

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO ESCOLA DE QUÍMICA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS



Estudo do processo Fenton-*like* Heterogêneo utilizando resíduo do beneficiamento do ferro como catalisador na degradação do Mercaptobenzotiazol (MBT)

Tese de Doutorado

Adriana Lau da Silva Martins

Rio de Janeiro – RJ Março- 2017

Estudo do processo Fenton-*like* heterogêneo utilizando resíduo do beneficiamento do ferro como catalisador na degradação do Mercaptobenzotiazol (MBT)

Adriana Lau da Silva Martins

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientadoras:

Prof. Dra. Lídia Yokoyama Prof. Dra. Fabiana Valéria da Fonseca

ММ 379е	MARTINS, ADRIANA LAU DA SILVA Estudo do processo Fenton-like heterogêneo utilizando resíduo do beneficiamento do ferro como catalisador na degradação do Mercaptobenzotiazol (MBT) / ADRIANA LAU DA SILVA MARTINS Rio de Janeiro, 2017. 149 f.
	Orientadora: Lídia Yokoyama. Coorientadora: Fabiana Valéria da FONSECA. Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2017.
	 FENTON-like. 2. RESÍDUO DE MINÉRIO DE FERRO. DEGRADAÇÃO. 4. MERCAPTOBENZOTIAZOL. 5. POA. I. Yokoyama, Lídia, orient. II. FONSECA, Fabiana Valéria da, coorient. III. Título.

Estudo do processo Fenton-*like* heterogêneo utilizando resíduo do beneficiamento do ferro como catalisador na degradação do Mercaptobenzotiazol (MBT)

Adriana Lau da Silva Martins

Tese submetida ao programa de Pós-Graduação em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências (DSc.).

Rio de Janeiro, 21 de março de 2017.

Profª Drª. Lídia Yokoyama - EQ/UFRJ (Orientadora)

Prof^a Dr^a. Fabiana Valéria da Fonseca- EQ/UFRJ (Orientadora)

Prof. Dr. Rui de Goes Casqueira - DEQ/UFRRJ

Prof. Dr. João Paulo Bassin - COPPE/UFRJ

Prof^a. Dr^a. Isabelli do Nascimento Dias - EQ/UFRJ

Profª Drª. Leila Yone Reznik - EQ/UFRJ

Prof^a Dr^a Ana Maria Rocco – EQ/UFRJ

Dedico esta tese primeiramente a Deus, e a todos os meus familiares e amigos que sempre me apoiaram e compartilharam cada conquista.

AGRADECIMENTOS

Às professoras orientadoras DSc. Lídia Yokoyama e DSc. Fabiana Valéria da Fonseca pelas orientações, atenção, paciência, dedicação e por todas as suas contribuições durante este trabalho, acreditando sempre na minha evolução pessoal e profissional.

Aos amigos Leandro Matosinhos, Mariana Lemos, Débora, Hélio, Alice, Maliu, Larissa Loureiro, Luciano Xavier, Jarina Couto, Carla Rênes, Bianca Manhães, Kleby Soares, Leonardo, Felipe Sombra, Diego Veneu, Ângela, Aline, Alline, Marlon, Willian e Carol, pela paciência, amizade, seriedade e auxílio na realização de todas as análises envolvidas neste trabalho. E demais amigos do LabTare meu agradecimento. Também agradeço aos amigos do curso de mestrado da UFRRJ pelo incentivo e amizade nessa caminhada. Aos amigos que sempre estiveram ao meu lado e que fizeram inúmeras contribuições para a concretização dessa pesquisa. E aos que me fizeram feliz durante essa fase.

Agradeço aos meus filhos, Arthur e Ana Luiza, por toda a compreensão e ao Alex pelo apoio em diversos aspectos.

À Empresa Vale, pela doação do resíduo de minério de Ferro,

Ao Laboratório GREENTEC – UFRJ, pelas análises de área superficial do resíduo de minério de Ferro utilizado.

Ao CETEM pelas análises de Potencial zeta, microscopia eletrônica (MEV), DRX e fluorescência de raio-X das amostras.

À Empresa CSN pelas análises de microscopia eletrônica do resíduo,

Ao Laboratório de Infravermelho do Instituto de Química da UFRJ, pelas análises de Infravermelho do resíduo de minério de ferro.

A CAPES pela bolsa concedida.

DEDICATÓRIA

"Só se vê bem com o coração, o essencial é invisível aos olhos".

