

**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

## 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 ( $\cdot\text{OH}$ ) 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 demonstram que é possível desenvolvê-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 o herbicida hexazinona. Primeiramente o material passou por separação 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 fluorescência de raio-x, difração de raio-x, termogravimetria, 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  $\text{H}_2\text{O}_2$  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.

## 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 específica 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  $\cdot\text{OH}$  se dá pela reação catalítica dos íons  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  na presença de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (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).

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

Composição Química		Composição Mineralógica	
Compostos	Teor (%)	Mineral	Massa (%)
$\text{P}_2\text{O}_5$	5,0	Apatita	12,0
CaO	45,0	Calcita	57,0
MgO	4,0	Dolomita	21,0
$\text{CO}_2$	38,0	Magnetita	7,0
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	6,0	Flogopita	2,0
$\text{SiO}_2$	1,0	Outros	1,0
Outros	1,0	-	-

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 *Fenton*.

## 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  $\mu\text{m}$  (escala micrométrica). Por se tratar de um material não poroso, resultou numa área superficial de 1,41  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  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. **Biogeoquímica 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 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. **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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **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<sub>3</sub>·M·O<sub>4</sub> (Fe, Co, Mn, Ni): The role of M<sup>2+</sup> species on the reactivity towards H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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](http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/estProdAgr_201304.pdf)>. Acesso em: 01/03/2014.

INSTITUTO DE ASTRONOMIA, GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS ATMOSFÉRICAS (IAG). **Materiais Magnéticos.** Disponível em: [http://www.iag.usp.br/~eder/minerais\\_magneticos.pdf](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.** 23ª 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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe<sup>2+</sup> 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/TiO<sub>2</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> 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/ppdmmove.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<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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 catalyt. **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 iron-containing 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-xylydine 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 LaFeO<sub>3</sub>. **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/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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. Fe<sub>3-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>4</sub> 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<sub>3-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>4</sub> catalysts for Hg<sup>0</sup> 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<sub>3-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 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.



