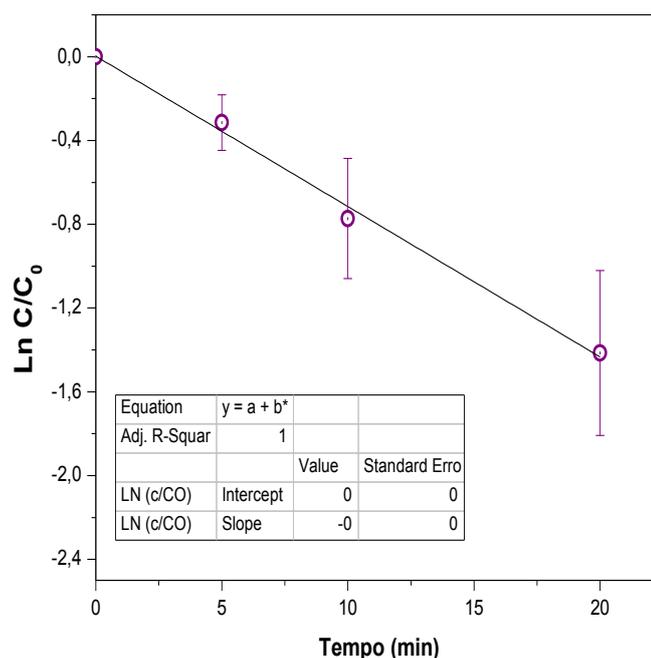
**Figura 40-a** Comparação do rejeito bruto (sem peneirar) e o rejeito classificado por tamanho no escuro na degradação do SMZ – **b** Peróxido de hidrogênio residual. Condições de  $[SMZ]$ :  $100 \mu g L^{-1}$ ,  $[H_2O_2]$ :  $1,0 mmol L^{-1}$ , dosagem de rejeito:  $0,3 g L^{-1}$  e pH 2,5 (—■—) Exp. 5 ( $<180 \mu m$ ); (—◆—) Exp. 8 ( $\geq 180 \mu m$ ). (—◆—) Rejeito Bruto.

No entanto para a degradação da SMZ sob irradiação UV (Figura 41-a) pode-se observar uma maior degradação com o rejeito bruto, porém entre as duas faixas só há diferença nos 10 min iniciais do experimento atingindo 90% de degradação após 30 min de experimento. O consumo máximo de peróxido de hidrogenio foi de 10% independentemente do tamanho de partícula (Figura 41-b).



**Figura 41-a** Comparação do rejeito bruto (sem peneirar) e o rejeito classificado por tamanho sob radiação UV na degradação de SMZ – **b** Peróxido de hidrogênio residual. Condições experimentais:  $[H_2O_2]$ :  $1,0 mmol L^{-1}$ , dosagem de rejeito:  $0,3 g L^{-1}$  e pH 2,5 (—■—) Exp. 5 ( $<180 \mu m$ ); (—◆—) Exp. 8 ( $\geq 180 \mu m$ ) e (—◆—) Rejeito Bruto.

Seguindo o modelo cinético de degradação de L-H para para a SMZ sob irradiação UV nas melhores condições de experimento, foi determinada a constante de velocidade aparente determinada a partir da Eq. (17) nas mesmas condições de experimento  $[SMZ]_0$ :  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ , pH 2,5;  $[H_2O_2]$ :  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , obtendo uma  $K_{\text{aparente}} 0,0718 \pm 0,0035 \text{ min}^{-1}$  com  $r = 0,996$  e um  $t_{1/2}$  de 9,65 min (Figura 42).

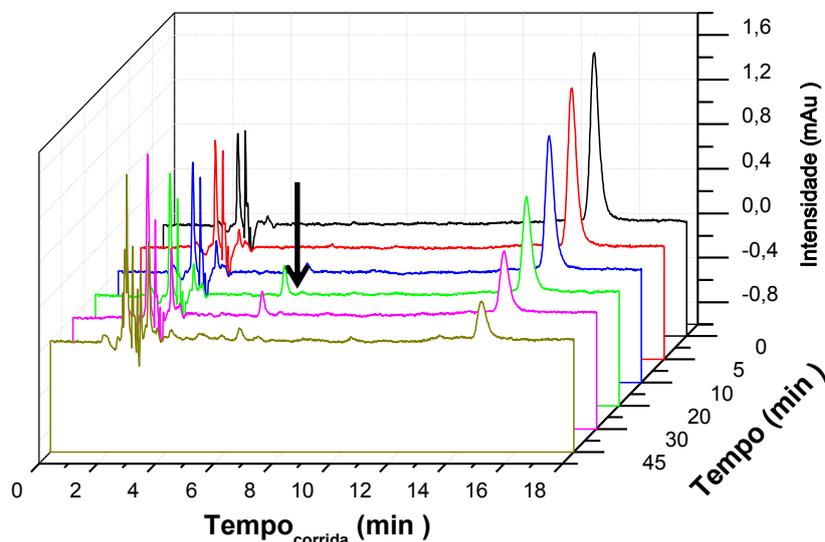


**Figura 42-** Cinética do SMZ com irradiação UV  
Condições experimentais:  $[SMZ]$ :  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ , pH 2,5,  $[H_2O_2]$ :  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , dosagem de rejeito  $0,3 \text{ g L}^{-1}$ , rejeito bruto e  $\lambda$ : 262 e V: 100 mL.

Pode-se observar que a  $K_{\text{aparente}}$  para os dois fármacos degradados nas mesmas condições foram relativamente próximas porém o STZ apresenta uma constante de velocidade aparente maior quando comparada com a SMZ, provavelmente devido à alta densidade eletrônica da molécula de SMZ que confere uma maior estabilidade.