O Pequeno Príncipe

RESUMO

MARTINS, Adriana Lau da Silva. **Estudo do processo Fenton-***like* **heterogêneo utilizando resíduo do beneficiamento do ferro como catalisador na degradação do Mercaptobenzotiazol (MBT).** Tese (Doutorado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

RESUMO

A presença de compostos recalcitrantes em efluentes da indústria química e a geração de resíduos sólidos provenientes do beneficiamento do ferro tem gerado grande preocupação ambiental, tornando-se a legislação vigente cada vez mais exigente e atuante quanto a fiscalização do lançamento de efluentes no corpo d'água e a disposição final destes resíduos sólidos. O reaproveitamento de resíduos sólidos da siderurgia tem despertado grande interesse em vários setores, portanto neste estudo o resíduo sólido do beneficiamento de ferro será avaliado para ser utilizado como catalisador de uma reação de oxidação química, devido a presença do ferro. Os processos oxidativos avançados (POA), caracterizados pela geração de espécies reativas de oxigênio, tais como o radical hidroxila, são considerados métodos eficazes para a degradação de compostos recalcitrante e o POA investigado neste trabalho foi o processo Fenton-like heterogêneo que utiliza como catalisador o óxido de ferro para gerar o radical hidroperoxil para degradar o contaminate. O objetivo desse trabalho foi avaliar o processo Fentonlike heterogêneo para a degradação do mercaptobenzotiazol (MBT) em água residuária sintética utilizando os resíduos sólidos do beneficiamento do ferro como catalisador da reação de oxidação. A degradação desse poluente foi alcançada pelo processo Fenton-like heterogêneo. Das variáveis analisadas, o pH foi a mais expressiva, sendo necessário conduzir os testes em meio ácido para atingir maiores eficiências de degradação do MBT.

Palavras Chaves: Fenton-*like*, resíduo de minério de ferro, degradação, mercaptobenzotiazol, POA

ABSTRACT

The presence of recalcitrant compounds in wastewater from the chemical industry and the generation of solid waste from the iron treatment has generated great environmental concern, becoming the current legislation more and more demanding and active as regards the inspection of the discharge of effluents in the body d 'Water and final disposal of these solid wastes. The reuse of solid wastes from the steel industry has aroused great interest in several sectors, so in this study the solid residue of iron processing will be evaluated to be used as a catalyst for a chemical oxidation reaction due to the presence of iron. The advanced oxidative processes (AOP), characterized by the generation of reactive oxygen species, such as the hydroxyl radical, are considered effective methods for the degradation of compounds recalcitrant and the AOP that will be investigated in this work was the Fenton-like heterogeneous process that uses As catalyst the iron oxide to generate the hydroperoxyl radical to degrade the contaminate. The objective of this work was to evaluate the heterogeneous Fenton-like process for the degradation of mercaptobenzothiazole (MBT) in synthetic wastewater using the solid residues of the iron treatment as a catalyst for the oxidation reaction. The degradation of this pollutant was achieved by the heterogeneous Fenton-like process. Of the analyzed variables, the pH was the most expressive, being necessary to conduct the tests in acid medium to reach higher degradation efficiencies of MBT.

