Universidade de São Paulo Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais

EDSON LUIS BARONI JUNIOR

Estudo da potencialidade da utilização de rejeito magnético da mineração de fosfato como catalisador heterogêneo em reações do tipo Fenton.

Pirassununga 2016

EDSON LUIS BARONI JUNIOR

Estudo da potencialidade da utilização de rejeito magnético da mineração de fosfato como catalisador heterogêneo em reações do tipo Fenton

VERSÃO CORRIGIDA

Dissertação apresentada à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais Voltados à Agroindústria.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Gustavo Tonin.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação, FZEA/USP, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Baroni Junior, Edson Luis
B266e Estudo da potencialidade da utilização de rejeito magnético da mineração de fosfato como catalisador heterogêneo em reações do tipo Fenton. / Edson Luis Baroni Junior ; orientador Fernando Gustavo Tonin Tonín. -- Pirassununga, 2016. 95 f.
Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais) -- Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo.
1. Processos Oxidativos Avançados. 2. Magnetita Natural. 3. Hexazinona. 4. Catálise Heterogênea. I. Tonín, Fernando Gustavo Tonin, orient. II. Título.

Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte - o autor

EDSON LUIS BARONI JUNIOR

Estudo da potencialidade da utilização de rejeito magnético da mineração de fosfato como catalisador heterogêneo em reações do tipo Fenton

Dissertação apresentada à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais.

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais Voltados à Agroindústria.

Data de aprovação: <u>30</u> / <u>06</u> / <u>2016</u>

Banca Examinadora:

Prof. Dr Fernando Gustavo Tonin – Doutorado em Química - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos - Orientador(a)

Prof^a Dr^a Eliria Maria de Jesus Agnolon Pallone – Doutotado em Engenharia de Materiais - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos

Prof. Dr Grégoire Jean-François Demets – Doutotado em Química Inorgânica - Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto

AGRADECIMENTOS

À minha esposa Carina pelo carinho, paixão e amor com que vem conduzindo nossas vidas, desde o momento em que nos conhecemos.

Ao orientador professor Dr. Fernando Gustavo Tonin, pelo constante empenho e ajuda no desenvolvimento deste trabalho, assim como pela amizade e o incentivo na busca pelo conhecimento.

À Josiane, por toda a ajuda, ensinamentos e dedicação nas análises e no desenvolvimento experimental desta pesquisa.

Aos meus pais, Edson e Maria Silvia, pelo incentivo e dedicação incansável, amor, princípios e ensinamentos, nesse meu retorno à Pirassununga.

Aos meus irmãos Rodrigo e Rafael, bem como minhas cunhadas Anelise e Erika pelo companheirismo e apoio ao longo desses anos.

Ao meu Tio Valmir pela ajuda na elaboração do reator para o desenvolvimento dos experimentos dessa pesquisa.

Ao meu amigo Guilherme pelas conversas engraçadas e conselhos nesses longos anos de amizade.

Aos meus sobrinhos Lucas, Pedro e Lívia pela alegria que me proporcionam dia-adia.

Ao Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (MultMat) da FZEA/USP, em especial ao Leonardo, pela atenção e disponibilidade quanto às caracterizações cristalográfica, térmicas e tamanho de partícula.

Ao Laboratório de Construções Rurais e Ambiência da FZEA/USP pela disponibilidade e ajuda com o moinho de bolas.

Ao Laboratório de Processamentos de Engenharia de Alimentos do Departamento de Engenharia de Alimentos da FZEA/USP, em especial à Prof^a Dr^a Mônica por ter disponibilizado o HPLC por tanto tempo para nossas análises.

Ao Laboratório de Operações Unitárias do Departamento de Engenharia de Alimentos da FZEA/USP, pela disponibilização para as análises granulométricas.

Ao Laboratório de Caracterização Estrutural (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (USFCar).

Ao Laboratório de Materiais e Modelagem Dinâmica (MATMOD) da FZEA, em especial à Julieta, pelas explicações referentes ao moinho de bolas.

Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA) da Escola Superior de Agricultura "Luis de Queiroz" da Universidade de São Paulo – ESALQ. Por fim à todas as pessoas que estão envolvidas, direta e indiretamente, com esta pesquisa.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação da estrutura cristalina da magnetita
Figura 2: Estrutura molecular do hexazinona29
Figura 3: Fluxograma das etapas de desenvolvimento do trabalho
Figura 4: Rejeito magnético antes da separação granulométrica (A) e após a
separação granulométrica (B) – MESH 2833
Figura 5: Rejeito magnético MESH 28 após redução do tamanho de partícula e
lixiviação ácida34
Figura 6: Histograma da frequência de massas retidas das frações granulométricas
do resíduo magnético40
Figura 7: Histograma da distribuição de frequência acumulativa das frações
granulométricas do resíduo magnético41
Figura 8: Distribuição do tamanho de partícula da amostra de rejeito magnético MESH
14
Figura 9: Distribuição do tamanho de partícula da amostra do rejeito magnético MESH
28
Figura 10: Sobreposição do DRX das 7 amostras rejeito magnético
Figura 11: Quantificação pelo método Rietveld das 7 amostras do rejeito magnético.
Figura 12: Curvas TG/DSC da amostra MESH 28 do rejeito magnético e outros
minerais antes do processo de lixiviação ácida47
Figura 13: Histograma de lixiviação ácida da amostra MESH 2851
Figura 14: Distribuição do tamanho de partícula da amostra MESH 28 após a
lixiviação ácida
Figura 15: Comportamento magnético da amostra MESH 28 após a lixiviação ácida:
a) na ausência de imã e b) na presença do imã52
Figura 16: DRX da amostra MESH 28 antes do processo de lixiviação ácida53
Figura 17: DRX da amostra MESH 28 após o processo de lixiviação ácida54
Figura 18: MEV da amostra MESH 28 antes da lixiviação ácida56
Figura 19: Composição dos elementos Ca (cálcio), Ti (titânio), Fe (ferro) e O
(oxigênio) distribuído pela amostra MESH 28 antes da lixiviação ácida57
Figura 20: MEV da amostra MESH 28 após a lixiviação ácida57

Figura 21: Composição dos elementos Ca (cálcio), Ti (titânio), Fe (ferro) e O Figura 22: Curvas TG/DSC da amostra MESH 28 após o processo de lixiviação ácida. Figura 23: Perfil cromatográfico do meio reacional após 10 minutos de reação -[H2O2] =0,0875 mol/L, pH = 4,5.....60 Figura 24: Perfil cromatográfico do meio reacional após 30 minutos de reação -[H2O2] =0,0875 mol/L, pH = 4,5.....61 Figura 25: Perfil cromatográfico do meio reacional após 50 minutos de reação -[H2O2] =0,0875 mol/L, pH = 4,5.....61 Figura 26: Dados experimentais e previstos pelos modelos testados - [H2O2] =0,0875 mol/L, pH = 4,5......63 Figura 27: Ajuste do modelo de Ratkowsky aos dados experimentais da condição [H2O2] =0,0875 mol/L, pH = 4,5.....66 Figura 28: Resultados obtidos para o tempo necessário para que a concentração de hexazinona atinja 300 μg/L – resultados em minutos......67 Figura 29: Resultados estimados de concentração de ferro total em solução no momento em que se atinge 300 μ g/L – resultados em mg/L......68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química e mineralógica da mina de Serrana, Cajati/SP14
Tabela 2: Fases minerais identificadas por DRX e suas respectivas composições
químicas teóricas
Tabela 3: Resultado analítico do rejeito magnético da mina de Cajati. 18
Tabela 4: Usos da água doce. 22
Tabela 5: Degradação catalítica de compostos orgânicos através de diferentes
processos do tipo Fenton heterogêneo24
Tabela 6: Uso de óxido de ferro como catalisador na reação do tipo Fenton27
Tabela 7: Principais características do Hexazinona. 29
Tabela 8: Matriz do planejamento de experimentos. 38
Tabela 9: Matriz complementar do planejamento de experimentos
Tabela 10: Amostras geradas por separação granulométrica.40
Tabela 11: Quantidades por amostras colocadas no moinho de bolas. 42
Tabela 12: Tamanho médio de partícula das amostras do rejeito magnético44
Tabela 13: Processo de lixiviação ácida das amostras de rejeito magnético. 48
Tabela 14: EDX das amostras do rejeito magnético antes da lixiviação ácida49
Tabela 15: EDX das amostras do rejeito magnético após da lixiviação ácida49
Tabela 16: EDX das amostras MESH 28 antes da lixiviação ácida
Tabela 17: EDX das amostras MESH 28 após a lixiviação ácida
Tabela 18: Modelos cinéticos testados - condição: 0,0875mol/L de H ₂ O ₂ , pH 4,562

RESUMO

Com o grande uso de agrotóxicos, aumentaram também os problemas relacionados à contaminação. Tentando remediar esses problemas, estudos baseados em processos oxidativos avançados, como a reação de Fenton, tem conseguido notoriedade, pois o radical hidroxila (*OH) ataca os poluentes orgânicos de maneira não seletiva. Porém, tal reação em meio homogêneo não é tão atrativa, pois requer grandes quantidades de íons de ferro em solução em meio ácido. Entretanto, pesquisas demostram que é possível desenvolve-la em meio heterogêneo com uma variedade de catalisadores em condições mais brandas e, ainda sim, gerar radicais livres e promover a oxidação de contaminantes orgânicos em várias faixas de pH. Nesse sentido, o presente trabalho teve como objetivos o enriquecimento do rejeito magnético, subproduto da extração de fosfato, em magnetita e a avaliação da viabilidade do mesmo nas reações do tipo *Fenton* heterogênea, tendo como modelo herbicida hexazinona. Primeiramente o material passou por separação 0 granulométrica, onde foram geradas 7 amostras, de acordo com a abertura de cada peneira. Em seguida elas foram submetidas a redução do tamanho de suas partículas em moinhos de bolas e passaram por uma pré-caracterização por espectroscopia de florescência de raio-x, difração de raio-x, termogavimetria, calorimetria diferencial exploratório e análise do tamanho de suas partículas. De posse desses dados, todas as amostras foram submetidas ao ensaio de lixiviação ácida, para o enriquecimento do material em magnetita. Após esta etapa, uma amostra foi escolhida (MESH 28) e submetida novamente a lixiviação ácida e às etapas de caracterização anterior e também, a análise do tamanho de sua área superficial, microscopia eletrônica de varredura, e comportamento magnético qualitativo. Assim, a amostra escolhida foi empregada para catálise heterogênea, de acordo com um planejamento estatístico do tipo composto central, levando em consideração a concentração de H2O2 e a variabilidade do pH da solução. Os resultados obtidos mostram que nas condições testadas, a que se apresenta com maior potencial para aplicações reais é a que se utiliza de concentração de peróxido igual a 0,0625 mol/L e pH 7,5, podendo ser ainda "otimizada" através de estudos em condições próximas a esta. Portanto, o resíduo magnético enriquecido em magnetita tem potencialidade para ser utilizado como catalisador em reações do tipo *Fenton* para degradação de herbicidas em água.

Palavras-chave: processos oxidativos avançados, magnetita natural, hexazinona, catálise heterogênea.

ABSTRACT

With the heavy use of pesticides, also increased the contamination-related problems. Trying to reduce these problems, studies based on advanced oxidation processes, such as the Fenton reaction, has achieved notoriety because the hydroxyl radical (OH) attacks organic pollutants in a non-selective manner. However, such reaction in homogeneous medium is not so attractive because it requires large amounts of iron ions in solution in acidic medium. However, studies demonstrate that it is possible to develop it in a heterogeneous medium with a variety of catalysts in milder conditions and, yet, generate free radicals and promoting the oxidation of organic contaminants in various pH ranges. In this sense, the present study aimed to enrich the magnetic waste, by-product of phosphate extraction in magnetite and evaluate it viability of the reactions of the heterogeneous Fenton type, with reference to the hexazinone herbicide. Firstly, the material passed to granulometric separation, where were generated seven samples according to the opening of each sieve. Then they were subjected to size reduction of their particles in ball mills and passed through a precharacterization by X-ray fluorescence, X-ray diffraction, thermogravimetry, calorimetry exploratory differential and analysis of its particle size. With this data, all samples were subjected to acid leaching test, to enrich the material with magnetite. After this step, a sample was selected (MESH 28) and resubmitted to acid leaching and to the previous steps of characterization of steps and also the analysis of the size of its surface area, electronic scanning microscopy and magnetic behavior qualitative. Thus, the chosen sample was used for heterogeneous catalysis, in accordance with the central composite statistic planning type, taking into consideration the concentration of H₂O₂ and the pH variability of the solution. The results show that under the conditions tested, that presents the greatest potential for real world applications is that utilizes peroxide concentration equal to 0.0625 mol/L and pH 7,5, can yet be "optimized" via studies in conditions close to this. Therefore, the magnetic residue enriched in magnetite has the potential to be used as a catalyst type in Fenton reactions for the degradation of herbicides in water.

Keyword: advanced oxidation processes, natural magnetite, hexazinone, heterogeneous catalysis.

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo Geral	16
2.2 Objetivos Específicos	16
3. REVISÃO DE LITERATURA	17
3.1 Origem do Rejeito Magnético	17
3.2 Propriedades da Magnetita	19
3.3 As Reações de Fenton e Foto-Fenton	20
3.4 Fenton Heterogêneo	23
3.5 Magnetita e a Reação de Fenton	26
3.6 Hexazinona	28
4. MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1 Etapas de Desenvolvimento do Trabalho	32
4.2 Aquisição do Rejeito Magnético	32
4.3 Separação Granulométrica	32
4.4 Redução e Análise do Tamanho de Partícula	33
4.5 Purificação das Amostras por Lixiviação Ácida	33
4.6 Seleção da Fração Promissora	34
4.7 Caracterização	35
4.7.1 Espectroscopia de emissão de raios-X (EDX)	35
4.7.2 Difração de raios-X (DRX)	35
4.7.3 Análise térmica	35
4.7.4 Adsorção de nitrogênio	36
4.7.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	36
4.7.6 Comportamento magnético.	36
4.8 Métodos Analíticos	36
4.8.1 Reagentes e soluções	36
4.8.2 Método para determinação do decaimento de hexazinona em reações do	o tipo
Fenton por Cromatografia Líquida Alta Eficiência	37
4.8.3 Avaliação da degradação do hexazinona em água sob diferentes condiçõe	s .37
4.8.4 Determinação do Peróxido de Hidrogênio	39
4.8.5 Determinação do ferro total em solução	39

SUMÁRIO

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
5.1 Caracterização do Resíduo Magnético	40
5.1.1 Separação granulométrica	40
5.1.2 Redução e análise tamanho de partícula	41
5.1.3 Pré-caracterização das amostras por DRX	44
5.1.4 Análise térmica antes da lixiviação ácida	46
5.1.5 Análise por lixiviação ácida	48
5.1.6 Análise quali e semi-quantitativa por EDX do rejeito magnético	48
5.2 Caracterização após a Lixiviação Ácida	50
5.2.1 Lixiviação ácida da amostra MESH 28	50
5.2.2 Análise do tamanho de partícula da amostra MESH 28	51
5.2.3 Comportamento magnético MESH 28	52
5.2.4 Área superficial (BET) <i>MESH</i> 28	53
5.2.5 DRX da amostra MESH 28	53
5.2.6 Análise semi-quantitativa por EDX MESH 28	54
5.2.7 Microscopia eletrônica de varredura MESH 28 (MEV)	56
5.2.8 Análise térmica <i>MESH</i> 28	58
5.3 Testes catalíticos com o Rejeito Magnético Purificado	60
6. CONCLUSÕES	70
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72
ANEXO - A - DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS DO F	REJEITO
MAGNÉTICO ANTES DA LIXIVIAÇÃO ÁCIDA.	80
ANEXO - B – VARIAÇÃO DO HEXAZINONA E DA QUANTIDADE DE	FERRO
TOTAL EM FUNÇÃO DO TEMPO	83

1. INTRODUÇÃO

A água sempre recebeu destaque em todas as civilizações antigas, sendo utilizada para o abastecimento humano, dessedentação de animais e atividade agrícola. No entanto, conforme as sociedades se modernizavam mais água era utilizada para diversos fins, até chegar a um momento crítico nos dias atuais, isso em função da baixa disponibilidade diante de uma sociedade que não para de crescer e, pelas mais diferentes atividades humanas que a contaminam.