Nos cromatogramas registrados durante a degradação de SMZ pelo processo foto-Fenton heterogêneo com o rejeito bruto, pode-se observar que a partir de 10 min de irradiação começa-se a observar os picos de produtos de degradação da SMZ com tempo de retenção de 6,5 min com áreas de pico com valores acima de 2000 detectados em comprimentos de onda de 262 nm, indicando que é um produto de maior polaridade, provavelmente resultante de

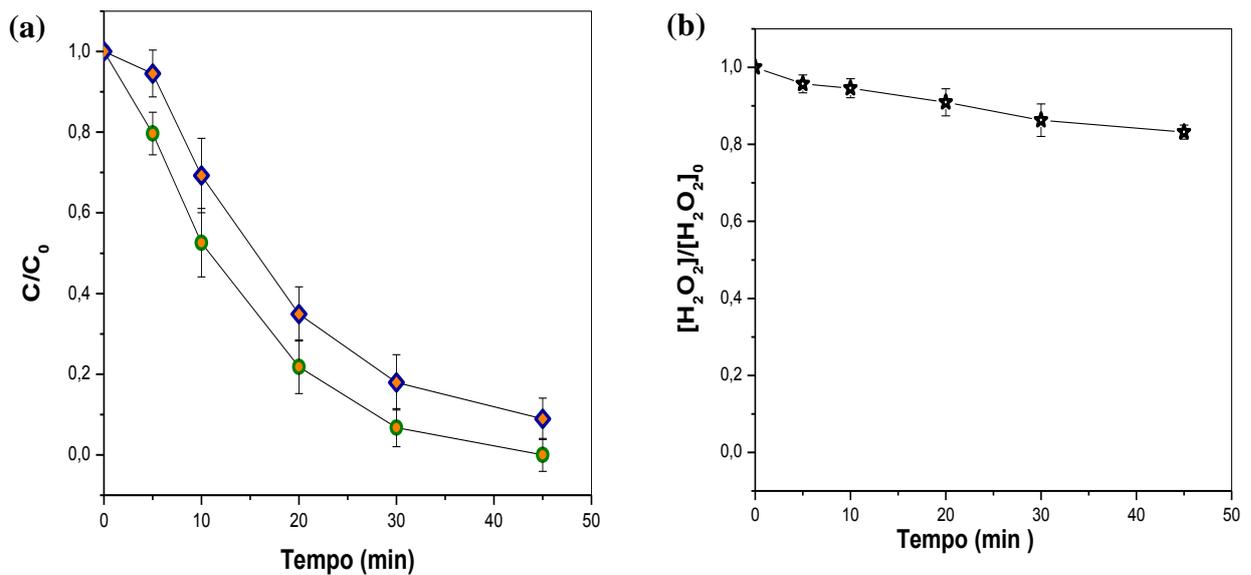
ataque de radical hidroxila. Pode-se observar também que após 30 min de irradiação o produto formado começa a ser degradado. (Figura 43).



**Figura 43-** Cromatogramas de degradação da SMZ em diferentes tempos sendo: (—) solução inicial de SMZ; (—) 5 min, (—) 10 min, (—) 20 min, (—) 30 min, e (—) 45 min de irradiação UV. Condições experimentais: [SMZ]:  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ , pH 2,5,  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ :  $1 \text{ mmol L}^{-1}$ , Rejeito bruto, dosagem de rejeito:  $0,3 \text{ g L}^{-1}$ , V: 100 mL.

#### 5.14. Degradação Simultânea de STZ e SMZ

Foram realizados experimentos de degradação simultânea dos dois fármacos de estudo, nas melhores condições experimentais obtidas ao longo do trabalho. Para observar o comportamento (individual) dos fármacos ao longo do processo de degradação simultânea (Figura 44-a). Os resultados da degradação simultânea dos fármacos mostram comportamento semelhante, com uma maior porcentagem de degradação de STZ em 30 min quando comparado com a SMZ. Foi observado um consumo de 20% de peróxido de hidrôgeno, dentro do esperado considerando que a concentração total dos fármacos é o dobro (Figura 44-b).

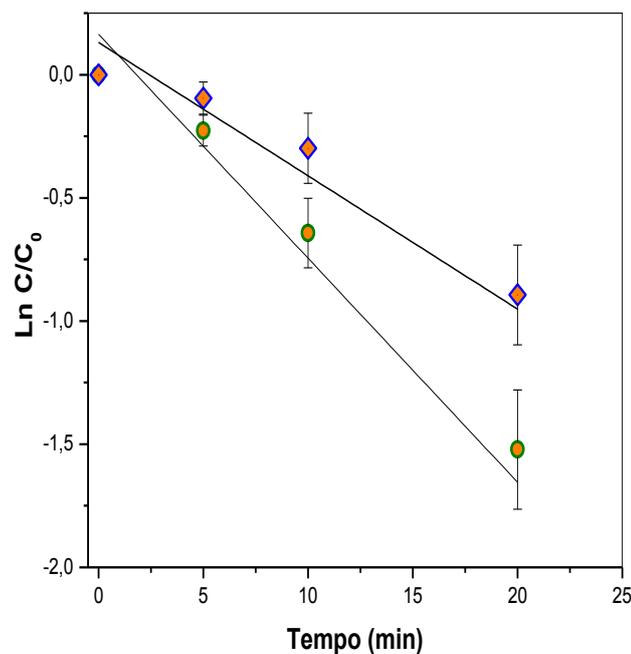


**Figura 44-a** Degradação simultânea dos fármacos (—◆—) SMZ (—●—) STZ.

STZ e SMZ –b Consumo de peróxido de hidrogênio

Condições experimentais: [STZ]: [SMZ]:  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ , pH 2,5,  $[H_2O_2]$ :  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , dosagem de rejeito  $0,3 \text{ g L}^{-1}$ , Rejeito Bruto e  $\lambda$ : 284 e 262 nm, V: 100 mL –b Consumo de peróxido de hidrogênio

Na degradação dos dois fármacos quando presentes simultaneamente na solução, observou-se que o STZ é degradado com maior velocidade do que a SMZ tanto no escuro quanto sob radiação UV e tanto simultaneamente quanto isoladamente (Figura 45, Tabela 11).