Keywords: Fenton-like, iron ore residue, degradation, mercaptobenzothiazole, AOP

SUMÁRIO

R	ESUMO	8
A	BSTRACT	9
S	UMÁRIO	10
1	INTRODUCÃO	
2	OBIETIVOS	24
-		24 24
	2.1. OBJETIVO GERAL	24 24
2		25
5		
	3.1. FERRO	25
	3.1.1. Minerio de Ferro	29 20
	3.2. MERCAPTOBENZOTIAZOL (MID 1)	
	3.6 ESTLIDOS DA DEGRADAÇÃO DE MBT POR POA	
	3.3.1. Fenton Heterogêneo.	
	3.3.2. Cinética das Reações de Fenton-Like	
	3.4. Adsorção	
	3.4.1. Modelos Cinéticos	57
	3.5. ISOTERMAS	59
	3.5.1 Isoterma de Langmuir	
	3.5.2. Isoterma de Freundlich	
	3.7. DUPLA CAMADA ELETRICA E POTENCIAL ZETA	61
4	MATERIAIS E MÉTODOS	66
	NESTE CAPÍTULO SERÃO APRESENTADOS OS MATERIAIS E OS PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS UTILIZ.	ADOS
	NESTE TRABALHO.	
	4.1. CARACTERIZAÇÃO DA SOLUÇÃO DE MBT	66
	4.2. Caracterização do Resíduo	67
	4.3. Unidade Experimental	
	4.4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	
	4.4.3.1. Estudo cinetico do MBI com o peroxido de hidrogenio	
	4.4.5.2. Parametros que interferem na velociadae da reação de Fenton-like	12 72
	4.4.5.5. Determinação dos intermediarios da reaçãos de Fenton-like	73 73
	4.5. METODOLOGIA ANALÍTICA	73
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	76
	5.1. CARACTERIZAÇÃO DA ΔΜΟΣΤΡΑ ΒΡΙΙΤΑ - ΜΕΥ Ε ΕDS	76
	5.1. CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA DRUTA – MEVE E EDS	70 79
	5.1.2 Analise Granatomen eu un Amostra Drau 5.1.3 Caracterização da Amostra Peneirada – MEV e EDS	
	5.1.4 Caracterização do resíduo por Espectrometria de Infravermelho	
	5.1.5. Cinética da Reação de Adsorção do MBT no resíduo	86
	5.2- CINÉTICA DE ADSORÇÃO	
	5.3.MODELOS DE ADSORÇÃO	91
	5.4 – POTENCIAL ZETA	93
	5.5. Investigação da reação de Fenton-Like	
	5.5.1. Cinética do MBT com o Peróxido de Hidrogênio	

	5.5.3. Avaliação da concentração do peróxido de hidrogênio associado ao resíduo na reação F	enton-like
	5.5.4. Dissolução do Ferro	
	5.5.5. Reações Adsortiva-Oxidativas	
	5.6. VELOCIDADE INICIAL E ENERGIA DE ATIVAÇÃO	112
	5.7. PRODUTOS INTERMEDIÁRIOS DA DEGRADAÇÃO DO MBT POR REAÇÃO DE FENTON-LIKE NA SOL	UÇÃO 113
	5.8. Avaliação do resíduo filtrado após a reação Fenton-like	115
	5.9. REUTILIZAÇÃO DO RESÍDUO	118
6	5 CONCLUSÕES	121
7	SUGESTÕES FUTURAS	123
8	REFERÊNCIAS	124

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.Estrutura Cristalina da Hematita (Oliveira et al., 2013)	
Figura 2. Diagrama de solubilidade para o ferro (III) (Fonte: STUMM e O'MI	ELIA, 1968)28
Figura 3. Evolução da produção de minério de ferro no Brasil (CARVALHO,	2012)30
Figura 4.Tautômeros do MBT, formas tiol e tiônica, respectivamente (NUMA	ATA et al; 1998). 32
Figura 5. Estrutura dos Mercaptanos	45
Figura 6. Interface entre superfície plana, carregada positivamente, e soluçã eletrólito simples (Modificado de SHAW, 1975)	to aquosa de um 62
Figura 7. Gráfico do potencial elétrico em função da distância da superfície o seio da solução iônica (HUNTER, 1993).	la partícula até o 64
Figura 8. Apresenta a fórmula estrutural do MBT em estudo	66
Figura 9 Resíduo em pó da etapa de deslamagem da mineração de ferro	67
Figura 10. Shaker e erlenmeyer utilizados em ensaios cinéticos e de Fenton-li	ke68
Figura 11. Alíquotas retiradas	69
em tempos pré-determinados. Figura 12. Filtração	69
Figura 13. Amostras da solução de MBT após o	69
processo de filtração. Figura 14. Resíduo f	filtrado69
Figura 15. Microscopia eletrônica de varredura da amostra bruta (Fe ₂ O ₃), amp amostra de hematita com visualização de 300 µm.	oliação de 250x e 76
Figura 16. Microscopia eletrônica de varredura da amostra bruta (Fe ₂ O ₃), amo com visualização de 100 µm.	ostra de hematita 77
Figura 17. Microscopia eletrônica de varredura da amostra bruta (Fe ₂ O ₃), amo com visualização de 30 μm.	ostra de hematita 77
Figura 18. Microscopia eletrônica de varredura da amostra bruta (Fe ₂ O ₃), amo	
com visualização de 30 μm.	ostra de hematita 78
com visualização de 30 μm Figura 19. Difratograma de EDS da amostra bruta do resíduo	ostra de hematita 78 78
com visualização de 30 μm Figura 19. Difratograma de EDS da amostra bruta do resíduo Figura 20. Microscopia eletrônica de varredura da amostra peneirada (Fe2 hematita com visualização de 500 μm. Mistura das frações abaixo 74 mm a <	205tra de hematita 203), amostra de 24mm82