Neste contexto, a agricultura está entre as atividades que mais utilizam água, seja na irrigação, bem como para a produção de alimentos e criação de animais e para a lavagem de instalações, máquinas e utensílios. No que tange a produção agrícola, para elevar a produtividade e assim atingir nível comercial e mundial, uma indústria especifica se desenvolveu: a dos agrotóxicos. Esta começou a ser impulsionada a partir da síntese orgânica do DDT (Dicloro-Difenil-Tricloroetano) durante a Segunda Guerra Mundial. O aumento no uso de agrotóxicos pode ser comprovado ao analisar a área plantada e a quantidade de agrotóxico utilizado nas lavouras brasileiras.

Em 1960 a área ocupada com lavouras agrícolas foi de 28 milhões de hectares (ha). Atualmente a área é de aproximadamente 67,4 milhões de ha (IBGE, 2013). Tal aumento se refletiu na quantidade de ingredientes ativos utilizados, pois o consumo passou de 16 mil toneladas em 1964 para cerca de 130 mil toneladas anuais (SPADOTTO, 2006).

Se por um lado há o benefício na utilização de agrotóxicos, elevando a produtividade, por outro, existe o problema da contaminação. Esses insumos quando em contato com as águas das chuvas sofrem o processo de lixiviação e escoam, tanto na direção vertical como na horizontal, contaminando as águas subterrâneas e os cursos d'água. Uma vez contaminado o recurso hídrico, os métodos de tratamento de água do tipo convencional (coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção) não conseguem remover esse tipo de contaminante, sendo necessário outros métodos mais avançados para a sua descontaminação (PÁDUA, 2009).

Assim, estudos que visam processos mais eficientes de descontaminação constituem tópicos cada vez mais crescentes dentro da literatura científica. Entre os mais importantes e eficientes métodos, destacam-se os "Processos de Oxidação Avançada" (POA) (AL-QODAH, 2006; BABUPONNUSAMI; COMNINELLIS et al., 2008; LAFI; MATILAINEN; SILLANPÄÄ, 2010; MURUGANANDHAM; SWAMINATHAN, 2006; MUTHUKUMAR, 2011, VILHUNEN et al., 2010). Dentre os POA's mais estudados para o tratamento de poluentes orgânicos não biodegradáveis, pode-se destacar a reação de *Fenton* (DENG et al., 2008), onde a geração do [•]OH se dá pela reação catalítica dos íons Fe²⁺/Fe³⁺ na presença de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (CIHANOĞLU; GÜNDÜZ; DÜKKANCI, 2015).

Portanto, o presente trabalho propõe o estudo da degradação do herbicida hexazinona, por reações do "tipo *Fenton*" heterogênea utilizando o rejeito magnético da extração e processamento de fosfato (utilizado como fertilizantes em solos e para a nutrição animal) como catalisador. Sua separação se dá após processo de moagem, onde o minério que sai dos moinhos, passa por separadores magnéticos de rolo, de baixa intensidade para a retirada do rejeito magnético. A matéria prima é explorada pela empresa mineradora Vale Fertilizante, localizada no município de Cajati/SP, na mina de Serrana. A jazida é constituída principalmente de carbonatitos e jacupiranguitos de composição química e mineralógica diversificada (Tabela 1) (SCHNELLRATH; SILVA; SHIMABUKURO, 2002).

Composição Química		Composição Mineralógica		
Compostos	Teor (%)	Mineral	Massa (%)	
P ₂ O ₅	5,0	Apatita	12,0	
CaO	45,0	Calcita	57,0	
MgO	4,0	Dolomita	21,0	
CO ₂	38,0	Magnetita	7,0	
Fe ₂ O ₃	6,0	Flogopita	2,0	
SiO ₂	1,0	Outros	1,0	
Outros	1,0	-	-	

Tabela 1: Composição química e mineralógica da mina de Serrana, Cajati/SP.

Fonte: SCHNELLRATH; SILVA; SHIMABUKURO, 2002.

Diante disso, devido a composição química e mineralógica da mina de Cajati, acredita-se que a grande maioria do rejeito magnético seja constituído de magnetita natural, que é oxido de ferro muito utilizado para a catalise heterogênea nas reações do tipo *Fento*n.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivos gerais o enriquecimento do rejeito magnético em magnetita natural, e a avaliação da viabilidade do mesmo nas reações do tipo *Fenton* heterogênea, tendo como modelo o herbicida hexazinona

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliação da distribuição granulométrica e composição do rejeito magnético;
- ✓ Purificação e enriquecimento de frações promissoras através de lixiviação em meio ácido;
- ✓ Caracterização do material obtido;
- Teste de sua viabilidade nas reações do tipo *Fenton* para a degradação do herbicida hexazinona.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Origem do Rejeito Magnético

O complexo da mina de Cajati está localizado no município de Cajati/SP, na região administrativa do Vale do Ribeira. Suas principais atividades são voltadas para a mineração de apatita, devido ao seu teor de fósforo, elemento indispensável na fabricação de ácido fosfórico, matéria-prima para suplemento mineral em rações animais.

A jazida está localizada na parte central da formação alcalina de Jacupiranga, sendo constituída de carbonatito e circundada por jacupiranguitos. Brumatti (2007), estudou a mineralogia aplicada¹ da mina para o beneficiamento de Zonas Xenólitos² e identificou as seguintes fases cristalinas, que estão apresentados na tabela 2.

Grupo mineral	Espécie mineral	Fórmula química
Apatita	Fluorapatita	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F
Carbonatas	Calcita magnesiana	(Mg _{0,064} Ca _{0,936})(CO ₃)
Carbonatos	Dolomita	CaMg(CO ₃) ₂
Mica	Flogopita	KMg ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂
Piroxênio	Diopsídio ferroso	$Ca_{0,92}Fe_{0,08}AI_{0,14}Fe_{0,33}Mg_{0,53}Si_2O_6$
Olivina	Olivina Forsterita	
Anfibólio	Tremolita	Ca2(Mg, Fe)5Si8O22(OH)2
Serpentina Clinocrisotila		Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
Óuidea	Magnetita	Fe ₃ O ₄
UXIUUS	Ilmenita	FeTiO ₃

Tabela 2: Fases minerais identificadas por DRX e suas respectivas composições químicas teóricas.

Fonte: Brumatti, 2007.

Durante o processamento das rochas, o rejeito magnético surge após o minério da mina passar por um processo de britagem primária, rebritagem, peneiramento e homogeneização. Em seguida toda a matéria-prima passa por moagem e é levada para separação magnética para a retirada da magnetita natural

² Unidade litológica.

¹ Estudo dos minerais e outros produtos de origem mineral, do ponto de vista de suas aplicações.

(cerca de 5% em massa de todo o processo) (SCHNELLRATH; SILVA; SHIMABUKURO, 2002).

Em ensaio realizado pelo Instituto de Pesquisa Tecnológicas (IPT, 2014) sobre o rejeito magnético da mina, para a empresa Ambifer Comércio de Produtos Siderúrgicos Eireli, a porcentagem de ferro total para uma massa de 1600 g foi de 52%. Porém, além dessa quantidade o rejeito apresentou outros elementos (Tabela 3).

Elementos	Resultado (%)
Perda ao Fogo	0,4
Fero total	52
Cálcio (CaO)	10
Magnésio (MgO)	4
Enxofre (S)	4
Silício (SiO ₂)	2
Titânio (TiO ₂)	2
Fósforo (P ₂ O ₅)	2
Alumínio (Al ₂ O ₃)	0,5
Manganês (MnO)	0,2
Potássio (K ₂ O)	0,2
Estrôncio (Sr)	0,1
Vanádio (V)	0,1
Zinco (Zn)	<0,1
Cromo (Cr)	<0,1

 Tabela 3: Resultado analítico do rejeito magnético da mina de Cajati.

 Elementos
 Resultado (%)

Fonte: IPT, 2014.

Portanto, devido a composição química e mineralógica da mina, acreditase que o rejeito magnético contenha grandes quantidades de magnetita natural e que ele possa ser utilizado para catálise.

3.2 Propriedades da Magnetita

A magnetita faz parte do grupo de minerais magnéticos, mais precisamente dos ferrimagnéticos³ (KLEIN; DUTROW, 2012), sendo encontrada em rochas sedimentares, ígneas e metamórficas. Tal mineral está contido numa família de materiais (óxido de ferro) com notável diversidade de propriedades e uma química muito interessante devido às suas propriedades magnéticas, elétricas, físico-químicas e morfológicas, que os tornam muito importantes do ponto de vista científico e tecnológico (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

Sua formula química é dada por Fe₃O₄, possuindo 2 (dois) íons Fe³⁺ e 1 (um) íons Fe²⁺ distribuídos por sua estrutura espinélio inversa formando uma rede cúbica de face centrada (Figura 1).





Na figura 1, pode-se observar que sua cela unitária é formada por sítios tetraédricos (A), onde existem oito íons Fe³⁺, cada um fazendo ligações com 4 (quatro) ínos de oxigênio e, nos sítios octaédricos (B), encontramos 16 íons de ferro (8 Fe²⁺ e 8 Fe³⁺), cada íon fazendo ligações com 6 (seis) íons de oxigênio (IAG, 2014.)

Seu caráter ferrimagnético é definido pela angulação entre as ligações dos íons de ferro e os íons de oxigênio, sendo estes últimos os responsáveis por faze-la. Como exemplo, a ligação B-O⁻²-B, ocorre a 90° e a ligação B-O⁻²-A ocorre a 125,2°.

³ Os momentos dos *spins* iônico são antiparalelos, o que causa magnetismo permanente.

Esta última ligação produz a interação de troca negativa mais forte, sendo a definidora do caráter magnético da magnetita (IAG, 2014).

Outras características da magnetita podem ser destacadas, tais como:

- ✓ Cristalografia: isométrico (4/m32/m);
- Propriedade físicas: dureza 6; densidade 5,18 g/cm³; cor preto-ferro e brilho metálico;
- ✓ Composição: Fe 72,4% e O 27,65 (KLEIN; DUTROW, 2012).

3.3 As Reações de Fenton e Foto-Fenton

A reação de *Fenton*, técnica desenvolvida por Henry John Horstman Fenton a mais de 100 anos é um processo considerado, ainda hoje, extremamente interessante para o tratamento de águas residuais, uma vez que gera espécies altamente oxidantes (GOLDSTEIN et al., 1993; HABER; WAISS, 1934; NEYENS; BAEYENS, 2003; PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006), e sendo reconhecidamente muito eficiente na degradação de espécies extremamente recalcitrantes em água como alguns herbicidas considerados persistentes (FALLMANN et al., 1999; PATERLINI; NOGUEIRA, 2005; POYATOS, 2010).

A reação envolve a produção de radical hidroxila (*OH), que é altamente reativo e ataca a maioria dos poluentes orgânicos recalcitrantes de maneira rápida e não seletiva. (MURUGANANDHAM et al., 2014). Isso ocorre, porque a energia de ligação entre o O-H é, em sua grande maioria, maior que energia de ligação entre o C-H, fazendo com que o HO* seja capaz de atacar e degradar a grande maioria dos compostos orgânicos (NAVALON; ALVARO; GARCIA, 2010).

Haber e Weiss (1934) descreveram este processo em meio homogêneo como uma decomposição do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) catalisada por íons ferrosos (Fe²⁺) principalmente em radical hidroxila. As reações de 1 a 7 demonstram resumidamente o mecanismo do processo *Fenton*.

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \to Fe^{3+} + {}^{\bullet}OH + OH^-$$
 (1)

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \to Fe^{2+} + {}^{\bullet}HO_2 + H^+$$
 (2)

$${}^{\bullet}OH + H_2O_2 \rightarrow {}^{\bullet}HO_2 + H_2O$$
 (3)

$$Fe^{2+} + {}^{\bullet}OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^{-} \tag{4}$$

$$Fe^{2+} + {}^{\bullet}HO_2 + H^+ \to Fe^{3+} + H_2O_2$$
 (5)

$${}^{\bullet}HO_2 + {}^{\bullet}HO_2 \to H_2O_2 + O_2$$
 (6)

$$Fe^{3+} + {}^{\bullet}HO_2 \to Fe^{2+} + O_2 + H^+$$
 (7)

Durante o processo, o íon Fe^{2+} é regenerado pela reação entre o íon Fe^{3+} e o peroxido de hidrogênio (Equação 2). Essa etapa possui limitações, pois na ausência de luz a reação do Fe^{3+} com peróxido é mais lenta prejudicando a regeneração do íon Fe^{2+} e favorecendo a formação em excesso do íon Fe^{3+} (NOGUEIRA et al., 2007).

Outros fatores influenciam na reação de *Fenton*, tais como: a concentração de peróxido de hidrogênio, íons de ferro e pH da solução, que deve ser mantido por volta de 3 para que ocorra a formação, em sua grande maioria, do radical [•]OH.

Quando há o excesso de peroxido de hidrogênio, este pode reagir com o radical 'OH e formar o radical hidroperoxila (*HO₂) (Equação 3), o que é desfavorável para processos oxidativos avançados, pois seu potencial de redução (E° = 1,70 V) é menor que o da espécie *OH (E° = 2,70 V). Esse excesso de peróxido de hidrogênio pode ocorrer quando se tem uma baixa concentração de Fe²⁺ no meio com relação a Fe³⁺. Essa condição pode ocorrer porque a velocidade da reação entre Fe²⁺ e o H₂O₂ (Equação 1) é muito mais alta que a velocidade de reação entre Fe³⁺ e o H₂O₂ (Equação 2) (NOGUEIRA et al., 2007), ou seja, em última instância a velocidade de regeneração do Fe³⁺ a Fe²⁺ tem grande influência na eficiência do processo degradativo.

Com o objetivo melhorar a reação de *Fenton,* esta é combinada com a radiação UV e tem-se um novo tipo de reação denominada de *Foto-Fenton.* A reação 8 resume esse processo (GOGATE; PANDIT, 2004).

$$Fe^{3+} + H_2O + hv \to Fe^{2+} + H^+ + {}^{\bullet}OH$$
 (8)

A grande vantagem é que a velocidade da reação é aumentada devido a foto-redução de Fe³⁺ a Fe²⁺, que por sua vez reage com o H₂O₂ dando prosseguimento a reação de *Fenton* (MINELLA et al., 2014 e TAMIMI et al., 2008).

A despeito dos benefícios do processo, a reação de *Fenton e Foto-Fenton*, em meio homogêneo, não é tão atrativa para aplicações em larga escala, pois o sistema reativo requer um pH de cerca de 3, o que envolve o consumo de grandes quantidades de ácido. Do ponto de vista operacional, isso representa um novo problema, uma vez que soluções ácidas podem causar corrosão em reatores e tubulações, sendo necessário a neutralização após a reação de degradação. Além disso, a formação de grandes quantidades de lodo altamente rico em ferro limita a utilização dos resíduos sólidos para outros fins, gerando novamente um problema de disposição de resíduos (COSTA et al., 2006; DÜKKANCI et al., 2010; DAUD; HAMEED, 2010; YANG et al., 2009).