**Figura 45-Avaliação cinética das degradações de STZ e SMZ**

Condições experimentais: [STZ]: [SMZ]:  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ , pH 2,5,  $[H_2O_2]$ :  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , dosagem de rejeito  $0,3 \text{ g L}^{-1}$ , rejeito Bruto e  $\lambda$ : 284 e 262 nm, V: 100 mL (◆) SMZ (●) STZ

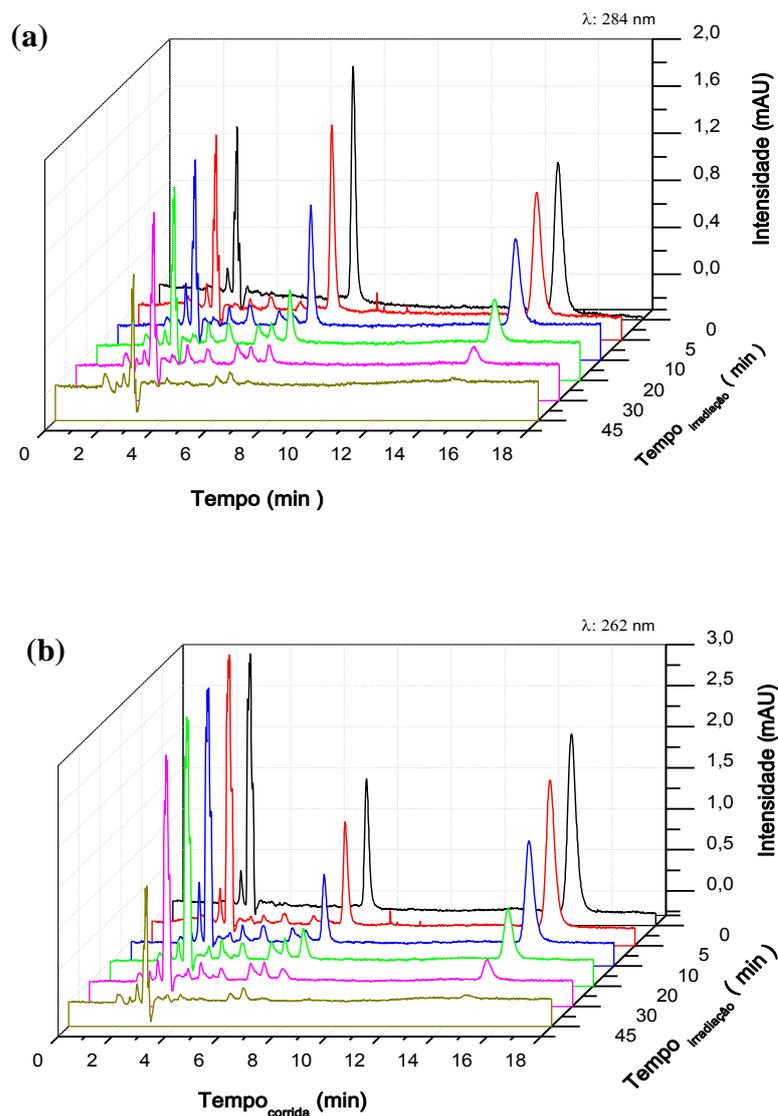
**Tabela 11-** Constantes cinéticas para a degradação simultânea com irradiação UV

<b>Fármaco</b>	<b>K<sub>aparente</sub> (min<sup>-1</sup>)</b>	<b>R</b>	<b>t<sub>1/2</sub> (min)</b>
<b>STZ</b>	0,0780 ± 0,0065	0,9898	8,9
<b>SMZ</b>	0,0461 ± 0,0066	0,9703	15,0

No entanto, foi observado que a SMZ apresentou uma velocidade muito mais lenta de degradação quando na presença de STZ. No caso do STZ houve uma variação muito pequena do seu  $K_{aparente}$  tanto isoladamente quanto em simultâneo, passando de 0,0869 para 0,0780. No caso da SMZ passou de 0,0718 para 0,0461 respectivamente. Estes resultados mostram uma diminuição de quase 50% da  $K_{aparente}$  quando comparados os resultados isolados vs simultâneo para a SMZ, indicando que um ataque preferencial do radical hidroxila ao STZ devido à baixa estabilidade da molécula, já que apresenta uma maior densidade eletrônica no anel

Uma possível explicação para este comportamento pode estar relacionada ao tautomerismo amida-imida do STZ que confere uma menor estabilidade (FORNAZARI, 2015). Outros autores também estão de acordo com estes resultados (NOA et al., 2002); PAPAPANAGIOTOU et al., 2005; WU et al., 2007), porém observados em leite.

Cromatogramas da degradação simultânea dos fármacos STZ e SMZ detectados e quantificados nos comprimentos de onda característicos para cada fármaco, nas melhores condições experimentais obtidas do planejamento e usando o rejeito bruto como catalisador (Figura 46a –b).



**Figura 46-** Cromatogramas de degradação simultânea dos fármacos STZ e SMZ com irradiação UV. Condições experimentais: [STZ]: [SMZ]:  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ , pH 2,5,  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ :  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , dosagem de rejeito  $0,3 \text{ g L}^{-1}$ , rejeito Bruto **a-** ( $\lambda$ : 284 nm) e **-b** ( $\lambda$ : 262 nm).

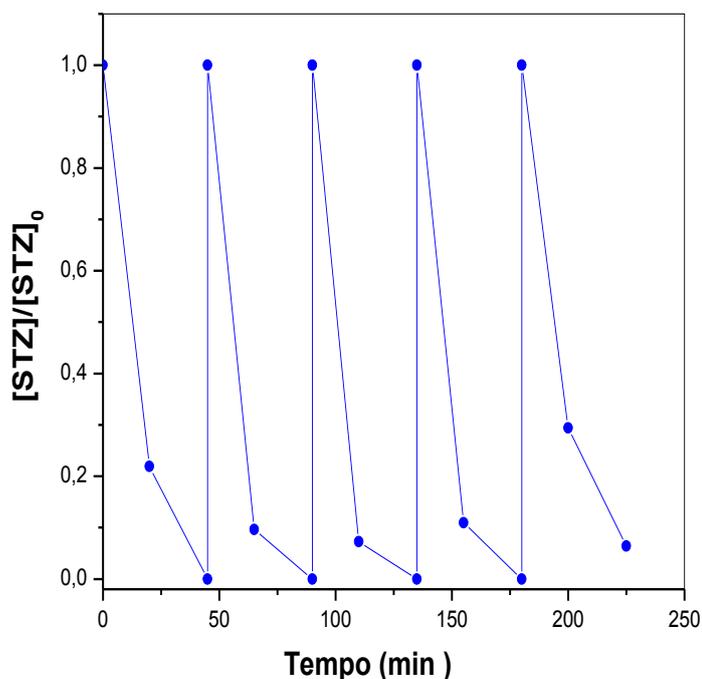
(—) solução inicial, (—) 5 min, (—) 10 min, (—) 20 min, (—) 30 min, e (—) 45 min de irradiação UV.