Figura 21. Microscopia eletrônica de varredura da amostra peneirada (Fe₂O₃), amostra de hematita com visualização de 200 μ m. Mistura das frações abaixo 74 mm a < 44mm.82

Figura 22. Microscopia eletrônica de varredura da amostra peneirada (Fe ₂ O ₃), amostra de hematita com visualização de 100 μ m. Mistura das frações abaixo 74 mm a < 44 mm83
Figura 23. Microscopia eletrônica de varredura da amostra peneirada (Fe ₂ O ₃), amostra de hematita com visualização de 30 μ m. Mistura das frações abaixo 74 mm a < 44 mm83
Figura 24. Microscopia eletrônica de varredura da amostra peneirada (Fe ₂ O ₃), amostra de hematita com visualização de 20 μ m. Mistura das frações abaixo 74 mm a < 44mm
Figura 25. Difratograma de EDS do resíduo peneirado. Mistura das frações abaixo 74 mm a < 44mm
Figura 26. Análise vibracional no Infravermelho da amostra bruta e da amostra peneirada mistura das frações abaixo 74 mm a < 44 mm)
Figura 27. Cinética da reação do MBT com resíduo em pH 3, e sob variação da concentração do resíduo (g L ⁻¹), 200 rpm e 25°C87
Figura 28. Cinética da reação do MBT com resíduo em pH 5, e sob variação da concentração do resíduo de 0 a 100 g L^{-1} , 200 rpm e temperatura de 25°C
Figura 29. Cinética da reação do MBT com resíduo em pH 6, e sob variação da concentração do resíduo de 0 a 100 g L ⁻¹ , 200 rpm e temperatura de 25°C
Figura 30. Cinética da reação do MBT com resíduo em pH 7, e sob variação da concentração do resíduo de 0 a 100 g L ⁻¹ , 200 rpm e temperatura de 25°C
Figura 31.Cinética de adsorção segundo os modelos de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem, e os dados experimentais. Condição: concentração do MBT= 100 mg/L, concentração do resíduo= 100 g/L, pH= 3, T= 25°C, t= 41 horas e 200 rpm90
Figura 32. Potencial Zeta do resíduo de minério de ferro, da solução de MBT (100 mg L^{-1}), e do resíduo de minério de ferro após a reação de Fenton-like em pH = 3, e T= 25°C95
Figura 33. Potencial Zeta do resíduo de minério de ferro, da solução de MBT (100 mg L ⁻¹), e do resíduo de minério de ferro após a reação de Fenton-like em pH = 3, e T= 25° C96
Figura 34. Cinética de reação do MBT com o peróxido de Hidrogênio em pH 596
Figura 35. Razão C/Co de MBT da reação de Fenton-like em pH 3, [MBT]inicial=100 mg L^{-1} , [H ₂ O ₂]inicial=25 mg L^{-1} para avaliar a concentração ótima do resíduo
Figura 36. Reação de Fenton-like em pH=5, $[MBT]= 100 \text{ mg } L^{-1}$, $[H_2O_2]= 25 \text{ mg } L^{-1}$, e investigando a concentração ótima do resíduo
Figura 37. Reação Fenton-like sob condições: [MBT]= 100 mg L ⁻¹ , T= 25°C, tempo= 60 minutos, [resíduo]= 3 g L ⁻¹ , pH= 3; 200 rpm, variando a concentração de H ₂ O ₂ em 6,25 mg L ⁻¹ , 12,5 mg L ⁻¹ e 25 mg L ⁻¹
Figura 38. Reações de adsorção e oxidação sob as condições de [MBT]= 100 mg L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] = 6,25 mg L ⁻¹ , [resíduo]= 3 g L ⁻¹ , em pH= 3, tempo= 1 h de agitação com 200 rpm103

Figura 39. Curvas de Ferro da reação Fenton-*like* filtrada, sob as condições de [MBT]= 100 mg L^{-1} , [H₂O₂] = 6,25 mg L^{-1} , [resíduo]= 3 g L^{-1} , em pH= 3, tempo= 1 h de agitação com 200 rpm. 104

Figura 42. Curva de peróxido residual reação Fenton-*like* sem filtrar, sob as condições de $[MBT]=100 \text{ mg } \text{L}^{-1}, [H_2O_2] = 6,25 \text{ mg } \text{L}^{-1}, [resíduo]= 3 \text{ g } \text{L}^{-1}, \text{ em pH}= 3, \text{ tempo}= 1 \text{ h de agitação com 200 rpm}......105$