Hartmann, Kullmann e Keller (2010) também destaca que a reação de *Fenton* em meio homogêneo exige até 50-80 ppm de íons de ferro em solução, sendo bem acima da diretiva da União Europeia (UE) que permite apenas 2 ppm de ferro na água tratada para ser lançado diretamente no meio ambiente.

No Brasil, de acordo com a portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde que estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água, a quantidade de íons de ferro em solução permitida é de até 2,4 ppm. Já a resolução nº 357 de 17 de março de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece que a quantidade de ferro dissolvido permitido para água doce também é de 0,3 ppm na classe 1 e de 5 ppm para classe 3 (Tabela 4).

Classe 1: águas que podem ser destinadas:	Classe 3: águas que podem ser destinadas:		
a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado;	a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado;		
b) à proteção das comunidades aquáticas;	 b) à irrigação de culturas arbóreas cerealíferas e forrageiras; 		

Tabela 4: Usos da água doce

c) à recreação de contato primário, tais como	c) à pesca amadora;
natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução CONAMA nº 274, de	d) à recreação de contato secundário; e
2000;	e) à dessedentação de animais.
d) à irrigação de hortaliças que são	
consumidas cruas e de frutas que se	
desenvolvam rentes ao solo e que sejam	
ingeridas cruas sem remoção de película;	
e) à proteção das comunidades aquáticas	
em Terras Indígenas.	

Fonte: CONAMA (2005)

3.4 Fenton Heterogêneo

Para evitar esses problemas da reação de *Fenton* homogênea, estudos demostraram que é possível obter a reação em condições mais brandas e, ainda sim, gerar radicais livres e promover a oxidação de contaminantes na faixa de pH 5 a 7. Nesse novo processo denominado de *"Fenton-Like" (tipo Fenton),* o catalisador metálico não é mais o íon Fe²⁺ e sim íons de Cr, Cu, Mn, Ni ou Ti (todos apresentam mais de um estado de oxidação), sendo os produtos da reação (espécies altamente oxidantes) similares aos da reação de *Fenton* (COSTA et al., 2006; GHISELLI et al., 2004; KAKARLA; WATTS, 1997; ZHONG et al., 2013; WATTS et al., 1990).

Outra forma de realizar a reação do tipo Fenton é de maneira heterogênea. Lin e Gurol (1998) estudaram esse processo utilizando óxido mineral, a geotita, como catalisador. Eles destacaram que no processo não ocorre a dissolução do óxido de ferro e que as reações ocorrem pela adsorção e decomposição do peróxido de hidrogênio na superfície do catalisador.

O processo da decomposição do peróxido de hidrogênio pelo catalisador é expresso de maneira resumida nas equações de 9 a 13. Nelas, as reações são iniciadas através da formação de um complexo precursor na superfície do H₂O₂ com a superfície de óxido, \equiv Fe³⁺OH, para posteriormente ser gerado o [•]OH (reação 11).

$$\equiv Fe^{3+}OH + H_2O_2 \iff (H_2O_2)_s \tag{9}$$

$$(H_2 O_2)_s \to \equiv F e^{2+} + H O_2^{\bullet} + H_2 O \tag{10}$$

$$\equiv Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow \equiv Fe^{3+}OH + OH$$
⁽¹¹⁾

$$HO_2^{\bullet} \leftrightarrow H^+ + O_2^{\bullet-} \tag{12}$$

$$\equiv Fe^{3+}OH + HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-} \rightarrow \equiv Fe^{2+} + H_2O/OH^- + O_2 \quad (13)$$

Para que a reação de *Fenton* heterogênea tenha desempenho satisfatório, algumas propriedades devem ser consideradas: o catalisador deve ter elevada atividade catalítica, para a geração de espécies oxidantes e elevada estabilidade, para que não ocorra lixiviação de espécies de metais para a solução aquosa, a partir do catalisador sólido, e com isso, fazendo com que a reação, que era para ser heterogênea, se processe de maneira homogênea. Também, o pH da solução apresenta-se como outro fator importante, uma vez que sua química pode alterar a atividade catalítica (NAVALON; ALVARO; GARCIA, 2010).

Assim, vários estudos já demostraram a incorporação de íons metálicos na estrutura de materiais, para serem utilizados em reações do tipo *Fenton* e *Foto-Fenton* heterogênea para a degradação de contaminantes orgânicos recalcitrantes em água, podendo produzir de maneira eficaz o radical hidroxila (Tabela 5).

-	Catalisador	Composto	Processo	Referência
	zeólita natural carregado com ferro (Fe-Z)	2,4,6-Tribromophenol	Tipo Fenton	FUKUCHI et al., 2014.
	Fe(III)- zeólito natural	Remazol Brilliant Laranja 3C	Tipo <i>Fenton</i>	TEKBAS et al., 2008.
	Fe-ZSM-5 zeólito sintético	Corante Indigóide C.I. Ácido Azul 74	Tipo Fenton	KASIRI et al., 2008.
	zeólito-FeMFI	Dimetil-hidrazina assimétrica	Tipo Fenton	PARKHOMCHUK; VANINA; PREIS, 2008.
	Fe(III) imobilizado Al2O3	Corante Ácido Violeta 7	Tipo Fenton	MUTHUVELS; WAMINATHAN, 2008.
	Fe-ZSM-5 zeólito	1,1-dimetil-hidrazina	Tipo Fenton	MAKHOTKINA et al., 2006.
Zeólitos	Fe(III)-HY	Fenol	Tipo Fenton	NOORJAHAN et al., 2005.
	Fe-Beta zeólito	Fenóis clorados	Tipo Fenton	DOOCEY et al., 2004.
	Fe ³⁺ -zeólito	Y2,4-Xilidina	Tipo Fenton	RIOS-ENRIQUEZ et al., 2004.
	Fe-NaY, Fe-USY, e Fe- ZSM-5	Soluções Fenólicas	Tipo Fenton	OVEJERO et al., 2001.

Tabela 5 - Degradação catalítica de compostos orgânicos através de diferentes processos do tipo Fenton heterogêneo.

Carvão	Fe/AC	orange II	Tipo Fenton	DUARTE; MALDONADO- HÓDAR; MADEIRA, 2013.
ativado	Fe/AC	Corante azo CSB	Tipo Fenton	MESQUITA et al, 2012.
	Ferro suportado em sílica da casca de arroz	Rodamina B	Tipo <i>Fenton</i>	GAN; LI, 2013.
Sílica	Fe/SiO ₂	Fenol	Tipo Fenton	SATISHKUMAR et al, 2013.
	AI-PILC impregnado com Fe	Corante Azo Alaranjado II	Tipo <i>Fenton</i>	RAMÍREZ et al., 2007.
	Fe-PILC	Azul de metileno	Tipo <i>Fenton</i>	DE LEÓN et al., 2008.
Argila	Fe-PILC	Ácido luz amarela G	Tipo <i>Fenton</i>	CHEN; ZHU, 2007.
	Fe(III)- PILC	4-Nitrofenol	Tipo <i>Fenton</i>	CHIRCHI; GHORBEL, 2002.
	Magnetita natural	p-Nitrofenol	Tipo <i>Fenton</i>	HONGPING et al., 2015
	Goethita	2,4,6-Trinitrofenol e picrato de amónio	Tipo <i>Fenton</i>	LIOU; LU, 2008.
	Ferridrita, hematita, goethita, lepidocrocita, magnetita e pirita	2,4,6- Trinitrotolueno	Tipo <i>Fenton</i>	MATTA et al., 2007.
Óxido de ferro	Óxidos de ferro mistos magnéticos (MO-Fe ₂ O ₃); M=Fe, Co, Cu, Mn	Azul de bromofenol, Chicago Sky Blue, Cu ftalocianina, Eosina amarelado, Azul de Evans, Naftol azul preto, Vermelho fenol, Poli B- 411 e Reativo laranja 16	Tipo Fenton	BALDRIAN et al., 2006.
	Goethita e magnetita	Solos contaminados com petróleo (diesel e querosene)	Tipo Fenton	KONG et al., 1998

Assim, Martines et al. (2007) realizaram estudos com ferro incorporado a diferentes suportes de sílica (materiais amorfos, zeolíticos e mesoestruturados) para a reação *Foto-Fenton* heterogênea. Eles chegaram à conclusão que o material estruturado de nanocompósito de óxido de ferro suportado por SBA-15⁴ se mostrou o melhor catalisador para a degradação de soluções aquosas fenólicas por processos *Foto-Fenton* heterogênea, ao apresentar excelente desempenho catalítico acompanhado de uma excelente estabilidade.

Liu et al. (2012) estudaram nanopartículas de ferrita de níquel magnética como catalisador na reação de *Foto-Fenton* heterogêneo para a degradação de rodamina B, na presença de ácido oxálico. Os autores destacaram que esse material tem potencial para ser usado como catalisador magnético na remoção de poluentes orgânicos, uma vez que o material se mostrou muito estável, recuperável, altamente

⁴ Material mesoporoso constituído por sílica amorfa.

ativo e facilmente separável por um imã externo. Também eles comprovaram que a reação que se estabelece no sistema é do tipo *Fenton* heterogênea, uma vez que os testes de lixiviação mostraram que o teor de ferro na solução foi de apenas 2,9 x 10 ⁻⁵ mol L⁻¹ (1,62 ppm), sendo muito menor quando comparada com o estudo de reação de *Fenton* homogênea (50 – 80 ppm) (HARTMANN; KULLMANN; KELLER, 2010).

Portanto, existem uma gama de materiais para serem utilizados como suporte nas reações do tipo *Fenton* heterogênea sem perda de desempenho da reação original.

3.5 Magnetita e a Reação de Fenton

Vários óxidos de ferro são utilizados para substituir os sais de íon Fe²⁺ solúvel, sem perda de atividade catalítica para a decomposição do peróxido de hidrogênio. Tais óxidos são a magnetita (Fe₃O₄), hematita (α-Fe₂O₃), ferridrita (Fe₅HO₈. 4H₂O) (MATTA; HANNAI; CHIRON, 2007) e goethita (α-FeOOH) (LU et al., 2002). Sendo assim, a utilização destes possibilita o emprego de um material de baixo custo, devido sua abundância na crosta terrestre, que opere em pH próximo da neutralidade, que possa ser reciclado e que diminua a geração de lodo.

A funcionalidade da magnetita para iniciar a reação do tipo *Fenton*, decorre da sua estrutura, já que seu espinélio contém íons Fe²⁺, o que o transforma num importante doador de elétrons para iniciar a reação. Também, seus sítios octaédricos podem acomodar os íons Fe²⁺ e Fe³⁺ e, por isso, o íon ferroso pode ser facilmente oxidado de forma reversiva (COSTA et al., 2006). Sendo assim, esse material se mostra promissor para o tratamento de poluentes orgânicos altamente recalcitrantes, uma vez que combina a eficiência do processo *Fenton* homogêneo com as vantagens da catálise heterogênea (GARRIDO-RAMÍREZ; THENG; MORA, 2010).

Minella et al. (2014) utilizaram a magnetita para servir como catalisador da reação de Foto-Fenton para a degradação de Fenol. Os autores usaram diferentes tamanhos de partículas, área superficial e quantidade Fe²⁺ e concluíram que, o tamanho e a área superficial das partículas não se destacaram no processo de degradação, mas sim, a relação de Fe²⁺/Fe³⁺ e a incidência luz, necessário para iniciar a redução de Fe³⁺/Fe²⁺ a pH 3. Porém, os autores testaram a reação em pH neutro e,

a taxa de degradação ficou muito próxima da reação em pH 3 (ambos conseguiram degradar 0,1 mmol de Fenol em aproximadamente 4h. Assim, eles concluíram que a magnetita pode promover reações Foto-Fenton, mesmo sob condições de pH neutro e também, a lixiviação de ferro ficou próximo ou abaixo dos limites permitidos para o descarte de águas residuais.

Outro estudo interessante utilizando magnetita, foi elaborado por Hongping et al. (2015). Os autores utilizaram 5 amostras de magnetita natural de várias localidades da China, para catalisar a decomposição de H₂O₂ e, consequentemente, promover a degradação de p-nitrofenol (p-NP). Eles atribuíram que a capacidade da magnetita natural em promover a degradação do contaminante, está em sua capacidade de gerar o radical 'OH e isso se deu, principalmente, pela diferença da sua densidade superficial local, que está relacionado com os grupos hidroxila superficiais expostos nas partículas, pois as 5 amostras apresentaram tamanho de área superficial baixo (BET) e pH_{zpc} muito próximos.

A Tabela 6 destaca alguns trabalhos que utilizaram óxido de ferro como catalisador na reação do tipo *Fenton* heterogênea para a degradação de contaminantes orgânicos:

Material	Contaminante	Condições	Resultados	Referências
Magnetita	Tetraciclina	H ₂ O ₂ – 5 g/L Catalisador – 1 g/L Contaminante – 0,1 g/L pH – 3.7	Conversão de 93,6%	Hou et al., (2016)
Magnetita revestida com ácido tânico (Fe ₃ O ₄ -TA) (1) e matéria orgânica natural (Fe ₃ O ₄ - NOM) (2)	Bisfenol A	H ₂ O ₂ – 0,3 g/L Catalisador – 1 g/L Contaminante – 0,0001 g/L pH - 6	Conversão de 100% (1) e 67% (2)	Nadejde et al., (2015)
Nanotubo de carbono de paredes múltiplas – suportando magnetita (Fe ₃ O4/MWCNT)	Bisfenol A	H ₂ O ₂ – 0,04 g/L Catalisador – 0,5 g/L Contaminante – 0,07 g/L pH - 3	Conversão de 97%	Cleveland et al., (2014)
Magnetita/ MCM-41	Azul de metileno	H ₂ O ₂ – 3,3 g/L Catalisador - 10 g/L Contaminante – 0,05 g/L pH - natural	Conversão de 50%	Nogueira et al., (2014)
Magnetita/espuma de carbono mesocelular	Fenol	H ₂ O ₂ - 0,34 g/L Catalisador - 0,1 g/L Contaminante – 0,01 g/L	Conversão de 95%	Chun et al., (2012).

Tabela 6: Uso de óxido de ferro como catalisador na reação do tipo Fenton.

(Fe ₃ O ₄ / MSU-F-C)		pH - 3		
Magnetita pura	Pentaclorofenol (C ₆ HCl ₅ O)	H2O2 – 5 g/L Catalisador – 2 g/L pH - 7 Contaminante – 0,5 g/L	Conversão de 90%	Xue et al, (2009).
Quartzo/óxido ferro (III) amorfo (1), quartzo/ maghemita (2), quartzo/ magnetite (3), e quartzo/ geotita (4)	Vermelho de metila (MR)	Razão molar de H ₂ O ₂ /Fe – 20 Contaminante – 0,025 g/L pH - 5	Conversão de 90% (1), 25% (2), 20% (3) e 100% (4)	Hanna; Kone; Medjahdi, (2008).
Ferridrita, Hematita, Goetita, Lepidocrocita, Magnetita, Perita	2,4,6- trinitrotolueno (TNT)	H2O2 – 2,7 g/L Catalisador - 1.76 g/L Contaminante – 0.025 g/L pH - 3	Conversão de 80% (Magnetita); 100% (Perita)	Matta; Hanna; Chiron, (2007).