Como mostrado na Tabela 7 os tempos de retenção para o primeiro pico de 7,4 min corresponde ao pico de STZ e o segundo com tempo de retenção de 15,1 min a SMZ. Pode-se observar que passados só 5 minutos de radiação começam a aparecer picos de produtos de degradação nos tempos de retenção entre 3 e 7 min com áreas acima de 2000 (mAU) (Figura 46).

### 5.15. Reuso do rejeito de minério de ferro

Com o objetivo de avaliar a atividade catalítica do rejeito após vários ciclos, foram realizados cinco experimentos de degradação de STZ (5 ciclos de 45 min, total de 225 min) de forma contínua, com as melhores condições experimentais obtidas ao longo de todos os experimentos.

Foi observado nos estudos de reciclo que  $0,3 \text{ g L}^{-1}$  de rejeito de minério de ferro foram suficientes para a degradação do fármaco STZ a níveis abaixo do limite de detecção para os 4 primeiros ciclos. No quinto ciclo 94% de degradação do STZ foi atingido após 225 minutos de experimento (5 ciclos de 45 min) e sem a necessidade de adição de mais peróxido de hidrogênio (Figura 47).



**Figura 47-** Degradação de STZ com rejeito de minério de ferro reutilizado (5 ciclos)  
Condições experimentais: [STZ]:  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ , pH 2,5,  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ :  $1 \text{ mmol L}^{-1}$ , Rejeito bruto, V: 100 mL e dosagem do rejeito:  $0,3 \text{ g L}^{-1}$ .

Os experimentos de reuso mostraram que o rejeito de minério de ferro foi ativo por cinco ciclos de reação, sem perda de atividade a cada ciclo, com boa eficiência na degradação do fármaco STZ, o que viabiliza o uso destes tipo de materiais para serem usados como catalisador no processo foto-Fenton heterogêneo.

## 6. CONCLUSÕES

A caracterização do rejeito tanto nas duas faixas de tamanho como no rejeito bruto, não mostrou diferenças específicas significativas na composição mediante análise de DRX, MEV-FEG e XPS e BET, indicando que o rejeito de minério apresenta na sua composição alto conteúdo de ferro tanto na superfície quanto no volume (22 a 25%), na forma de hematita, goethita entre outros óxidos de ferro, sílica (15%),  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ , entre outros.

O planejamento de experimentos aplicado demonstrou ser uma ferramenta estatística importante no desenvolvimento do processo foto-Fenton heterogêneo, já que, possibilitou a determinação dos principais efeitos e seus níveis, conseguindo as melhores porcentagens de degradação do processo em pH 2,5, concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e dosagem do rejeito  $0,3 \text{ g L}^{-1}$  e o rejeito bruto (sem separar).

Foram obtidas porcentagens de degradação dos contaminantes STZ e SMZ acima de 90% em tempos de experimento relativamente curtos, de 45 min quando foi submetido à irradiação UV e porcentagens entre 60-70% no escuro, com consumo de peróxido de hidrogênio de no máximo 10%. A não lixiviação de ferro para a solução por parte do rejeito de minério indica que o processo está ocorrendo em fase heterogênea e garante também uma boa estabilidade do material. Também foi possível obter ótimos resultados reutilizando o catalisador até 5 ciclos, atingindo concentrações abaixo do limite de detecção.

Foi possível degradar simultaneamente os fármacos STZ e SMZ nas melhores condições do experimento, mostrando a efetividade catalítica do rejeito com uma degradação acima de 94% (concentração residual <LD) para o STZ e acima de 85% para a SMZ, mostrando que o STZ é degradado com maior velocidade do que SMZ, possivelmente devido à tautomeria amida-imida do STZ que confere menor estabilidade do que o grupo amino-imina da SMZ.

É importante mencionar que ao ser considerado um rejeito industrial, e ser encontrado em grandes quantidades (milhares de toneladas) em depósitos de mineradora, seu uso agrega um valor econômico e propõe uma contribuição ambiental, mostrando-se como um material de reuso, com propriedades catalíticas para o tratamento de diversas matrizes ambientais.

De acordo com os resultados observados no desenvolvimento do presente projeto, o rejeito de minério empregado como catalisador no processo foto-Fenton heterogêneo demonstrou ser uma alternativa promissora na degradação de fármacos. Dentro das vantagens associadas ao

seu uso, está sua versatilidade, pois promove altas porcentagens de degradação, usando baixas concentrações do rejeito em diversas condições experimentais (no escuro, com irradiação UV e solar), diminuindo o custo operacional energético e tempo do processo.

## 7. PERSPECTIVAS DO TRABALHO

- ✧ Realizar análise de fluorescência de raios-X para as faixas de tamanho de partícula, com a finalidade de observar alguma diferença na composição entre elas.
- ✧ Realizar caracterização do rejeito de minério de ferro pelo DRX, XPS e XRF após o processo foto-Fenton heterogêneo.
- ✧ Analisar os produtos de degradação gerados no processo.
- ✧ Testar o rejeito de minério de ferro como catalisador em amostras mais complexas, no caso de efluentes indústrias ou hospitalários.
- ✧ Testar o rejeito de minério de ferro em outro tipo de poluentes como hormônios, pesticidas, corantes para avaliar sua atividade catalítica.