Figura 49. Reação Fenton-*like* em pH 3. Condições: [MBT]= 100 mg L⁻¹, [H₂O₂]= 25 mg L⁻¹, [resíduo]= 3 g L⁻¹, 200 rpm e com variação de temperatura em 25°C, 30°C e 35°C...... 111

Figura 50. Gráfico para o cálculo da Energia de ativação aparente. Condição: [MBT]= 100 mg L^{-1} , [resíduo]= 3 g L^{-1} , [H₂O₂]= 6,25 mg L^{-1} , T= 25°C, t= 60 minutos e pH= 3.112

Figura 52. Fórmula molecular dos produtos BT e OBT, respectivamente, da oxidação do MBT formados do POA (BAO, et al 2014)
Figura 53. Foto do resíduo de mineração pós-reação Fenton-like116
Figura 54. (a) Microscopia eletrônica de varredura do resíduo peneirado antes da reação de Fenton- <i>like</i> (Fe ₂ O ₃), ampliação de 2,0k e amostra de hematita com visualização de 30 μ m, (b)Microscopia eletrônica de varredura do resíduo pós-reação de Fenton- <i>like</i> (Fe ₂ O ₃)116
Figura 55. Difratograma do MEV-EDS resíduo. (a) Difratograma do MEV-EDS do resíduo antes da reação Fenton- <i>like</i> , (b) Difratograma do resíduo pós-reação Fenton-Like nas condições: $pH=3$, $T=25^{\circ}C$, $[H_2O_2]=6,25$ mg L ⁻¹ , $[resíduo]=3$ g L ⁻¹ , 200 rpm já mencionadas no texto.
Figura 56. (a) resíduo lavado com água e (b) resíduo lavado com ácido118
Figura 57. Análise vibracional no infravermelho do resíduo após o tratamento de lavagem com água e com ácido, em pH 3119
Figura 58. Análise vibracional no infravermelho do resíduo após o tratamento de lavagem com água e com ácido, em pH 3
Figura 59. Concentração de ferro (mg L ⁻¹) para a reação Fenton-Like, sob condições: [MBT]= 100 mg L ⁻¹ , [resíduo]= 3 g L ⁻¹ , T= 25°C, tempo= 60 minutos, [resíduo]= 3 g L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] = 12,5 mg L ⁻¹ e pH= 3 e 200rpm
Figura 60. Concentração de peróxido residual (mg L ⁻¹) para a reação Fenton-Like, sob condições: [MBT]= 100 mg L ⁻¹ , [resíduo]= 3 g L ⁻¹ , T= 25°C, tempo= 60 minutos, [resíduo] _{inicial} = 3 g L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] = 12,5 mg L ⁻¹ e pH= 3 e 200 rpm
Figura 61. Reação Fenton-Like pseudo-segunda, sob condições: $[MBT]=100 \text{ mg/L}$, $[resíduo]=3 \text{ g } \text{L}^{-1}$, $T=25^{\circ}\text{C}$, tempo= 60 minutos, $[resíduo]_0=3 \text{ g } \text{L}^{-1}$, $[H_2O_2]=6,25 \text{ mg } \text{L}^{-1}$ e pH= 3 e 200 rpm140
Figura 62. Curva de absorbância do MBT141
Figura 63. Ponto de Carga Zero do resíduo de minério de ferro141
Figura 64. Cinética de adsorção do resíduo com variação da concentração do MBT de 0 a 100 mg L ⁻¹ . [resíduo]= 3 g L ⁻¹ , T= 25°C, tempo= 41 horas, pH= 3 e 200 rpm
Figura 65. Isoterma de Langmuir para o sistema resíduo e MBT (com concentração variando de 0 a 100 mg L ⁻¹). [resíduo]= 3 g L ⁻¹ , T= 25°C, tempo= 41 horas, pH= 3 e 200 rpm
Figura 66. Isoterma de Freundlich para o sistema resíduo e MBT (com concentração variando de 0 a 100 mg L ⁻¹). [resíduo]= 3 g L ⁻¹ , T= 25°C, tempo= 41 horas, pH= 3 e 200 rpm
Figura 67. Modelo de Langmuir, condições do sistema: pH 3, T=25°C, 200 rpm, [resíduo] = 100 g L^{-1} , [MBT]= 100 mg L^{-1} 143
Figura 68. Modelo de Freundlich, condições do sistema: pH 3, T=25°C, 200 rpm, [resíduo] = 100 g L^{-1} , [MBT]= 100 mg L^{-1} 144