Além desses, estudos demostram a incorporação de metais de transição (Co, Cu, Cr, Mn e Ti) na estrutura da magnetita, para melhorou seu desempenho catalítico na degradação do peróxido de hidrogênio e assim, promover a reação do tipo Fenton heterogênea (COSTA et al., 2006; ZHOU et al., 2015a; ZHOU et al., 2015b; YANG et al., 2009).

Portanto, é possível a utilização da magnetita natural para catalisar a reação de degradação de peróxido de hidrogênio e com isso, iniciar a reação do tipo *Fenton*/Foto-*Fenton* heterogênea para a degradação de contaminantes orgânicos recalcitrantes em água.

3.6 Hexazinona

O hexazinona é um herbicida seletivo, de ação sistêmica, de pré e pósemergência do grupo químico triazinona. Ele se apresenta sob a forma de concentrado solúvel com eficiência no controle de plantas daninhas, de folhas largas e gramíneas infestantes na cultura da cana-de-açúcar. Quando aplicado é absorvido tanto pelas folhas como pelas as raízes inibindo a fotossíntese das plantas (ARSEGO, 2009).

Segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) sua nomenclatura é 3-Ciclohexil-6-dimethilamino-1-methil-1,3,5-triazina-2,4(1H,3H)-diona; sua fórmula é dada por C₁₂H₂₀N₄O₂. Já a fórmula estrutural é mostrada na Figura 2.



Fonte: ANVISA (2015).

Na tabela 7 são destacadas as principais caracteristicas físicas e químicas do herbidida hexazinona.

CARACTERÍSTICAS	HEXAZINON	FONTE	
	Α		
Peso molecular	252,32		
Volatilidade	Muito baixa	LANÇAS, 2002	
Solubilidade em água pH 7 a 25 °C	33000 mg L ⁻¹	NPIC, 2014	
Pressão de Vapor (MPa)	3.10 ⁻⁵	EXTOXNET,2014	
Coeficiente de sorção normalizado pelo carbono			
orgânico (Koc)	54	NPIC, 2014	
Fotólise na água (meia-vida)	> 30 dias	LANÇAS, 2002	
Meia vida no solo	125 a 145	QUEIROS et al, 2009	
*GUS	2,801	ARMAS, 2006	
**LEACH (Log10)	9,537	ARMAS,2006	
***Classe toxocológica	III (I – III)	ARMAS, 2006	

*Groundwater Ubiquity Score – avalia a lixiviabilidade de moléculas e a possibilidade de encontrá-las em águas subterrâneas.

**Leaching Index - descreve a mobilidade e o potencial de poluição de águas subterrâneas e superficiais.

***(I - Extremamente toxica; II – Altamente tóxico; III – Mediamente tóxico). Os valores entre parênteses representam a amplitude da classe toxicológica das marcas comerciais empregadas e o valor fora dos parênteses refere-se ao ingrediente ativo.

De acordo com essas características o hexazinona é considerado, devido a sua meia-vida, como sendo de moderada a alta persistência no ambiente. Isso ocorre devido ao seu baixo índice de K_{oc} (54), ou seja, ele possui fraca sorção pelo solo e, portanto, maior será a quantidade do herbicida em solução do solo. Também, devido ao seu GUS (2,801) e LEACH (9,537) ele pode ser considerado como potencialmente móvel (1,8 ≤ GUS ≤ 2,8) e com elevada tendência a lixiviação, uma vez que é muito solúvel em água (ARMAS, 2006). Em estudo realizado na costa leste do Canadá e Maine (EUA), Keizer et al. (2001) monitorou 21 poços por 4 anos para detectar a presença de hexazinona em águas subterrâneas. Eles destacaram que o referido herbicida foi sistematicamente encontrado em concentrações que vão de 1 a 8 ppb.

Dousset et al. (2004) estudaram a lixiviação de hexazinona e glifosato em solos indeformados com culturas de árvores natalinas. Da quantidade dos herbicidas aplicados, 265 mg L⁻¹ (o equivalente a 1,5 kg ha⁻¹), eles recuperaram na lixiviação de 2 - 11% de hexazinona, sendo muito mais elevada que o do glifosato (0,001%). Os autores destacaram que essa diferença pode estar relacionada à diferença de K_{oc} e a sua persistência (meia vida no solo).

Santos et al. (2015) estudaram a presença de vários herbicidas por cromatografia líquida acoplada a um espectrômetro de massas do tipo MS/MS em 32 poços semiartesianos e 13 nascentes na área rural do município de Jaboticabal/SP. Dentre os vários herbicidas analisados (ametrina, amicarbazone, clomazone, diclosulam, diuron, hexazinona, imazapic, imazapir, isoxaflutole, S-metolachlor, sulfentrazone, sulfometuron-methyl e tebuthiuron), o hexazinona, o imazapir e o sulfentrazone foram os únicos produtos detectados em concentrações acima do limite de quantificação, entre 0.12 e 0.391 μ g L⁻¹, o que corresponde a 0,718; 0,553 e 0,413 μ g L⁻¹ respectivamente.

Em virtude do seu potencial de contaminação, estudos tem sido realizado para remediar a contaminação pelo herbicida hexazinona. Martins et al., (2015) utilizaram a reação de *Foto-Fenton* homogênea para a degradação dos herbicidas hexazinona e diuron simultaneamente e obtiveram uma taxa de degradação de 100% dos contaminantes e mineralização de 76% em apenas 30 min de reação. No estudo eles analisaram a concentração de H₂O₂ e F²⁺ e concluíram que a otimização da degradação, para uma concentração de hexazinona e diuron por volta de 0.09 a 29.1 mmol L⁻¹ para o primeiro e de 0,01 a 0,092 mmol L⁻¹, foi de 2.91 mmol L⁻¹ e 0.291 mmol L⁻¹ respectivamente.

No Brasil, não existe menção à quantidade do herbicida hexazinona permitida em água potável. A portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde, não determina a concentrações máximas aceitáveis para esse herbicida. Porém, normas e padrões internacionais limitam sua concentração máxima, em água tratada em: 300 μg/L (norma australiana); 400 μg/L (norma americana) (HAMILTON et al., 2003). Já a concentração máxima de agrotóxicos permitida pela comunidade europeia, em água de tratada, é de 0,5 μg/L (Council of The European Union, 1998).

Portanto, devido a essas características e estudos que já demonstraram a presença de hexazinona em solos e águas subterrâneas, a sua degradação se torna extremamente importante, pois uma vez contaminado o recurso hídrico, os métodos de tratamento de água do tipo convencional (coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção) não conseguem remover esse tipo de contaminante, sendo necessário outros métodos para descontaminação (PÁDUA, 2009).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Etapas de Desenvolvimento do Trabalho

A figura 3 destaca as etapas desenvolvidas ao longo de toda pesquisa, iniciando com a análise granulométrica, passando por todo o processo de caracterização (antes e após a lixiviação ácida), estudo da degradação do herbicida hexazinona e a determinação do ferro total em solução.



Figura 3: Fluxograma das etapas de desenvolvimento do trabalho.

4.2 Aquisição do Rejeito Magnético

O resíduo magnético (25 Kg) da mineração de fosfato realizado pela empresa Vale Fertilizantes, foi gentilmente cedia pela empresa AMBIFER que está localizada no município de Pariquera Açu/SP.

4.3 Separação Granulométrica

A separação granulométrica foi realizada em agitador eletromagnético para peneiras Bertel. As peneiras com *MESH* 10, 14, 20, 28, 35 e 48 possuíam abertura de 1800, 1700, 850, 600, 425 e 300 µm respectivamente. A amostras separadas receberam denominações de acordo com o seu *MESH*. Além destas, mais duas amostras menores que a do *MESH* 48, e que se acumulavam no fundo do agitador, foram geradas. O FUNDO, cuja as partículas se acumulavam nas

extremidades do recipiente e a BORRA, que se acumulava no centro do recipiente e, suas partículas aparentavam ser menores que as outras. Esta última foi separa com um ímã de forma manual e reservada junto com as outras amostras (Figura 4).



Figura 4: Rejeito magnético antes da separação granulométrica (A) e após a separação granulométrica (B) – *MESH* 28.

4.4 Redução e Análise do Tamanho de Partícula

Cada amostra foi submetida a redução de tamanho em meio alcoólico por 24 horas em moinho de bolas modelo TE – 500/1-Tecnal, utilizando um frasco de polipropileno com bolas de zircônia de 5 mm de diâmetro e relação de bolas 5:1. Posteriormente, as amostras passaram por um processo de secagem com soprador industrial a uma temperatura de 50 °C e em estufa a uma temperatura de 60 °C.

As amostras foram submetidas novamente ao agitador eletromagnético, só que agora, em peneira *MESH 100 com abertura de* 150µm. Nessa última etapa observou-se que todas as amostras passaram pela peneira e com isso, elas foram submetidas à análise de tamanho de partícula no equipamento *Horiba*, modelo LA-950V2 com difração à laser. O fluido dispersante utilizado foi a solução de 1g de pirofosfato de sódio (0,1%) em 1000 ml de água.

4.5 Purificação das Amostras por Lixiviação Ácida

Os primeiros ensaios de lixiviação ácida foram submetidos colocando 20 g de cada amostra, perfazendo um total de 7 amostras, em solução de 80 mL, contendo 2,1 mL de HCI (37%). Cada amostra foi colocada em ultrassom por 2 mim

e, em seguida, foram colocadas no *Shaker Marconi, MA 40* com agitação constante e temperatura de 50°C. As amostras permaneceram em agitação por 4h30min. Em seguida, a suspensão passou por filtração a vácuo em filtro *Whatman* 42 (poros de 2,5 μm). O líquido passante foi submetido a análise do pH em pHgâmetro de bancada Digimed *DM 22*. O filtrado foi exaustivamente lavado com água destilada, em seguida foram colocadas para secar, durante 24h em estufa, a uma temperatura de 105 °C.

O segundo processo de lixiviação com 160,0050 g da amostra escolhida, contou com os mesmos procedimento e foi executado por três vezes, medido o pH a cada 30 mim perfazendo um total de 120 min.

4.6 Seleção da Fração Promissora

A fração *MESH 28* (Figura 5), a ser utilizada nos testes catalíticos, foi escolhida analisando sua composição química após caracterização indicada nos subitens 4.6.1, 4.6.2, 4.6.3 principalmente. Assim, ela foi submetida ao um novo ensaio por lixiviação ácida que contou com os mesmos procedimentos, executado por três vezes, porém com 160,0050 g em massa e volume de HCI (37%) de 2 mL em 640 mL de água. Para retirada do ácido, as amostras foram exaustivamente lavadas por duas vezes em faixas de pH diferentes (pH 9 e 6) sob agitação constante *Shaker Marconi, MA 40.*



Figura 5: Rejeito magnético MESH 28 após redução do tamanho de partícula e lixiviação ácida.
4.7 Caracterização

4.7.1 Espectroscopia de emissão de raios-X (EDX)

A determinação da composição química semi-quantitativa do resíduo magnético foi realizada por Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por energia dispersiva em equipamento da *Shimadzu* modelo EDX- 720. Tal caracterização foi realizada no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais na Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.

A análise química do resíduo magnético das amostras *MESH 28*, antes e após a lixiviação ácida, foi realizada num Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por energia dispersiva, em equipamento da *Shimadzu* modelo EDX- 720. Tal caracterização foi realizada no Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA) da Escola Superior de Agricultura "Luis de Queiroz" da Universidade de São Paulo – ESALQ.

4.7.2 Difração de raios-X (DRX)

O difratograma de raios-X do resíduo magnético foi obtido num difratômetro da marca *Rigaku*, modelo *miniflex 600*, utilizando radiações de CuKα, filtro de níquel, voltagem de 30 kV e corrente do tubo de 30 mA, abertura da fenda de 0,15°, o feixe foi defasado em relação à amostra com velocidade de 1°/min e passo de 0,02°. Os difratogramas de raios-x foram obtidos em alto ângulo, nas faixas 20 de e 10° - 80°. Os difratogramas foram gerados antes e depois dos ensaios de lixiviação ácida.

Tentando identificar as fases cristalinas qualitativamente e quantitativamente, foi empregado nas amostras o método de refinamento por Rietveld do próprio aparelho (HILLIER, 2000).

4.7.3 Análise térmica

As curvas de Termogravimetria (TG) e Calorimetria exploratória diferencial (DSC) do resíduo magnético foram obtidas em um equipamento de análises térmica NETZSCH STA 449F3 com o intuído de quantificar a perda de massas das partículas. A análise foi conduzida com 50 mg na amostra *MESH 28*, antes e após a lixiviação

ácida, em forma de pó e secas. Elas foram analisadas numa taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio, de 25°C a 1400 °C.

4.7.4 Adsorção de nitrogênio

As análises foram realizadas utilizando 750 mg de amostras, sendo submetida ao equipamento Quantachrome NOVA 1000 versão 10.02. A área superficial específica foi obtida utilizando o modelo elaborado por Brunauer, Emmett e Teller (BET), sendo que as amostras foram degaseificadas à 250 °C por 2h antes de cada medida.

4.7.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para realização das caracterizações microestruturais foi utilizado Microscópios Eletrônicos de Varredura (MEV) - FEI *Magellan* 400 L, acoplado com sistema para microanálise química por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio X (EDS). Tal caracterização foi realizada no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais na Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.

4.7.6 Comportamento magnético.

O comportamento magnético qualitativo do resíduo magnético da amostra *MESH* 28 foi estudado colocando 0,1 g do material em 10 mL de água Mili-Q. Posteriormente a solução foi agitada até que o material ficasse em suspensão e, em seguida, foi colocado um imã na parede do frasco.

4.8 Métodos Analíticos

4.8.1 Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados neste trabalho apresentam grau analítico. Peróxido de hidrogênio 30% (m/v) EMSURE; ácido sulfúrico 97% VETEC; Hexazinona com pureza de 99,9 %. Todas as soluções foram preparadas com água purificada (18.2 M Ω cm, 0,039 mg L⁻¹ de C) obtida por um sistema de purificação Millipore Milli-Q water (Eschborn, Alemanha).

4.8.2 Método para determinação do decaimento de hexazinona em reações do tipo Fenton por Cromatografia Líquida Alta Eficiência

Foi utilizado um cromatógrafo da marca *Shimadzu* equipado com sistema de gradiente de alta pressão composto por duas bombas LC-20AD, detector de arranjo de diodos SPD-M20A, forno para termostatização de coluna CTO-20A, injetor automático SIL-20A HT, interface controladora CBM-20A, sendo o controle e aquisição e tratamento dos dados efetuado com o software LC *Solution* v.1.25.

A análises foram efetuados em modo gradiente utilizando como fases móveis água (fase A) e acetonitrila (fase B), e uma coluna Kinetex C18 da marca Phenomenex com dimensões de (250 X 4,6) mm, tamanho de partícula igual a 5 µm, termostatizada a 40°C. A vazão utilizada foi de 1,5 mL/min, o detector de arranjo de diodos foi ajustado para aquisição de 200 a 600 nm, e as injeções realizadas foram de 50 µL. O tempo total de análise e recondicionamento da coluna nas condições iniciais foi de 10 minutos; segue a programação do gradiente utilizado: tempo 0,00 - 20%B; tempo 2.00 - 20%B; tempo 4.00 - 50%B; tempo 6.00 - 50%B; tempo 8,00 - 20%B.

4.8.3 Avaliação da degradação do hexazinona em água sob diferentes condições

Os testes catalíticos foram efetuados em reator de vidro encamisado com dimensões de 6 cm de diâmetro e altura de 7,5 cm (aproximadamente 150 mL de volume total), com tampa de plástico e orifício centralizado para amostragem. Os experimentos foram conduzidos com agitação mecânica vigorosa (1500 rpm) e termostatizado através de circulação de água a 40°C.