## REFERÊNCIAS

- AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. de F. P. M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 14, n. 4, p. 543-550, 2009.
- ANAISSI, F. J.; CARLO, J.; TOSHIO, S. Caracterização e propriedades do material coloidal nanoestruturado  $\beta$ -FeOOH/bentonita. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2006-2010, 2010.
- ARAUJO, F. V. da F. **Estudo do processo Fenton heterogêneo utilizando hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) como catalisador na decoloração de soluções de corante reativo**. 2008. 183 f. Tese (Doutorado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- ARAUJO, K. S. de.; MALPAS, G. R. P.; URIAS, P. M.; CUNHA, P. C. R. de. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais e efluentes industriais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GESTÃO AMBIENTAL, 5, 2014, Belo Horizonte. **Anais...** . Bauru: IBEAS, 2014. Disponível em: <<http://www.ibeas.org.br/congresso/Trabalhos2014/II-033.pdf>>. Acesso em: 10 jul. 2015.
- BALDRIAN, P.; MERHAUTOVÁ, V.; GABRIEL, J.; NERUD, F.; STOPKA, P.; HRUBY, M.; BENEŠ, M. J. Decolorization of synthetic dyes by hydrogen peroxide with heterogeneous catalysis by mixed iron oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 66, p. 258-264, 2006.
- BATISTA, A. P. **Degradação de antibióticos sulfonamidas por processo foto-Fenton: identificação dos intermediários**. 2012. 86 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2012.
- BOXALL, B. A.; FOGG, L. A.; KAY, P.; BLACKWELL, P. A.; PEMBERTON, E. J.; CROXFORD, A. Prioritisation of veterinary medicines in the UK environment. **Toxicology Letters**, v. 142, n. 3, p. 207-218, 2003.
- BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry. **Chemical Reviews**, v. 109, p. 6570-6631, 2009.
- BRITO, A. Minério em alta faz Vale investir e recuperar toneladas de rejeito. **Folha de São Paulo**, 23 ago. 2011. Mercado. Disponível em: <<http://www1.folha.uol.com.br/fsp/mercado/me2308201130.htm>>. Acesso em: 01 abr. 2014.
- CALLEJA, J. Escorias y cementos siderúrgicos. **Materiales de Construcción**, n. 186, p. 11-36, 1982.
- CARRISSO, R. C. C.; CORREIA, J. C. G. Classificação e peneiramento. In: LUZ, A. B. da; SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M. de. (Ed). **Tratamiento de minerios**. 4. ed. rev. e amp. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004. Cap. 5, p. 197-238.

- CASTELBLANCO, M. N. **Dissolução redutiva de óxidos de ferro férrico por *Acidithiobacillus ferrooxidans* para a recuperação de metais de interesse econômico.** 2016. 121 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2016.
- CASTRO-RIOJA, J. del C. **Uso do resíduo siderúrgico na adsorção e peroxidação catalítica de surfactante aniônico.** 2009. 91 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.
- CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses.** 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH, c2003. 664 p.
- DAVIS, M. E.; DAVIS, R. J. Heterogeneous catalysis. In: \_\_\_\_\_. **Fundamentals of chemical reaction engineering.** Boston: McGraw-Hill, 2003. Chap. 5, p. 133-183.
- FORNAZARI, A. L. de T. **Degradação de fármacos em água pelo acoplamento dos processos ferro zero e Fenton.** 2015. 113 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.
- FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. **Banco de declarações ambientais.** Belo Horizonte. Disponível em: <<http://www.feam.br/declaracoes-ambientais/>>. Acesso em: 23 nov. 2015.
- GAO, Y.; GUO, Y.; ZHANG, H. Iron modified bentonite: enhanced adsorption performance for organic pollutant and its regeneration by heterogeneous visible light photo-Fenton process at circumneutral pH. **Journal of Hazardous Materials**, v. 302, p. 105-113, 2016.
- GARCIA-MONTAÑO, J.; TORRADES, F.; PEREZ-ESTRADA, L. A.; OLLER, I.; MALATO, S.; MALDONADO, M. I.; PERAL, J. Degradation pathways of the commercial reactive Azo dye Procion Red H-E7B under solar-assisted photo-Fenton reaction. **Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 17, p. 6663-6670, 2008.
- 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. **Applied Clay Science**, v. 47, n. 3/4, p. 182-192, 2010.
- GIL, M. J.; SOTO, A. M.; USMA, J. I.; Gutiérrez, O. D. Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos: revisión. **Producción + Limpia**, v. 7, n. 2, p. 52-73, 2012.
- GLAZE, W. H.; KANG, J. W.; CHAPIN, D. H. The chemistry of water treatment process involving ozone, hydrogen peroxide, and ultraviolet radiation. **Ozone Science & Engineering**, v. 9, n. 2, p. 335-352, 1987.
- GOMES, M. A. **Caracterização do rejeito de minério de ferro da mina de córrego do feijão.** 2009. 84 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) - Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2009.
- GONÇALVES, A. C. **Tratamento de efluentes contendo cianeto livre através do sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV.** 2004. 206 f. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais e Metalurgia) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity**. 2nd ed. London: Academic Press, c1982.

GUIMARÃES, I. D. R. **Utilização de óxidos de ferro naturais e sintéticos para a oxidação de compostos orgânicos**. 2007. 100 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

GUO, S.; ZHANG, G.; WANG, J. Photo-Fenton degradation of Rhodamine B using Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kaolin as heterogeneous catalyst: characterization, process optimization and mechanism. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 433, p. 1-8, 2014.

GUO, S.; ZHANG, G.; YU, J. C. Enhanced photo-Fenton degradation of Rhodamine B using graphene oxide – amorphous FePO<sub>4</sub> as effective and stable heterogeneous catalyst. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 448, p. 460-466, 2015.

HALLBERG, K. B.; GRAIL, B. M.; PLESSIS, C. A. du; JOHNSON, D. B. Reductive dissolution of ferric iron minerals: a new approach for bio-processing nickel laterites. **Minerals Engineering**, v. 24, n. 7, p. 620-624, 2011.

HANNA, K.; KONE, T.; MEDJAHDI, G. Synthesis of the mixed oxides of iron and quartz and their catalytic activities for the Fenton-like oxidation. **Catalysis Communications**, v. 9, p. 955-959, 2007.

HARTIG, C.; STORM, T.; JEKEL, M. Detection and identification of sulphonamide drugs in municipal wastewater by liquid chromatography coupled with electrospray ionisation tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography**, v. 854, n. 1, p. 163-173, 1999.

HE, H.; ZHONG, Y.; LIANG, X.; TAN, W.; ZHU, J.; WANG, Y. C. Natural magnetite: an efficient catalyst for the degradation of organic contaminant. **Scientific Reports**, v. 5, 2015. doi:10.138/srep/10139.

HOFMANN, J.; FREIER, U.; WECKS, M.; HOHMANN, S. Degradation of diclofenac in water by heterogeneous catalytic oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 70, n. 1/4, p. 447-451, 2007.

HUANG, Y. H.; WEI, H. C.; CHEN, H. T. Heterogeneous photo-catalysis system for the degradation of azo dye Reactive Black 5 (RB5). **Water Science and Technology**, v. 65, p. 221-226, 2012.

HUANG, Z.; YE, Y.; ZHU, S.; YAO, Y.; LU, W.; CHEN, W. Enhanced catalytic decoloration of Rhodamine B based on 4-aminopyridine iron coupled with cellulose fibers. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 90, p. 1144-1151, 2015.

JAAFAR, A.; BOUSSAOUD, A. Disappearance of Basic Yellow 28 from aqueous solution by Fenton's reagent. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 5, n. S2, p. 2426-2431, 2014.

KAUR, M.; VERMA, A.; RAJPUT, H. Potential use of foundry sands as heterogeneous catalyst in solar photo-Fenton degradation of herbicide isoproturon. **International Journal of Environmental Research**, v. 9, n. 1, p. 85-92, 2015.

- KOLPIN, D.; MEYER, M.; THURMAN, E. M.; ZAUGG, S.; MICHAEL, E. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance. **Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 6, p. 1202-1211, 2002.
- KÜMMERER, K. Antibiotics in the aquatic environment- a review - part I. **Chemosphere**, v. 75, n. 4, p. 417-434, 2009a.
- KÜMMERER, K. Antibiotics in the aquatic environment- a review - part. II. **Chemosphere**, v. 75, n. 4, p. 435-441, 2009b.
- KWAN, W. P.; VOELKER, B. M. Decomposition of hydrogen peroxide and organic compounds in the presence of dissolved iron and ferrihydrite. **Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 7, p. 1467-1476, 2002.
- LAN, H.; WANG, A.; LIU, R.; LIU, H.; QU, J. Heterogeneous photo-Fenton degradation of acid red B over Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported on activated carbon fiber. **Journal of Hazardous Materials**, v. 285, p. 167-172, 2015.
- LEAL, L. Veias ainda abertas. **Revista Poli: Saúde, Educação e Trabalho**, n. 38. p. 4-14, 2015. Disponível em: <[http://www.epsvj.fiocruz.br/sites/default/files/revista\\_poli\\_-\\_38.pdf](http://www.epsvj.fiocruz.br/sites/default/files/revista_poli_-_38.pdf)>. Acesso em: 09 mar. 2015.
- LI, W.; WANG, Y.; IRINI, A. Effect of pH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage on catechol oxidation in nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyzing UV-Fenton and identification of reactive oxygen species. **Chemical Engineering Journal**, v. 244, p. 1-8, 2014.
- LIANG, H.; ZHOU, S.; CHEN, Y.; ZHOU, F.; YAN, C. Diatomite coated with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as an efficient heterogeneous catalyst for degradation of organic pollutant. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.7, n. 24, p. 105-112, 2014.
- LIMA FILHO, O. F. de. Uso de escórias de siderurgia na agricultura. **Campo Grande News**, 29 abril 2011. Disponível em: <<http://www.campograndenews.com.br/artigos/uso-de-escorias-de-siderurgia-na-agricultura>>. Acesso em: 27 jul. 2016.
- LINS, F. A. F.; ADAMIAN, R. **Minerais coloidais, teoria DLVO estendida e forças estruturais**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2000. 33 p. (Serie tecnologica mineral, 78).
- LIU, R.; CHEN, S.; HUNG, M.; HSU, C.; LAI, J. Fe ( III ) supported on resin as effective catalyst for the heterogeneous oxidation of phenol in aqueous solution. **Chemosphere**, v. 59, p. 117-125, 2005.
- LIU, B.; ZHAO, X.; TERASHIMA, C.; FUJISHIMA, A.; NAKATA, K. Thermodynamic and kinetic analysis of heterogeneous photocatalysis for semiconductor systems. **Physical Chemistry Chemistry Physics**, v. 16, n. 16, p. 8751-8760, 2014.
- LU, M. C.; CHEN, J. N.; HUANG, H. H. Role of goethite dissolution in the oxidation of 2-chlorophenol with hydrogen peroxide. **Chemosphere**, v. 46, n. 1, p. 131-136, 2002.
- LURASCU, B.; SIMINICEANU, I.; VIONE, D.; VICENTE, M. A.; GIL, A. Phenol degradation in water through a heterogeneous photo-Fenton process catalyzed by Fe-treated laponite. **Water Research**, v. 43, n. 5, p. 1313-1322, 2009.