Já os testes de degradação foram efetuados com solução aquosa de 100 ml, contendo 1 ml (10 ppm) de hexazinona, 1 g de catalisador e temperatura constante de 40°C. O planejamento estatístico de experimentos foi do tipo composto central, onde os fatores considerados foram a concentração de peróxido de hidrogênio e o pH da solução (Tabela 8). A superfície de resposta foi a porcentagem de decaimento da hexazinona em relação à sua concentração inicial fixa em 10 ppm.

Tabela 8: Matriz	Tabela 8: Matriz do planejamento de experimentos.			
	[H ₂ O ₂]	nH		
Experimento	(mol/L)	рп		
1	0,05	3		
2	0,075	6		
3	0,05	9		
4	0,1	3		
5	0,1	9		
6	0,039	6		
7	0,075	1,75		
8	0,11	6		
9	0,075	6		
10	0,075	10,24		
11	0,075	6		
12	0,075	6		
13	0,075	6		

Quatro outras condições foram testadas visando aumentar a probabilidade de se ajustar um modelo de superfície de resposta de vido a complexidade dos dados. Todos os testes estão dentro do espaço experimental do planejamento estatístico (Tabela 9).

ab	e <u>la 9: Matriz comple</u>	ementar do planejar	nento de experime	ntos
		[H ₂ O ₂]	nH	
	Experimento	(mol/L)	pri	
	14	0,0625	4,5	
	15	0,0875	4,5	
	16	0,0625	7,5	
	17	0,0875	7,5	

Tabela 9: Matriz complementar do planejamento de experimentos.

Nos experimentos foram feitas amostragens a cada 10 minutos num tempo total de 3 h, sendo as amostras imediatamente filtradas em filtro de membrana 0,22 μ m e conservadas em temperatura de -20°C. As amostras foram analisadas quanto a

concentração de peróxido de hidrogênio, concentração de ferro em solução e concentração de hexazinona. As variáveis consideradas na superfície de respostas foram a porcentagem de hexazinona degradada, bem como a quantidade de ferro em solução, visando-se um processo com máxima degradação, menor concentração de peróxido de hidrogênio e com a menor necessidade de acertos de pH do meio. As análises dos planejamentos de experimento foram realizadas através do *software Design Expert 9.0 (StatEase)*.

4.8.4 Determinação do Peróxido de Hidrogênio

A concentração de H₂O₂ residual foi realizada imediatamente após a retirada das amostras, adaptando a metodologia do quite *GLICOSE Liquiform - Labtest*. Adicionou-se 0,01 mL da amostra juntamente com 1 mL do quite. A solução foi levada à banho termostático, onde permaneceu por 10 min a temperatura constante de 40°C. Em seguida ela foi submetida a espectrofotometria na região do visível (505 nm) num espectrofotômetro DM-SPEC-2 (DIGIMED). Tal procedimento se baseia na reação do H₂O₂ com a glicose formando um complexo de cor rósea, onde a intensidade da cor está associada à concentração de peróxido.

4.8.5 Determinação do ferro total em solução

Para a determinação e quantificação de Ferro total presente em solução utilizou-se a adaptação do método calorimétrico da ortofenantrolina (NBR 13934/1997), baseado na reação dos íons ferroso com o reagente 1,10 fenantrolina. Primeiramente, utilizou-se 240 µm de água Mili-Q, 500 µm da amostra e 100 microlitros de metabisulfito (utilizado par sessar a decomposição do peróxido), sendo as amostras colocadas em banho termostático a 30°C por 10 min. Em seguida acrescentou-se 20 µL de hidroxilamina e as amostras retornaram para o banho por 10 min. Posteriormente, acrescentou-se 100 µL de tampão e 40 µL de 1, 10 fenantrolina, gerando 1 ml de composto que foi levado ao banho por mais 10 min. O composto gerado apresenta absorção característica no comprimento de onda de 510 nm.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização do Resíduo Magnético

5.1. 1 Separação granulométrica

A técnica de separação granulométrica por peneiramento foi utilizada para diferenciar as várias frações do resíduo magnético, com o objetivo de melhorar a caracterização do material devido a homogeneização dos sólidos e da obtenção de partículas de mesmo tamanho, mas também, facilitar as análises em EDX. A tabela 10 e a figura 6 destacam a quantidade das frações granulométricas e a frequência, após todo o processo de separação.

Análise Granulométrica					
MESH	Massa (g)	Diâmetro (µm)	% de massa retida	% Acumulativa	
10	215,58	1800	1,2	98,8	
14	548,73	1700	3,1	95,7	
20	1573,75	850	9,0	86,7	
28	2988,01	600	17,1	69,6	
35	3680,05	425	21,0	48,6	
48	2827,3	300	16,1	32,5	
FUNDO	5686,33	<300	32,5	0	
TOTAL	17519,75		100,0		

Tabela 10: Amostras geradas por separação granulométrica.



Figura 6: Histograma da frequência de massas retidas das frações granulométricas do resíduo magnético.

Já a figura 7 destaca a porcentagem máxima das frações que passaram pela peneira. Nela é possível perceber que o diâmetro das frações granulométricas ficaram entre $300 \le diâmetro \le 1800 \mu m$, ou seja, 66,3% do total da amostra ficaram retidas entre esses diâmetros. Já o restante da amostra que acumularam no fundo são menores que 300 µm, o que representa 33,7%.



Figura 7: Histograma da distribuição de frequência acumulativa das frações granulométricas do resíduo magnético.

5.1.2 Redução e análise tamanho de partícula

Afim de aumentar a área superficial das 7 partículas e assim otimizar eficiência do catalisador, as amostras passaram por redução do tamanho de partícula em moinho de bolas. A tabela 11 destaca a perda de massa das amostras, antes e após passarem por tal redução.

	MOÍMHO DE BOLAS				
MESH	Massa g (a)*	Massa g (p)**	Perda de massa (%)		
10	-	-	-		
14	270	239,24	11,39		
20	280	270,37	3,44		
28	263,45	254,08	3,56		
35	276,93	276,62	0,11		
48	275,49	274,88	0,22		
FUNDO	285,23	284,51	0,25		
BORRA	293,5	292,51	0,34		

Tabela 11: Massas das amostras colocadas no moinho de bolas.

* em gramas antes de colocar no moinho de bolas.

** Peso em gramas após a retirada do moinho de bolas.

A amostra *MESH* 10 foi desprezada por apresentar baixa quantidade de material e também, por esta apresentar grande quantidade de impurezas não mineralógicas (pedaços de madeira e plástico). Com o restante observou-se a diminuição da perda de massa durante o processo, em virtude da otimização da secagem.

As amostras que mais sofreram redução do tamanho de suas partículas foram a MESH 14 e MESH 28 (Figura 8 e 9). De acordo com as figuras, e com seus dados, foi possível identificar que a amostra *MESH* 14 possui frequência relativa acumulada de suas partículas entre 10%, 50% e 90%, o que representa um diâmetro acumulativo 2,6785µm 5,5013µm e 9,7301µm respectivamente. Já a amostras *MESH* 28 apresentou diâmetro acumulativo de 3,4304µm, 5,8352µm e 9,3230µm para a mesma frequência relativa acumulada. Cabe salientar que ambas as amostras apresentaram desvio padrão menores e estreita distribuição do tamanho de suas partículas, o que significa que ambas apresentam maiores áreas superficiais que as outras amostras.



Figura 8: Distribuição do tamanho de partícula da amostra de rejeito magnético MESH 14.





A tabela 12 ilustra o resultado da redução após 24 h ininterruptas de cada amostra em moinho de bola. As outras distribuições do tamanho de partículas, das amostras do rejeito magnético, encontram-se ilustradas no anexo A.

		TAM	IANHO DE P	ARTÍCULA			
	14	20	28	35	48		
MESH	(1700 µm)	(850 µm)	(600 µm)	(425 µm)	(300 µm)	FUNDO	BORRA
Media (µm)	5,926	14,192	6,148	8,880	11,019	8,002	7,754
Desvio (µm)	2,8335	41,2127	2,3545	3,7641	6,2126	3,2648	2,98

Tabela 12: Tamanho médio de partícula das amostras do rejeito magnético.

5.1.3 Pré-caracterização das amostras por DRX

A pré-caracterização por DRX das 7 amostras do material foi feita com o intuito de identificar a presença da estrutura cristalina da magnetita natural no rejeito magnético e também, a estruturas cristalinas de outros minerais (Figura 10).



Figura 10: Sobreposição do DRX das 7 amostras rejeito magnético.

Na figura 10 é possível perceber que o padrão cristalográfico da magnetita apareceu em todas as 7 amostras e foram comparados com os valores de 20 de padrão e intensidade relativa da magnetita com os respectivos planos de difração do arquivo JCPDS, Nº. 19-0629, que são: (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), (620), (533) e (622). Todos os dados demostraram estar dentro dos padrões para o referido mineral. Porém, foi possível observar a presença de outras estruturas

cristalinas, sendo que os minerais dolomita $(CaMg(CO_3)_2)$ e calcita $(CaCO_3)$ foram identificadas nas 7 amostras e apresentaram maior intensidade nas amostras FUNDO e BORRA. Já brushita $(Ca(HPO_4) \cdot 2H_2O)$ apresentou picos de intensidade detectáveis apenas em 2 amostras FUNDO e BORRA.

As amostras apresentaram picos de intensidade relativa de minerais que o banco de dados do aparelho não conseguiu identificar. No entanto, baseado na composição mineralógica e química da jazida e em literatura consultada (BRUMATTI, 2007) acredita-se que esses picos sejam referentes a apatita $(Ca_5(PO_4)_3 (F, CI, OH)$ fluorapatita, clorapatita e hidroxiapatita) e flogopita $(KMg_3(AISi_3O_{10})(OH)_2)$ presentes em todas as amostra.

A estrutura cristalinas da magnetita e dos outros minerais foram tentativamente quantificados pelo método de refinamento de estrutura conhecido como Rietveld (HILLIER, 2000), onde foram considerados a altura, largura e posições das reflexões para determinar a estrutura do material (Figura 11).



Figura 11: Quantificação pelo método Rietveld das 7 amostras do rejeito magnético.

Pela utilização do método foi possível observar que as amostras com menos impurezas e com maior quantidade de magnetita foram *MESH 14 e MESH 28,* com uma porcentagem em massa superior a 90%.

5.1.4 Análise térmica antes da lixiviação ácida

A análise térmica foi empregada para investigar a variação de massa da amostra *MESH 28* do rejeito magnético e, consequentemente a mudança de fase da magnetita em função do aumento da temperatura (Figura 12).



Figura 12: Curvas TG/DSC da amostra *MESH* 28 do rejeito magnético e outros minerais antes do processo de lixiviação ácida.

Na curva TG foi possível observar a perda de massa em 4 eventos térmicos distintos. No primeiro, a temperatura onde se observou a primeira perda de massa foi a 52,8°C, 3,6 mim após a reação ter iniciado. O segundo ponto de perda de massa foi a uma temperatura de 452,7°C após 75min de reação. Essas reduções de massas podem estar associadas à perda de água e dos sítios de hidroxila da magnetita natural respectivamente e à sua mudança de fase para outros tipos de óxido de ferro. (LIANG, et al. 2013).

Posteriormente, há uma queda brusca de massa, cujo seu ponto de temperatura inicial se deu a 636.4°C, após 83min de aquecimento. Por fim, o último ponto de perda de massa se iniciou a uma temperatura de 1109,8°C, após 114 min do início da análise. Essas duas reduções de massas da amostra podem estar associadas a decomposição da calcita e da dolomita respectivamente e consequente liberação de CO₂, como pode ser observado na curva DSC nas temperaturas entre 800 e 900°C. (SILVA, et al. 2005). Durante todo o processo, a perda de massa foi de aproximadamente 6,2%, ou seja, 3,12 mg da amostra.

5.1.5 Análise por lixiviação ácida

Após passar por todo o processo de pré-caracterização, identificou-se a presença de magnetita natural e de outras estruturas cristalinas nas 7 amostras. Tentando melhorar a eficiência do material e promover seu enriquecimento em magnetita, as amostras foram submetidas ao ensaio de lixiviação ácida para a eliminação/redução dos minerais que são considerados impurezas (Tabela 13).

		<u>}</u>		<u> </u>	-
				Variação	Perda de
				do pH	massa (%)
AMOSTRAS	Tempo	*M _{IA} (g)	**M _{FA} (g)	inicial (0,5)	
MESH 14	4h30min	20,0054	18,6758	5,41	6,65
MESH 20	4h30min	20,0042	18,7072	4,75	6,48
MESH 28	4h30min	20,0168	18,7024	5,02	6,57
MESH 35	4h30min	20,0174	18,6815	4,92	6,67
MESH 48	4h30min	20,0701	18,7199	5,15	6,73
FUNDO	4h30min	20,0061	18,6167	4,46	6,94
BORRA	4h30min	20,0213	18,3417	4,86	8,39

Tabela 13: Processo de lixiviação ácida das amostras de rejeito magnético.

M_{IA} (g): Massa inicial da amostras.

M_{FA} (g): Massa final da amostra.

Através do processo de lixiviação foi possível contatar que todas as soluções ácidas a pH 0,5, contendo as amostras de magnetita natural, sofreram variação em seu pH. No entanto, as que mais apresentaram variação ao longo do tempo foram a amostra *MESH 14, 28 e 35*, o que indica que durante o processo, a quantidade de minerais (impurezas) que lixiviaram na presença de ácido clorídrico foi maior, contribuindo para o aumento do pH da solução.

5.1.6 Análise quali e semi-quantitativa por EDX do rejeito magnético

As análises por EDX foram realizadas com o objetivo de identificar a composição química das amostras, bem como a sua quantificação. As tabelas 14 e

15 mostram as análises por EDX do rejeito magnético antes e após os ensaios por lixiviação ácida.

	MESH 14	MESH 20	MESH 28	MESH 35	MESH 48	FUNDO	BORRA
	Massa (%)						
Mg	0,000%	0,808%	0,596%	0,00%	0,707%	0,731%	0,00%
Al	0,585%	0,726%	0,500%	0,475%	0,484%	0,328%	0,469%
Si	0,887%	0,871%	0,895%	1,005%	0,957%	0,775%	0,685%
Р	0,674%	0,544%	0,375%	0,329%	0,596%	0,857%	1,029%
S	0,948%	0,943%	0,998%	1,209%	1,395%	1,405%	1,780%
К	0,116%	0,084%	0,078%	0,068%	0,053%	0,054%	0,049%
Са	6,102%	4,603%	4,109%	5,045%	5,765%	7,158%	8,254%
Ti	2,225%	2,085%	2,032%	1,940%	1,765%	1,667%	1,779%
V	0,387%	0,380%	0,377%	0,361%	0,336%	0,310%	0,320%
Cr	0,105%	0,097%	0,111%	0,103%	0,106%	0,108%	0,120%
Mn	0,708%	0,723%	0,742%	0,731%	0,729%	0,714%	0,684%
Fe	86,905%	87,880%	88,943%	88,494%	86,849%	85,614%	84,492%
Cu	0,040%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,040%
Zn	0,084%	0,076%	0,080%	0,076%	0,077%	0,071%	0,070%
Sr	0,130%	0,088%	0,083%	0,094%	0,109%	0,134%	0,160%
Zr	0,068%	0,062%	0,050%	0,044%	0,045%	0,052%	0,049%
Nb	0,037%	0,029%	0,030%	0,027%	0,028%	0,023%	0,021%

Tabela 14: EDX das amostras do rejeito magnético antes da lixiviação ácida.