- LUZ, A. B. da.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. **Tratamento de minérios**. 5. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. 21 p. Disponível em: <livroaberto.ibict.br/bitstream/1/949/12/Tratamento%20de%20Minérios.pdf> Acesso em: 20 fev. 2015.
- LV, H.; ZHAO, H.; CAO, T.; QIAN, L.; WANG, Y.; ZHAO, G. Efficient degradation of high concentration azo-dye wastewater by heterogeneous Fenton process with iron-based metal-organic framework. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 400, p. 81-89, 2015.
- MAGALHÃES, F. **Síntese e caracterização de óxidos de ferro e compósitos para aplicações no tratamento redox de efluentes aquosos**. 2008. 215 f. Tese (Doutorado em Ciências-Química) - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.
- MAHMOUD, W. M. M.; KHALEEL, N. D. H.; HADAD, G. M.; ABDEL-SALAM, R. A.; HAIB, A.; KÜMMERER, K. Simultaneous determination of 11 sulphonamides by HPLC-UV and application for fast screening of their anaerobic elimination and biodegradation in a simple test. **Clean: Soil, Air, Water**, v. 41, n. 9, p. 907-916, 2013.
- MARQUES JUNIOR, J. (Coord.). **Óxidos de ferro: indicadores ambientais**. Jaboticabal: Unesp/FCAV. 79 slides. Disponível em: <<http://slideplayer.com.br/slide/1598336/>>. Acesso em: 11 ago. 2016.
- MARTÍNEZ, F.; CALLEJA, G.; MELERO, J. A.; MOLINA, R. Heterogeneous photo-Fenton degradation of phenolic aqueous solutions over iron-containing SBA-15 catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 60, p. 181-190, 2005.
- MARTINS, A. L. S.; YOKOYAMA, L.; FONSECA, F. V.; ALBUQUERQUE, R. C. Estudo do resíduo gerado no deslameamento do minério de ferro. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 20., 2014, Florianópolis. **Anais...** São Paulo: Blucher Chemical Engineering Proceedings, 2015. v. 1, p. 6948-6955.
- MATTA, R.; HANNA, K.; CHIRON, S. Fenton-like oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene. **Science of the Total Environment**, v. 385, p. 242-251, 2007.
- MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, R. I.; NOGUEIRA, P. F. R. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.
- MOHRING, S. A. I.; STRZYSCH, I.; FERNANDES, M. R.; KIFFMEYER, T. K.; TUERK, J.; HAMSCHER, G. Degradation and elimination of various sulfonamides during anaerobic fermentation: a promising step on the way to sustainable pharmacy? **Environmental Science and Technology**, v. 43, n. 7, p. 2569-2574, 2009.
- NASCIMENTO, U. **Preparação, caracterização e testes catalíticos de um fotocatalisador magnético (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>) na degradação de um poluente-modelo: Acid Blue 9**, 2013. 118 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.
- NIDHEESH, P. V. Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: a review. **RSC Advances**, v. 5, n. 51, p. 40552-40577, 2015.

- NOA, M.; PEREZ, N.; GUTIERREZ, R.; ESCOBAR, I.; DIAZ, G.; VEGA, S.; PRADO, G.; URBAN, G. Stability of sulfonamides, nitrofurans, and chloramphenicol residues in preserved raw milk samples measured by liquid chromatography. **Journal of AOAC International**, v. 85, n. 6, p. 1415-1419, 2002.
- NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. D.; VILLA, R. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.
- NOORJAHAN, M.; KUMARI, V. D.; SUBRAHMANYAM, M.; PANDA, L. Immobilized Fe(III)-HY: an efficient and stable photo-Fenton catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 57, p. 291-298, 2005.
- OLIVEIRA, L. C. A. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 123-130, 2013.
- OU, D.; CHEN, B.; BAI, R.; SONG, P.; LIN, H. Contamination of sulfonamide antibiotics and sulfamethazine-resistant bacteria in the downstream and estuarine areas of Jiulong River in southeast China. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 16, p. 12104-12113, 2015.
- PAPAPANAGIOTOU, E. P.; FLETOURIS, D. J.; PSOMAS, E. I. Effect of various heat treatments and cold storage on sulphamethazine residues stability in incurred piglet muscle and cow milk samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 529, n. 1/2, p. 305-309, 2005.
- PÉREZ, S.; BARCELÓ, D. Application of advanced MS techniques to analysis and photocatalytic transformations of sulphonamides on titanium dioxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 53, n. 1, p. 63-69, 2004.
- PRONK, J. T.; DEBRUYN, J. C.; BOS, P.; KUENEN, J. G. Anaerobic growth of *Thiobacillus ferrooxidans*. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 58, n. 7, p. 2227-2230, July 1992.
- RAMIREZ, J. H.; COSTA, C. A.; MADEIRA, L. M.; MATA, G.; VICENTE, M. A.; ROJAS-CERVANTES, M. L.; LOPEZ-PEINADO, A. J.; MARTÍN-ARANDA, R. M. Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 71, n. 1/2, p. 44-56, 2007a.
- RAMIREZ, J. H.; MALDONADO-HÓDAR, F. J.; PÉREZ-CADENAS, A. F.; MORENO-CASTILLA, C.; COSTA, C. A.; MADEIRA, L.M. Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 75, p. 312-323, 2007b.
- RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.
- RODRÍGUEZ, J. J.; CASAS, A. F.; MOHEDANO, J. A.; ZAZO, G. P.; BLASCO, S. Aplicación del proceso Fenton a la depuración de efluentes industriales y contaminantes emergentes. In: CONSOLIDER TRAGUA. **Tecnología de tratamiento de água para su reutilización**. [S.l.], 2010. p. 5-20.

SANDELL, E. B. **Colorimetric determination of trace of metals**. 3rd ed. New York: Interscience, 1959. 673 p.

ŞANLI, S.; ALTUN, Y.; ŞANLI, N.; ALSANCAK, G.; BELTRAN, J. L. Solvent effects on pKa values of some substituted sulfonamides in acetonitrile-water binary mixtures by the UV-spectroscopy method. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 54, n. 11, p. 3014-3020, 2009.

SCHEWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. **Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization**. Weinheim: Wiley-VCH, c1991. 137 p.

SILVA, A. C. M. A. da; SILVA, A. L. M. A. da. Cerâmica popular: Rio Real - tradição técnica e arte em argila. **Cerâmica**, v. 60, n. 353, p. 34-40, 2014.

SILVA, A. H. M. da; SILVA, J. A. da C.; BATISTA, M. da S. Processo Fenton heterogêneo usando resíduos siderúrgicos para degradação de Azul de Metileno. **Revista Tecnológica**, v. 25, n. 1, p. 57-65, 2016.

SÚMARIO MINERAL. Brasília, DF: DNPM, v. 35, 2015. 146 p.

TABET, D.; SAIDI, M.; HOUARI, M.; PICHAT, P.; KHALAF, H. Fe-pillared clay as a Fenton-type heterogeneous catalyst for cinnamic acid degradation. **Journal of Environmental Management**, v. 80, n. 4, p. 342-346, 2006.

TEIXEIRA, C. P. D. A. B.; JARDIM, W. D. F. **Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos**. Campinas: UNICAMP/IQ/LQA, 2004. (Caderno temático, v. 3). Disponível em: <<http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>>. Acesso em: 1 Agos. 2015.

TRABAL, E. Estabilidad y descomposición de las disoluciones de peróxido de hidrógeno. **Boletín del Instituto de Investigación: Textil y de Cooperación Industrial**, n. 59, p. 7-17, 1974.

TROVÓ, A. G. **Fotodegradação de fármacos por processos oxidativos avançados utilizando fonte de irradiação artificial e solar: avaliação química e toxicológica**. 2009. 202 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.

TROVÓ, A. G.; PATERLINI, W.; NOGUEIRA, R. Evaluation of the combined solar TiO<sub>2</sub>/photo-Fenton process using multivariate analysis. **Water Science and Technology**, v. 49, n. 4, p. 195-200, 2004.

TROVÓ, A. G.; VILLA, R. D.; NOGUEIRA, R. F. P. Utilização de reações foto-Fenton na prevenção de contaminações agrícolas. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 847-851, 2005.

VIEIRA, C. B.; ROSIÈRE, C. A.; ASSIS, P. S. Avaliação técnica de minérios de ferro para sinterização nas siderúrgicas e minerações brasileiras: uma análise crítica. **Revista Escola de Minas**, v. 56, n. 2, p. 97-102, 2003.

WANG, H.; LIAN, Y.; LI, Y.; FANG, W.; YANG, Y. W-promoted Co-Mo-K/c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for water-gas shift reaction. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 14, p. 1854-1867, 2010.

- WOLFF, A. P. **Caracterização de rejeitos de minério de ferro de minas da Vale**. 2009. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) - Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2009.
- WU, Y.; LI, C.; LIU, Y.; SHEN, J. Validation method for the determination of sulfonamide residues in bovine milk by HPLC. **Chromatographia**, v. 66, n. 3, p. 191-195, 2007.
- YAPING, Z.; JIANGYONG, H. Photo-Fenton degradation of 17- $\beta$ estradiol in presence of  $\alpha$ -FeOOH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 78, p. 250-258, 2008.
- ZENG, X. Sorption of wastewater containing reactive red X-3B on inorgano-organo pillared bentonite. **Journal of Zhejiang University, Science, B**, v. 7, n. 4, p. 314-319, 2006.
- ZHANG, S.; XUE, X.; LIU, X.; DUAN, P.; YANG, H.; JIANG, T. D.; WANG, R. L. Current situation and comprehensive utilization of iron ore tailing resources. **Journal of Mining Science**, v. 42, n. 4, p. 403-408, 2006.
- ZHENG, C.; CHENG, X.; CHEN, P.; YANG, C.; BAO, S.; XIA, J.; GUOA, M.; SUN, X. Ordered mesoporous hematite promoted by magnesium selective leaching as a highly efficient heterogeneous Fenton-like catalyst. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 5, n. 51, p. 40872-40883, 2015.
- ZHONG, Y.; LIANG, X.; HE, Z.; ZHU, R.; ZHONG, Y.; ZHU, J.; YUAN, P.; JIANG, Z. The UV/Fenton degradation of tetrabromobisphenol a catalyzed by nanocrystalline chromium substituted magnetite. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 14, n. 9, p. 7307-7314, 2014.

## ANEXO A- Resultado de Fluorescência de Raios-X

## RELATÓRIO DE ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

MI: 0102/15

Orçamento OMI n°: 0055/15

Cliente: **INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA**

Endereço: AVENIDA SETE DE SETEMBRO, 1275 - SALAS 12/14 - CARMO - ARARAQUARA/SP

Tipo de Material: MINÉRIO

Amostra n°: **226.038**Identificação da Amostra: **PROJETO UNESP/ITV - <0,30mm - 35g**

Conclusão do Lab.: 18/03/2015

Entrada no Lab.: 11/03/2015

Emissão do Relatório: 20/03/2015

Parâmetros	Unidade	Resultados	Observação	L.D. <sup>(1)</sup>
Ferro (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	%	<b>25,50</b>	-	0,01
Sílica (SiO <sub>2</sub> )	%	<b>15,44</b>	-	0,01
Fósforo (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	%	<b>15,09</b>	-	0,01
Cério (CeO <sub>2</sub> )	%	<b>7,97</b>	-	0,01
Alumínio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	%	<b>6,62</b>	-	0,01
Lantânio (La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	%	<b>6,54</b>	-	0,01
Magnésio (MgO)	%	<b>6,37</b>	-	0,01
Cálcio (CaO)	%	<b>3,43</b>	-	0,01
Bário (BaO)	%	<b>3,36</b>	-	0,01
Titânio (TiO <sub>2</sub> )	%	<b>3,25</b>	-	0,01
Manganês (MnO)	%	<b>2,96</b>	-	0,01
Estrôncio (SrO)	%	<b>1,68</b>	-	0,01
Potássio (K <sub>2</sub> O)	%	<b>0,56</b>	-	0,01
Nióbio (NbO)	%	<b>0,48</b>	-	0,01
Zinco (ZnO)	%	<b>0,31</b>	-	0,01
Chumbo (PbO)	%	<b>0,31</b>	-	0,01
Enxofre (SO <sub>3</sub> )	%	<b>0,13</b>	-	0,01
Neodímio (Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	%	< L.D.	abaixo do L.D.	0,01
Praseodímio (Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	%	< L.D.	abaixo do L.D.	0,01
Samário (Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	%	< L.D.	abaixo do L.D.	0,01
<b>CONCLUÍDO</b>	<b>#</b>	<b>#</b>	<b>#</b>	<b>#</b>

<sup>(1)</sup> L.D. = Limite de Detecção do Método

## METODOLOGIA:

Análises efetuadas por Varredura semi-quantitativa por Fluorescência de Raios-x.

## INFORMAÇÕES ADICIONAIS:

- Os resultados obtidos se referem única e exclusivamente à amostra analisada.
- É proibida a reprodução parcial deste Relatório.

**JOSÉ SALVADOR BARONE**Responsável pelo Laboratório  
CRQ 4ª região N° 04280802