Tabela 15: EDX das amostras do rejeito magnético após da lixiviação ácida.

	MESH 14	MESH 20	MESH 28	MESH 35	MESH 48	FUNDO	BORRA
	Massa (%)						
Mg	0,000%	0,000%	0,645%	0,708%	0,706%	0,600%	0,573%
Al	0,685%	0,880%	0,552%	0,598%	0,461%	0,399%	0,394%
Si	0,881%	0,907%	0,889%	1,051%	0,890%	0,814%	0,791%
Р	0,662%	0,569%	0,282%	0,326%	0,371%	0,798%	0,997%
S	0,810%	0,776%	0,880%	1,047%	1,265%	1,239%	1,321%
К	0,107%	0,064%	0,050%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%
Са	3,575%	2,059%	1,509%	2,114%	2,536%	3,919%	4,585%
Ti	2,302%	2,157%	2,085%	2,053%	1,855%	1,748%	1,906%
V	0,398%	0,386%	0,391%	0,364%	0,348%	0,332%	0,352%
Cr	0,099%	0,100%	0,112%	0,102%	0,107%	0,120%	0,133%
Mn	0,737%	0,738%	0,750%	0,733%	0,731%	0,699%	0,684%
Fe	89,424%	91,165%	91,676%	90,721%	90,543%	89,115%	88,039%
Cu	0,040%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%
Zn	0,085%	0,072%	0,080%	0,078%	0,072%	0,071%	0,063%
Sr	0,076%	0,042%	0,030%	0,043%	0,051%	0,081%	0,101%
Zr	0,055%	0,053%	0,043%	0,034%	0,037%	0,040%	0,036%
Nb	0,033%	0,033%	0,027%	0,028%	0,027%	0,024%	0,024%

Nas duas tabelas foi possível perceber a forte presença do elemento Fe em todas as amostras, acima de 85%, além disso há a presença de outros metais de

transição (Al, Ti, Cr, Mn) importantes para realizar a reação do tipo *Fenton* (COSTA et al., 2006; ZHONG et al., 2013; ZHOU et al., 2015a; ZHOU et al., 2015b).

Também se identificou a presença do elemento cálcio (Ca) em quantidade consideráveis, pois este elemento está presente na estrutura cristalina da calcita, brushita, dolomita e apatita. Porém, salienta-se que a quantidade de Ca diminuiu após o ensaio por lixiviação ácida, demonstrando que o método utilizado, para a retirada de impureza funcionou. Já o Magnésio (Mg) foi totalmente lixiviado na amostra *MESH* 20 e o elemento potássio (K) nas amostras *MESH* 35, 48, FUNDO e BORRA. Destacase a persistência do elemento P ao ensaio de lixiviação, o que leva a crer que a estrutura cristalina da apatita ainda persiste nas amostras.

Alguns elementos, como o Ti, apresentaram aumento da porcentagem de massa em relação as amostras. Tal fato é muito importante, pois segundo Liang et al (2010) destacaram a eficiência desse metal de transição na reação do tipo *Fenton.*

Por fim, após as amostras passarem por um processo de précaracterização, a fração do rejeito magnético (*MESH* 28) foi escolhida para promover os testes catalíticos, e assim, promover a degradação do herbicida hexazinona. Tal escolha se baseou no seu teor de ferro e em suas propriedades cristalinas, pois ela apresentou menos impurezas que as outras amostras, e isso poderá levar a um desempenho catalítico melhor. Assim, a amostra foi submetida novamente ao processo de lixiviação ácida, análise do tamanho de partícula, BET, DRX, análise térmica, EDX, MEV e comportamento magnético. Seus resultados são mostrados a seguir.

5.2 Caracterização após a Lixiviação Ácida

5.2.1 Lixiviação ácida da amostra MESH 28

Após constatar que o método de lixiviação funcionou, ele foi novamente utilizado para eliminar as impurezas (carbonatos, fosfatos, silicatos, etc) da amostra *MESH* 28 (Figura 13).



Figura 13: Histograma de lixiviação ácida da amostra MESH 28.

A maior quantidade de impurezas eliminadas se deu durante o primeiro processo de lixiviação, onde pode-se observar a elevação do pH até 4,48 após 120 min, indicando a purificação do material. Já nos outros processos há pouca variação do pH, sugerindo que a purificação ocorreu, principalmente, durante a primeira etapa. A recuperação em massa da amostra foi de aproximadamente 76,9%.

5.2.2 Análise do tamanho de partícula da amostra MESH 28

A figura 14 destaca a amostras *MESH 28* após passar pelo processo de lixiviação ácida. Nela é possível observar que a amostras praticamente não apresentou variação na distribuição do tamanho de suas partículas.



Figura 14: Distribuição do tamanho de partícula da amostra MESH 28 após a lixiviação ácida.

De acordo com a figura e com os dados, foi possível constatar que por volta de 10% das partículas apresentaram diâmetro acumulativo de 3,8289 µm. Já 50 % das partículas apresentaram diâmetro acumulativo de 5,8033 µm e 90% das partículas apresentaram diâmetro acumulativo de 8,4818 µm. Portanto, a média do tamanho de partícula da amostra foi de 6,01041 µm, com um desvio padrão de 1,8479 µm. Também, percebeu-se que a amostra apresentou um tamanho distribuição relativamente mais estreita quando comparada com a amostra *MESH 28* antes do processo de lixiviação ácida, o que significa que sua área superficial aumentou.

5.2.3 Comportamento magnético MESH 28

O comportamento magnético qualitativo da amostra *MESH* 28 foi estudado colocando o material em solução na ausência e presença de um imã (Figura 15). Na ausência do imã percebeu-se que as partículas do rejeito magnético purificado (RMP) ficaram em suspensão e lentamente foram precipitando no fundo do frasco. Porém, quando na presença de um imã, as partículas se aglomeraram rapidamente na parede do frasco devido a interação do material com o campo magnético formado.



Figura 15: Comportamento magnético da amostra *MESH* 28 após a lixiviação ácida: a) na ausência de imã e b) na presença do imã.

5.2.4 Área superficial (BET) MESH 28

A área superficial de um catalisador é um importante parâmetro para o entendimento de suas propriedades catalíticas, pois quanto maior sua área superficial melhor poderá ser seu desempenho, devido ao maior contato da fase ativa do catalisador com os reagentes (DESTRO, 2012). A amostra *MESH* 28, após a lixiviação, apresentou medida de BET de 1,41 m² g⁻¹. Isso indica que o material possui baixa área superficial, mas não impede que ele seja usado como catalisador, já que trabalhos publicados indicaram sua eficiência (AVETTA et al., 2014; HONGPING et al., 2015 e MINELLA et al., 2014).

5.2.5 DRX da amostra MESH 28

Após o processo de lixiviação ácida a amostra *MESH* 28 foi submetida novamente ao DRX para analisar o padrão cristalográfico e verificar se, além da estrutura cristalina da magnetita, ainda restavam outras estruturas (Figuras 16 e 17).



Figura 16: DRX da amostra MESH 28 antes do processo de lixiviação ácida.



Figura 17: DRX da amostra MESH 28 após o processo de lixiviação ácida.

Ao comparar os DRX's, foi possível perceber que os picos referentes à magnetita natural permaneceram. Já o primeiro pico, possivelmente referentes a flogopita desapareceu e os outros dois picos, possivelmente referente a apatita (fluorapatita, clorapatita e hidroxiapatita) diminuíram consideravelmente. Os picos referentes a calcita e a dolomita também desapareceram.

Também, os DRX's indicam claramente que o processo de lixiviação ácida funcionou, pois degradou consideravelmente os minerais considerados impurezas e manteve a estrutura cristalina da magnetita natural.

5.2.6 Análise semi-quantitativa por EDX MESH 28

A técnica de EDX foi novamente utilizada para determinar a composição qualitativa e semi-quantitativa da amostra *MESH* 28, antes e depois do processo de lixiviação ácida. Seus resultados foram obtidos como elementos e dados como óxidos (Tabelas 16 e 17).

Elemento (óxidos)	Q (ppm)	Q %
MgO	84185,88	8,4186
SO₃	40093,45	4,0093
SiO2	39286,57	3,9287
Al ₂ O ₃	30068,68	3,0069
TiO ₂	27922,12	2,7922
P ₂ O ₅	20049,74	2,0050
CaO	16775,58	1,6776
MnO	6763,23	0,6763
ZnO	495,11	0,0495
ZrO ₂	212,61	0,0213
CuO	208,88	0,0209
NbO	176,50	0,0176
SrO	119,21	0,0119
Fe ₃ O ₄	733640,00	73,3640

Tabela 16: EDX das amostras *MESH* 28 antes da lixiviação ácida.

Tabela 17: EDX das amostras *MESH* 28 após a lixiviação ácida.

Elemento (óxidos)	Q (ppm)	Q (%)
SO₃	31806,25	3,1806
SiO ₂	13920,36	1,3920
Al ₂ 0 ₃	28891,56	2,8892
TiO ₂	28124,05	2,8124
P ₂ O ₅	15112,02	1,5112
CaO	3365,37	0,3365
MnO	7230,47	0,7230
ZnO	539,76	0,0540
ZrO ₂	211,66	0,0212
CuO	270,80	0,0271
NbO	177,98	0,0178
SrO	56,34	0,0056
Fe ₃ O ₄	870290	87,0290

De acordo com a análise em EDX, antes e depois do processo de lixiviação ácida da amostra *MESH* 28, constatou-se que o Magnésio (Mg) foi totalmente degradado. Já os elementos enxofre (S), silício (Si), alumínio (Al), fosforo (P), cálcio (Ca) e estrôncio (Sr) sofreram perda de massa da ordem de 20,67%; 64,57%; 3,92%, 24,63%; 79,94%; e 52,66% respectivamente.

A redução, principalmente do Ca, Mg foi bastante interessante, uma vez que eles podem interferir negativamente no desempenho catalítico da magnetita natural. Quando há o excesso desses elementos, pode ocorrer o aumento do pH da solução e interferir na geração de radicais, pois os íons Fe³⁺ começam a precipitar, diminuindo drasticamente sua interação com o peróxido de hidrogênio e, consequentemente, a produção de [•]OH (NOGUEIRA et al., 2007).

Já a persistência do elemento P ocorreu, porque os ensaios foram feitos com ácido clorídrico. Em estudo para a retirada de fósforo de minérios de ferro, Jin et al (2006) destacaram que a maior porcentagem de fosforo retirada durante os ensaios de lixiviação ácida se deram na presença de ácido sulfúrico, quando comparados com ácido nítrico e clorídrico.

5.2.7 Microscopia eletrônica de varredura MESH 28 (MEV)

A figura 18 destaca a imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra *MESH* 28 antes da lixiviação ácida. De modo geral, na amostra observa-se a distribuição da magnetita natural em partículas com formas e tamanhos irregulares. Além da magnetita natural foi possível observar a presença de outros elementos minerais, em virtude da composição química complexa da amostra. Tal identificação foi possível devido a mapeamento por EDS das amostras (Figura 19).



Figura 18: MEV da amostra MESH 28 antes da lixiviação ácida.



Figura 19: Composição dos elementos Ca (cálcio), Ti (titânio), Fe (ferro) e O (oxigênio) distribuído pela amostra *MESH* 28 antes da lixiviação ácida.

A Figura 20 destaca a imagem da amostra *MESH* 28 após o processo de lixiviação acida. Nela é possível observar mais espaços vazios, além da distribuição irregular das formas e partículas da magnetita. A Figura 21 destaca como ficou a distribuição dos elementos após a lixiviação ácida da amostras. Nela é possível observar a significativa diminuição do elemento cálcio e a permanência dos elementos ferro, oxigênio e titânio.



Figura 20: MEV da amostra MESH 28 após a lixiviação ácida.



Figura 21: Composição dos elementos Ca (cálcio), Ti (titânio), Fe (ferro) e O (oxigênio) distribuído pela amostra *MESH* 28 após a lixiviação ácida.

5.2.8 Análise térmica MESH 28

A curvas TG/DSC da amostra *MESH* 28 contendo magnetita natural e os outros minerais são apresentadas na figura 22.



Figura 22: Curvas TG/DSC da amostra MESH 28 após o processo de lixiviação ácida.

Ao comparar as curvas TG da amostra *MESH* 28, antes e depois da lixiviação ácida, percebeu que ela continuou apresentando a primeira perda de massa antes da temperatura alcançar 100°C, o que está associada à perde de água adsorvida na superfície da amostra. A partir daí, observa-se perdas de massas sucessivas até a temperatura de 800°C, o que indica que a amostra está passando pela perda de seus sítios de hidroxila e alteração da estrutura cristalina da magnetita para a maguemita e desta para hematita (Liang et al., 2013). Essas transformações de fases são comprovadas pelo grande pico exotérmico formado na curva DSC a uma temperatura próxima de 600°C.

Cabe salientar que a presença de outros metais de transição na composição química da magnetita natural, aumenta a quantidade de sítios de hidroxila na sua superfície, possuindo um papel vital na atividade catalítica de óxidos de ferro (Liang et al., 2013). Também, as temperaturas de mudança de fase estão de acordo com literatura, devido ao tamanho das partículas da magnetita natural (CHEN, 2013).

Posteriormente, a amostra se estabiliza e ocorre uma nova perda de massa, só que agora de maneira brusca. Tal queda, assim como na amostra antes da lixiviação ácida, está associada a decomposição de carbonatos (calcita e da dolomita). Durante todo processo, a perda de massa foi de 2,2%, o que corresponde a 1,1 mg.

5.3 Testes catalíticos com o Rejeito Magnético Purificado

Os experimentos de avaliação da atividade catalítica do rejeito magnético purificado (RMP) foram conduzidos conforme planejamento estatístico do tipo superfície de resposta, conforme seção 4.7.2. Os perfis cromatográficos em função do tempo para a condição de concentração de peróxido igual a 0,0875 mol/L e pH 4,5 podem ser visualizados nas Figuras 23, 24 e 25.



Figura 23: Perfil cromatográfico do meio reacional após 10 minutos de reação – $[H_2O_2]$ =0,0875 mol/L, pH = 4,5.

Como pode ser visualizado na Figura 30, o tempo de eluição da hexazinona é de 5,75 minutos, e após 10 minutos já podem ser observados pelo menos 9 intermediários de degradação com tempos de eluição no intervalo entre 2 e 5 minutos, provavelmente mais hidrofílicos e/ou de menor massa molecular que a hexazinona, uma vez que se tratam de produtos de degradação oxidativa por parte do ataque de radicais livres gerados a partir da reação de *Fenton*. Após 20 minutos de reação é possível observar pelo menos 15 intermediários de degradação (Figura 31), sendo que em 50 minutos a hexazinona e os intermediários mais intensos inicialmente gerados praticamente não são detectados (Figura 32).



Figura 24: Perfil cromatográfico do meio reacional após 30 minutos de reação – $[H_2O_2]$ =0,0875 mol/L, pH = 4,5.



Figura 25: Perfil cromatográfico do meio reacional após 50 minutos de reação – $[H_2O_2]$ =0,0875 mol/L, pH = 4,5.

Independentemente da condição utilizada, os perfis cromatográficos se apresentaram bastante similares (aparentemente com os mesmos intermediários), porém com diferentes tempos de decaimento e aparecimento das espécies, conforme a condição.

O intuito inicial era o de se aplicar modelos cinéticos aos dados de decaimento da hexazinona em função do tempo para cada uma das condições testadas, e dessa forma utilizar as constantes de velocidade como respostas no planejamento estatístico, porém nenhum modelo testado apresentou ajuste adequado, como pode ser exemplificado para a condição 0,0875mol/L de peróxido de hidrogênio e pH 4,5 na tabela 18 e figura 26. Vide anexo B1 a B13 para dados de decaimento do hexazinona para todas as condições testadas.

Modelo cinético	Equação linear	Gráfico	parâmetros
ordom zoro	$C_{1} = C_{2}$ kat	Curet	k ₀ = 0,2145
ordeni zero	Ct = C0 = K0.t	Of VS. I	$r^2 = 0,9204$
primaira ardam	$\ln(\Omega/\Omega_{c}) = -k_{c}t$	$\ln(C_1/C_2)$ vo t	k ₁ = 0,1376
primeira ordeni	$\Pi(\mathbf{C}_{\mathbf{f}}^{*}\mathbf{C}_{0}) = -\mathbf{K}_{1}\mathbf{I}$	III(C# C0) vs. t	$r^2 = 0,8772$
aggunda ardam	1/C 1/C k-t	1/C vo t	k ₂ = 1,9183
segunda ordeni	1/Ct - 1/C0 = K2.t	1/Ot vs. t	r ² = 0,4577
			ρ = 30,203
Chan e Chu (2003)	$C_t/C_0 = 1 - t/(\rho - \delta t)$	t/(1 - C _t /C ₀) vs. t	δ = 0,303
			$r^2 = 0,4860$

Tabela 18– Modelos cinéticos testados - condição: 0,0875mol/L de H₂O₂, pH 4,5



Figura 26: Dados experimentais e previstos pelos modelos testados – $[H_2O_2] = 0,0875 \text{ mol/L}, pH = 4,5.$

Apesar de não apresentar um ajuste adequado, o modelo proposto por Chan e Chu (2003) é o que mais se aproxima dos dados experimentais. Este modelo foi desenvolvido originalmente para a reação de Fenton em meio homogêneo com dados de degradação do herbicida atrazina. No desenvolvimento do modelo foram consideradas reações paralelas que podem ocorrer na reação de Fenton em presença de um substrato oxidável e que podem levar à perda de capacidade oxidativa ao longo do tempo, de acordo com o quadro 1. Nesse modelo os parâmetros ρ e δ se referem à velocidade inicial de degradação (1/ ρ) e à máxima capacidade de oxidação (1/ δ).

Em todas as condições testadas observou-se a lixiviação de ferro ao longo do tempo (vide anexo B1 a B13), o que provavelmente torna o mecanismo global de degradação bem mais complexo, pois além de reações heterogêneas e possíveis fenômenos de adsorção, ocorrem simultaneamente reações em meio homogêneo com as respectivas reações paralelas propostas por Chan e Chu (2003), o que justifica o não ajuste dos dados aos modelos testados.

cadio i i occinere reagees paraieras aurante a reagas de remen
Reações na ausência de um substrato oxidável
$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe(OH)^{2+} + {}^{\bullet}OH$
$^{\bullet}\text{OH} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})^{2+}$
$Fe(OH)^{2+} + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O$
$H_2O_2 + 2Fe^{2+} + 2H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + 2H_2O$
Reações na presença de substratos orgânicos (RH)
$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow {}^{\bullet}OH + OH^{-} + Fe^{3+}$
$^{\bullet}\text{OH} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{OH}^{-} + \text{Fe}^{3+}$
${}^{\bullet}OH + RH \rightarrow H_2O + R^{\bullet}$
$R^{\bullet} + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + Produto^{\bullet}$
$2R^{\bullet} \rightarrow RR$ (dímero)
R^{\bullet} + Fe ²⁺ + H ⁺ \rightarrow RH + Fe ³⁺
$^{\bullet}OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + ^{\bullet}OOH$
$2^{\bullet}OH \to H_2O_2$
$H_2O_2 + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + {}^{\bullet}OOH$
Reações concorrentes que levam à perda do poder
oxidativo
•OOH + Fe ²⁺ \rightarrow -OOH + Fe ³⁺
$^{\bullet}\text{OOH} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{O}_{2}\text{+} \text{Fe}^{2+} + \text{H}^{+}$
$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow RO_2^{\bullet} \rightarrow RO_2^{-} + Fe^{3+}$
➡ Produto

Quadro 1 – Possíveis reacões paralelas durante a reacão de Fenton

Fonte: CHAN; CHU, 2003.

Uma segunda tentativa de se obter uma resposta para o tratamento dos dados pelo método de superfície de resposta foi o de se ajustar uma equação não linear aos dados de cada experimento, e mesmo sem uma equação com significado químico, pode-se prever o tempo necessário para se atingir uma determinada concentração de hexazinona. Apesar do Brasil não possuir legislação quanto a concentração máxima permitida de hexazinona em águas de abastecimento, optouse pela concentração a ser atingida de 300 µg/L, baseado na legislação dos Estados Unidos e Austrália (HAMILTON et al., 2003).

O programa utilizado para se fazer as regressões possui um banco de dados de equações não lineares que são testadas, e desta forma cria-se um ranking de ajuste baseado nos testes estatísticos da regressão. Além da qualidade estatística da regressão optou-se por uma equação que fizesse sentido do ponto de vista químico, como por exemplo, uma equação com a qual não se pudesse prever resultados negativos de concentração e onde a concentração tende a zero conforme o tempo tende ao infinito. Em todas as condições experimentais testadas foram obtidas regressões satisfatórias (com base nos critérios descritos anteriormente) com o modelo de Ratkowsky. Na Figura 27 pode-se observar o resultado obtido para a regressão com os dados cinéticos da condição 0,0875mol/L de peróxido de hidrogênio e pH 4,5; para todas as outras condições testadas vide anexo B1 a B13.



Figura 27: Ajuste do modelo de Ratkowsky aos dados experimentais da condição $[H_2O_2]$ =0,0875 mol/L, pH = 4,5.

O mesmo procedimento foi seguido com os dados de concentração de ferro total em solução oriundo da lixiviação do catalisador, objetivando a construção de uma segunda superfície de resposta, onde se pudesse otimizar uma condição de concentração de peróxido e pH, que satisfizesse simultaneamente, o menor tempo para que a concentração de hexazinona atingisse uma concentração de 300 µg/L com a menor concentração de ferro em solução possível nesse tempo, uma vez que não é interessante do ponto de vista ambiental a inserção de ferro na água. Tanto os dados de tempo de degradação, como os de concentração de ferro em solução não se ajustaram a uma equação de superfície de resposta quadrática (máximo grau possível com o número de experimentos executados). Provavelmente devido ao complexo mecanismo que ocorre no processo de degradação e o amplo espaço experimental investigado.

Os resultados obtidos para o tempo necessário para que se atinja 300 µg/L de hexazinona, e a concentração de ferro em solução estimada neste tempo, para cada uma das condições testadas, são mostradas nas Figuras 28 e 29.



Figura 28: Resultados obtidos para o tempo necessário para que a concentração de hexazinona atinja $300 \ \mu g/L$ – resultados em minutos.



Figura 29: Resultados estimados de concentração de ferro total em solução no momento em que se atinge 300 μ g/L – resultados em mg/L.

Apesar de não ter sido possível os ajustes das superfícies de resposta, pode-se observar tendências no comportamento da reação em função das condições experimentais:

- Para uma mesma concentração de peróxido, observa-se que quanto menor o valor do pH, mais rápida é a reação. Um comportamento anômalo pode ser observado quando se tem uma concentração de peróxido igual a 0,0625 mol/L, pois a velocidade é menor em pH igual a 4,5 do que em pH igual a 7,5, apesar da concentração de ferro ser maior, de onde deveria se esperar que a contribuição da catálise homogênea fosse maior também e consequentemente a velocidade da reação.
- Em valores de pH maiores que 6,0, aumentos na concentração de peróxido tendem a diminuir a velocidade da reação, sendo este comportamento invertido para valores de pH igual ou menores que 6,0.

Em valores extremos de pH a reação se procede de forma mais lenta, sendo este comportamento menos pronunciado em meio ácido, provavelmente pela maior concentração de ferro total em solução devido a lixiviação, que provavelmente aumenta a contribuição da catálise homogênea.

Se considerarmos os valores de referência do CONAMA (vide tabela 4) para a concentração de ferro em água doce, somente a condição, em que se tem concentração de peróxido igual a 0,0625 mol/L e pH 7,5, poderia ser utilizada em águas consideradas de classe 1 (máximo de 0,3 mg/L de ferro), enquanto que qualquer outra condição (exceto peróxido igual a 0,075 mol/L e pH 1,24) poderia ser utilizada em águas consideradas de classe 3 (máximo de 5,0 mg/L de ferro). Levando-se em conta os valores de pH de águas naturais potencialmente contaminadas (ex.: lençóis freáticos) e que, após o tratamento da água é desejável que a mesma apresente pH próximo de 7,0 para fornecimento, as condições de reação onde se tem pH igual a 3,0, apesar de apresentarem cinéticas mais rápidas, são desfavoráveis devido a necessidade de acertos de pH antes e após o tratamento, de onde pode-se sugerir que dentre as condições estudadas nesse trabalho a que possui maior potencialidade para utilização é a que se utiliza de concentração de peróxido igual a 0,0625 mol/L e pH igual a 7,5.

6. CONCLUSÕES

No presente trabalho pode-se concluir que;

- Por meio da avaliação granulométrica foi possível analisar que o material possuía diversas frações; assim ele foi submetido a redução do tamanho de suas partículas, para aumentar o tamanho de sua área superficial. Nesse processo as amostras que apresentaram maiores reduções foram a MESH 14 e MESH 28.
- Nos resultados obtidos pelas técnicas de caracterização por EDX, DRX TG/DSC e MEV, comprovaram que a grande maioria do rejeito magnético é constituída de magnetita natural, além de outras estruturas cristalinas minerais. Após esse processo, o resíduo magnético, MESH 28, foi escolhido devido ao seu teor de ferro e suas propriedades cristalinas.
- Devido à presença de outras fases minerais (impurezas) em sua constituição, esta passou por enriquecimento através de ensaios de lixiviação ácida, que conseguiu solubiliza-las e preservou a estrutura da magnetita natural.
- ✓ A redução do tamanho de partícula e a lixiviação ácida da amostra MESH 28, resultaram numa redução estreita de partículas, com tamanho médio por volta de 6 µm (escala micrométrica). Por se tratar de um material não poroso, resultou numa área superficial de 1,41 m² g⁻¹ que pode ser considerada pequena, porém não impediu que o material fosse utilizado em catalise heterogênea.
- ✓ Os mecanismos envolvidos nas reações estudadas são complexos demais para serem ajustados a modelos cinéticos mais simples, assim como para serem modelados empiricamente por metodologia de superfície de resposta.
- ✓ Existem mecanismos de catálise homogênea e heterogênea operando simultaneamente, uma vez que se tem ferro em solução devido à lixiviação.
- ✓ Dentre as condições testadas, a que se apresenta com maior potencial para aplicações reais é a que se utiliza de concentração de peróxido igual a 0,0625
mol/L e pH 7,5, podendo ser ainda "otimizada" através de estudos em condições próximas a esta.

 O resíduo magnético enriquecido em magnetita tem potencialidade para ser utilizado como catalisador em reações do tipo Fenton para degradação de herbicidas em água.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Índice monográfico (Hexazinona). 2015.

ARSEGO, I. B. **Sorção dos herbicidas diuron e hexazinona em solo de texturas contrastantes**. 2009. 66p. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

ARMAS, E. D. Biogeodinâmica de herbicidas utilizados em cana-de-açúcar (Saccharum spp.) na sub-bacia do rio Corumbataí. 2006. 186p. Tese (Doutorado em Ecologia de Agrossistemas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". Universidade de São Paulo. Piracicaba, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13934**: água: determinação de ferro: método calorimétrico da ortofenantrolina. Rio de Janeiro, 1997.

AVETTA, P. et al. Activation of persulfate by irradiated magnetite: Implications for the degradation of phenol under heterogeneous photo-fenton-like conditions. **Environmental science & technology**, v. 49, n. 2, p. 1043-1050, 2014.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. Degradation of Phenol in Aqueous Solution by *Fenton*, Sono-*Fenton* and Sono-photo-*Fenton* Methods. **Clean - Soil, Air, Water**, v. 39, n. 2, p. 142-147, 2011.

BALDRIAN, P. et al. Decolorization of synthetic dyes by hydrogen peroxide with heterogeneous catalysis by mixed iron oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 66, n. 3, p. 258-264, 2006.

BRUMATTI, M. **Mineralogia aplicada ao beneficiamento das zonas de xenólitos, Mina de Cajati, SP**. 2007. 162p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas) -Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2007.

CHAN, K. H.; CHU, W. Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. **Chemosphere**, v. 51, n. 4, p. 305-311, 2003.

CIHANOĞLU, A; GÜNDÜZ, G; DÜKKANCI, M. Degradation of acetic acid by heterogeneous Fenton-like oxidation over iron-containing ZSM-5 zeolites. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 165, p. 687-699, 2015.

CLEVELAND, V.; BINGHAM, J.; KAN, E. Heterogeneous Fenton degradation of bisphenol A by carbon nanotube-supported Fe₃O₄. **Separation and Purification Technology**, v. 133, p. 388-395, 2014.

CHEN, J; ZHU, L. Heterogeneous UV-*Fenton* catalytic degradation of dyestuff in water with hydroxyl-Fe pillared bentonite. **Catalysis Today**, v. 126, n. 3, p. 463-470, 2007.

CHEN, Y. H. Thermal properties of nanocrystalline goethite, magnetite, and maghemite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 553, p. 194-198, 2013.

CHIRCHI, L.; GHORBEL, A. Use of various Fe-modified montmorillonite samples for 4-nitrophenol degradation by H₂O₂. **Applied Clay Science**, v. 21, n. 5, p. 271-276, 2002.

CHUN, J. et al. Magnetite/mesocellular carbon foam as a magnetically recoverable fenton catalyst for removal of phenol and arsenic. **Chemosphere**, v. 89, n. 10, p. 1230-1237, 2012.

COMNINELLIS, C. et al. Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 83, n. 6, p. 769-776, 2008.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução nº 357**, de 17 de março de 2005. Ministério do Meio Ambiente, 23p.

COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION. **Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the Quality of Water intended for Human Consumption**. Official Journal of the European Communities.

COSTA, R. C. C. et al. Novel active heterogeneous Fenton system based on $Fe_3^{-x}M^xO_4$ (Fe, Co, Mn, Ni): The role of M^{2+} species on the reactivity towards H_2O_2 reactions. **Journal of Hazardous Materials,** v.129. p. 171-178, 2006.

CORBI, J. J. et al. Diagnóstico ambiental de metais e organoclorados em córregos adjacentes a áreas de cultivo de cana-de-açúcar (Estado de São Paulo, Brasil). **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 61-65, 2006.

DAUD, N. K.; HAMEED, B. H. Decolorization of Acid Red 1 by *Fenton*-like process using rice husk ash-based catalyst. **Journal of hazardous materials**, v. 176, n. 1, p. 938-944, 2010.

DESTRO, P. **Preparação e caracterização de catalisadores de zircônia dopada com ferro.** 2012. 68p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade federal de Lavras. Lavras, 2009.

DE LEÓN, M. A. et al. Catalytic activity of an iron-pillared montmorillonitic clay mineral in heterogeneous photo-Fenton process. **Catalysis Today**, v. 133, p. 600-605, 2008.

DOOCEY, D. J. et al. Zeolite-mediated advanced oxidation of model chlorinated phenolic aqueous waste: Part 2: Solid phase catalysis. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 82, n. 5, p. 359-364, 2004.

DOUSSET, S. et al. Transfer of hexazinone and glyphosate through undisturbed soil columns in soils under Christmas tree cultivation. **Chemosphere**, v. 57, n. 4, p. 265-272, 2004.

DUARTE, F.; MALDONADO-HÓDAR, F. J.; MADEIRA, L. M. New insight about orange II elimination by characterization of spent activated carbon/Fe Fenton-like catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 129, p. 264-272, 2013.

DÜKKANCI, M. et al. Characterization and catalytic activity of CuFeZSM-5 catalysts for oxidative degradation of Rhodamine 6G in aqueous solutions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 95, n. 3, p. 270-278, 2010.

EXTOXNET - Extension Toxicology Network – Disponível em: http://extoxnet.orst.edu/pips/hexazin.htm. Acesso em: 20/03/2014.

FALLMANN, H. et al. Applicability of the photo-Fenton method for treating water containing pesticides. **Catalysis Today**, v. 54, p. 309–319, 1999.

FUKUCHI, S. et al. Effects of reducing agents on the degradation of 2, 4, 6-tribromophenol in a heterogeneous Fenton-like system with an iron-loaded natural zeolite. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 147, p. 411-419, 2014.

GAN, P. P.; LI, S. F. Y. Efficient removal of Rhodamine B using a rice hull-based silica supported iron catalyst by Fenton-like process. **Chemical Engineering Journal**, v. 229, p. 351-363, 2013.

GHISELLI, G. et al. Destruction of EDTA using Fenton and photo-Fenton-like reactions under UV-A irradiation. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 167, n. 1, p. 59-67, 2004.

GOLDSTEIN, S.; MEYERSTEIN, D.; CZAPSKI G. The fenton reagents. **Free Radical Biology & Medicine**, v. 15, p.435 – 445, 1993.

HABER. F.; WEISS J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxyde by iron salts. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences**, v.147, n. 861, p. 332-351, 1934.

HAMILTON, D. J. et al. Regulatory limits for pesticide residues in water (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 75, n. 8, p. 1123-1155, 2003.

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, n. 5, p. 955-959, 2008.

HARTMANN, M;, KULLMANN, S.; KELLER, H. Wastewater treatment with heterogeneous Fenton-type catalysts based on porous materials. **Journal of materials Chemistry**, v. 20, n. 41, p. 9002-9017, 2010.

HILLIER, S. Accurate quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by XRD: comparison of a Rietveld and a reference intensity ratio (RIR) method and the importance of sample preparation. **Clay Minerals**, v. 35, n. 1, p. 291-302, 2000.

HONGPING, H. E. et al. Natural Magnetite: an efficient catalyst for the degradation of organic contaminant. **Scientific reports**, v. 5, p. 01-10, 2015.

HOU, L et al. Ultrasound-assisted heterogeneous Fenton-like degradation of tetracycline over a magnetite catalyst. **Journal of hazardous materials**, v. 302, p. 458-467, 2016.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Indicadores IBGE: Estatística agrícola. Abril de 2013. Disponível em: http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/estProdAgr_201304.pdf>. Acesso em: 01/03/2014.

INSTITUTO DE ASTRONOMIA, GEOCIÊNCIAS E CIENCIAS ATMOSFÉRICAS (IAG). Materiais Magnéticos. Disponível em: http://www.iag.usp.br/~eder/minerais_magneticos.pdf Acesso em: 12/01/2015.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS (IPT). Relatório de Ensaio (N° 1 066 290-203). São Paulo, 2014.

JIN, Y. et al. Removal of phosphorus from iron ores by chemical leaching. **Journal of Central South University of Technology**, v. 13, p. 673-677, 2006.

KAKARLA, P. K. C; WATTS, R. J. Depth of Fenton-like oxidation in remediation of surface soil. **Journal of environmental engineering**, v. 123, n. 1, p. 11-17, 1997.

KEIZER, J. P. et al. Long-Term Ground Water Quality Impacts from the Use of Hexazinone for the Commercial Production of Lowbush Blueberries. **Groundwater Monitoring & Remediation**, v. 21, n. 3, p. 128-135, 2001.

KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual de Ciência dos Minerais**. 23^a ed., Porto Alegre, Artmed Editora S.A. 2012. 706 p.

KONG, S.; WATTS, R. J.; CHOI, J. Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide. **Chemosphere**, v. 37, n. 8, p. 1473-1482, 1998.

LAFI, W. K.; AL-QODAH, Z. Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 1, p. 489-497, 2006.

LANÇAS, F. M. Estudo de resíduo de diuron e hexazinona em água superficial (de Rio) no Brasil. São Carlos: Laboratório de Cromatografia/Instituto de Química de São Carlos/USP, 2002.

LIANG, X. et al. The influence of substituting metals (Ti, V, Cr, Mn, Co and Ni) on the thermal stability of magnetite. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 111, n. 2, p. 1317-1324, 2013.

______. The decolorization of Acid Orange II in non-homogeneous Fenton reaction catalyzed by natural vanadium–titanium magnetite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, n. 1, p. 112-120, 2010.

LIN, S. S.; GUROL, M. D. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism, and implications.**Environmental Science & Technology**, v. 32, n. 10, p. 1417-1423, 1998.

LIU, S. Q. et al. Magnetic nickel ferrite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for the degradation of rhodamine B in the presence of oxalic acid. **Chemical Engineering Journal**, v. 203, p. 432-439, 2012.

MARTINS, A. S. et al. Simultaneous Degradation of Diuron and Hexazinone Herbicides by Photo-Fenton: Assessment of Concentrations of H2O2 and Fe2+ by the Response Surface Methodology. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 18, n. 1, p. 9-14, 2015.

MARTINEZ, F. et al. Iron species incorporated over different silica supports for the heterogeneous photo-Fenton oxidation of phenol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 70, n. 1, p. 452-460, 2007.

MAKHOTKINA, O. A.; KUZNETSOVA, E. V.; PREIS, S. V. Catalytic detoxification of 1,1-dimethylhydrazine aqueous solutions in heterogeneous *Fenton* system. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 68, n. 3, p. 85-91, 2006.

MATILAINEN, A; SILLANPÄÄ, M. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 80, n. 4, p. 351-365, 2010.

MATTA, R.; HANNA, K.; CHIRON, S. Fenton-like oxidation of 2, 4, 6-trinitrotoluene using different iron minerals. **Science of the Total Environment**, v. 385, n. 1, p. 242-251, 2007.

MESQUITA, I. et al. Treatment of azo dye-containing wastewater by a Fenton-like process in a continuous packed-bed reactor filled with activated carbon. **Journal of hazardous materials**, v. 237, p. 30-37, 2012.

MINELLA, M. et al. Photo-Fenton oxidation of phenol with magnetite as iron source. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 154, p. 102-109, 2014.

MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Advanced oxidative decolourisation of Reactive Yellow 14 azo dye by UV/TiO₂, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/Fe²⁺ processes - a comparative study. **Separation and Purification Technology**, v. 48, n. 3, p. 297-303, 2006.

MURUGANANDHAM, M. et al. Recent Developments in Homogeneous Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. **International Journal of Photoenergy**, v. 2014, 2014.

MUTHUVEL, I.; SWAMINATHAN, M. Highly solar active Fe(III) immobilised alumina for the degradation of Acid Violet 7.**Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 92, n. 8, p. 857-863, 2008.

NADEJDE, C. et al. Tannic acid-and natural organic matter-coated magnetite as green Fenton-like catalysts for the removal of water pollutants. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 17, n. 12, p. 1-10, 2015.

National Pesticides Information Center (NPIC). **Databases for Chemical Information.** Disponível em: http://npic.orst.edu/ingred/ppdmove.htm> Acesso em: 20/03/2014.

NAVALON, S.; ALVARO, M.; GARCIA, H. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 1, p. 1-26, 2010.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous materials**, v. 98, n. 1, p. 33-50, 2003.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PARTERLINI, W. C., Simple and fast spectrophotometric determination of H_2O_2 in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, p. 86-91, 2005.

NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química nova**, v. 30, n. 2, p. 400, 2007.

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

NOORJAHAN, M. et al. Immobilized Fe(III)-HY: an efficient and stable photo-*Fenton* catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 57, n. 4, p. 291-298, 2005.

OLIVEIRA, L. C. A; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Iron oxides and their applications in catalytic processes: a review. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 123-130, 2013.

OVEJERO, G. et al. Wet peroxide oxidation of phenolic solutions over different ironcontaining zeolitic materials. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 40, n. 18, p. 3921-3928, 2001.

PÁDUA, V. L. **Remoção de microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano**. Rio de Janeiro: ABES, 2009. (Projeto PROSAB).

PARKHOMCHUK, E. V.; VANINA, M. P.; PREIS, S. The activation of heterogeneous *Fenton*-type catalyst Fe-MFI. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 3, p. 381-385, 2008.

PATERLINI, W. C.; NOGUEIRA, R. F. P. Multivariate analysis of photo-Fenton degradation of the herbicides tebuthiuron, diuron and 2, 4-D.**Chemosphere**, v. 58, n. 8, p. 1107-1116, 2005.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. **Critical reviews in environmental science and technology**, v. 36, n. 1, p. 1-84, 2006.

POYATOS, J. M. et al. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 205, n. 1-4, p. 187-204, 2010.

QUEIROZ, S. C. N et al. O comportamento do herbicida hexazinona em zona de recarga do aquífero Guarani, com área cultivada de cana. **Química Nova**, v 32, n. 2, p. 378-381, 2009.

RIOS-ENRIQUEZ, M. et al. Optimization of the heterogeneous Fenton-oxidation of the model pollutant 2,4-xylidine using the optimal experimental design methodology. **Solar Energy**, v. 77, n. 5, p. 491-501, 2004.

SANTOS, E. A. et al. Herbicide detection in groundwater in Córrego Rico-SP watershed. **Planta Daninha**, v. 33, n. 1, p. 147-155, 2015.

SATISHKUMAR, G. et al. Fe/SiO heterogeneous Fenton catalyst for continuous catalytic wet peroxide oxidation prepared in situ by grafting of iron released from LaFeO₃. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 138, p. 276-284, 2013.

SCHNELLRATH, J.; SILVA, A. O.; SHIMABUKURO, N. T. **Fosfato - mina de Cajati – Serrana**. Centro de Tecnologia Mineral (Cetem), Rio de Janeiro, dez. 2002. Disponível em: http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2002-187-00.pdf.

SILVA, J. B. et al. Incorporação de lama de mármore e granito em massas argilosas (Incorporation of marble and granite sludge in clay materials). **Cerâmica**, v. 51, p. 325-330, 2005.

SPADOTTO C. A. et al. **Monitoramento do risco ambiental de agrotóxicos**: princípios e recomendações. Jaguariúna/SP, Embrapa Meio Ambiente, 2004. (Documento, 42).

TAMIMI, M. et al. Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system. **Separation and Purification Technology**, v. 61, n. 1, p. 103-108, 2008.

VILHUNEN, S. et al. Removal of organic matter from a variety of water matrices by UV photolysis and UV/H₂O₂ method. Journal of hazardous materials, v. 179, n. 1, p. 776-782, 2010.

XUE, X. et al. Adsorption and oxidation of PCP on the surface of magnetite: kinetic experiments and spectroscopic investigations. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 89, n. 3, p. 432-440, 2009.

ZHONG, Y. et al. A comparative study about the effects of isomorphous substitution of transition metals (Ti, Cr, Mn, Co and Ni) on the UV/Fenton catalytic activity of magnetite. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 372, p. 29-34, 2013.

ZHOU, C. et al. Fe₃- xCuxO₄ as highly active heterogeneous Fenton-like catalysts toward elemental mercury removal. **Chemosphere**, v. 125, p. 16-24, 2015.

_____. The experimental and mechanism study of novel heterogeneous Fenton-like reactions using Fe_3 - xTixO₄ catalysts for Hg⁰ absorption. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 35, n. 3, p. 2875-2882, 2015.

WATTS, R. J. et al., Treatment of pentachlorophenol-contaminated soils using Fenton's reagent. **Hazardous waste and hazardous materials**, v. 7, n. 4, p. 335-345, 1990.

YANG, S. et al. Decolorization of methylene blue by heterogeneous *Fenton* reaction using $Fe_{3-x}Ti_xO_4$ ($0 \le x \le 0.78$) at neutral pH values. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 89, n. 3, p. 527-535, 2009.

YU, B. Y.; KWAK, S. Y. Assembly of magnetite nanocrystals into spherical mesoporous aggregates with a 3-D wormhole-like pore structure. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 38, p. 8320-8328, 2010









ANEXO - B – VARIAÇÃO DO HEXAZINONA E DA QUANTIDADE DE FERRO TOTAL EM FUNÇÃO DO TEMPO.

12 1.4 1.2 10 1 8 hexazinona (ppm) 8.06.06.0 6 4 0.4 2 0.2 0 0 0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 tempo (min) hexazinona

12 Ratkowsky Model $\mathbf{y} = a/(1+e^{b-cr})$ 10 a = 1.0450E+01 b = -2.8876E+00 c = -9.2635E-02 Standard Error 8 0.173183980948 Correlation Coeff. (r) 0.999318 Coeff. of Determination (r^2) 0.998636612275 6 > 4 2 Q Ó 20 30 40 60 80 0 10 50 70

X1

Anexo – B1

Condição – $[H_2O_2] = 0,039 \text{ pH} = 6$

Dados de ferro não plotados estão abaixo do limite estimado de quantificação – LOQ = 0,25 mg/L

Condição – $[H_2O_2] = 0,075 \text{ pH} = 6$ Dados de ferro não plotados estão abaixo do limite estimado de quantificação – LOQ = 0,25 mg/L







Dados de ferro não plotados estão abaixo do limite estimado de quantificação – LOQ = 0,25 mg/L





Condição – $[H_2O_2] = 0,075 \text{ pH} = 1,75$ Dados de ferro não plotados estão abaixo do limite estimado de quantificação – LOQ = 0,25 mg/L











Condição – $[H_2O_2] = 0,05 \text{ pH} = 3,0$ Dados de ferro não plotados estão abaixo do limite estimado de quantificação – LOQ = 0,25 mg/L





Condição – $[H_2O_2] = 0,11 \text{ pH} = 6,0$ Dados de ferro não plotados estão abaixo do limite estimado de quantificação – LOQ = 0,25 mg/L

















Condição – $[H_2O_2] = 0,0625 \text{ pH} = 7,5$ Dados de ferro não plotados estão abaixo do limite estimado de quantificação – LOQ = 0,25 mg/L





 $\label{eq:hardward} \begin{array}{l} \textbf{Anexo - B11} \\ \textbf{Condição} - [H_2O_2] = 0,0625 \text{ pH} = 4,5 \\ \textbf{Dados de ferro não plotados estão abaixo do limite estimado de quantificação - LOQ \\ = 0,25 \text{ mg/L} \end{array}$





Condição – $[H_2O_2] = 0,0875 \text{ pH} = 7,5$ Dados de ferro não plotados estão abaixo do limite estimado de quantificação – LOQ = 0,25 mg/L





 $\label{eq:heat} \begin{array}{l} \textbf{Anexo-B13}\\ \textbf{Condição}-[H_2O_2]=0,0875\ pH=4,5\\ \textbf{Dados de ferro não plotados estão abaixo do limite estimado de quantificação - LOQ\\ = 0,25\ mg/L \end{array}$