Figura 69. Modelo de Langmuir, condições do sistema: pH 5, T=25°C, 200 rpm, [resíduo] = 100 g L^{-1} , [MBT]= 100 mg L^{-1} 144
Figura 70. Isoterma de Freundlich, condições do sistema: pH 5, T=25°C, 200 rpm, [resíduo] = 100 g L^{-1} , [MBT]= 100 mg L^{-1} 145
Figura 71. Isoterma de Langmuir, condições do sistema: pH 6, T=25°C, 200 rpm, [resíduo] = 100 g L^{-1} , [MBT]= 100 mg L^{-1} 145
Figura 72. Isoterma de Freundlich, condições do sistema: pH 6, T=25°C, 200 rpm, [resíduo] = 100 g L^{-1} , [MBT]= 100 mg L^{-1} 146
Figura 73. Isoterma de Langmuir, condições do sistema: pH 7, T=25°C, 200 rpm, [resíduo] = 100 g L^{-1} , [MBT]= 100 mg L^{-1} 146
Figura 74. Isoterma de Freundlich, condições do sistema: pH 7, T=25°C, 200 rpm, [resíduo] = 100 g L^{-1} , [MBT]= 100 mg L^{-1}
Figura 75. Reação Fenton- <i>like</i> , sob condições: $[MBT] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $[resíduo] = 3 \text{ g L}^{-1}$, $T = 25^{\circ}C$, tempo = 60 minutos, $[resíduo] = 3 \text{ g L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 6,25 \text{ mg L}^{-1}$ e pH= 11 e 200 rpm
Figura 76. Concentração de Ferro, sob condições: $[MBT]= 100 \text{ mg } \text{L}^{-1}$, $[resíduo]= 3 \text{ g } \text{L}^{-1}$, $T= 25^{\circ}\text{C}$, tempo = 60 minutos, $[resíduo]= 3 \text{ g } \text{L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 6,25 \text{ mg } \text{L}^{-1}$ e pH= 11 e 200 rpm148
Figura 77. Concentração de Peróxido, sob condições: [MBT]= 100 mg L ⁻¹ , [resíduo]= 3 g L ⁻¹ , T= 25°C, tempo = 60 minutos, [resíduo]= 3 g L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] = 6,25 mg L ⁻¹ e pH= 11 e 200 rpm
Figura 78. DRX da amostra bruta149
Figura 79. Curva de calibração do Peróxido de Hidrogênio149

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Reação e constantes de equilíbrio para espécies de ferro. (Fonte: EDDY, 2003)	METCALF e29
Quadro 2. Propriedades Físico-químicas do MBT	
Quadro 3. Sistemas Típicos de Processos Oxidativos Avançados	
Quadro 4. Compostos Degradados por Processos Oxidativos Avançados	40
Quadro 5. Degradação do MBT por POA	44
Quadro 6. Oxidação de alguns compostos orgânicos utilizando minerais como ca reação de Fenton- <i>like</i>	ntalisadores na 48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Potencial de oxidação de eletroquímica de diferentes oxidantes40
Tabela 2. Classificação de Porosidade segundo a IUPAC. Fonte: Adaptado de Gregg (1982)57
Tabela 3. Distribuição Granulométrica do resíduo bruto
Tabela 4. Caracterização de cada fração do resíduo peneirado – Fluorescência de Raios X80
Tabela 5. Características texturais das frações de hematita
Tabela 6. Valores das constantes experimentais da cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem para o MBT. Condições experimentais: [MBT]= 100 mg L ⁻¹ , [resíduo]= 100 g L ⁻¹ , T= 25°C, 200 rpm, pH= 3 e 41 horas de contato
Tabela 7. Valores das constantes experimentais da cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem para o MBT. Condições experimentais: [MBT]= 100 mg L ⁻¹ , [resíduo]= 100 g L ⁻¹ , T= 25°C, 200 rpm, pH= 3 e 41 horas de contato
Tabela 8. Valores dos parâmetros das Isotermas de Langmuir 91
Tabela 9. Valores dos parâmetros das Isotermas de Freundlich
Tabela 10. Dissolução do resíduo de Ferro na ausência e presença de peróxido de hidrogênio em pH igual a 3, sob as condições: 200 rpm, 25°C, 3 g L^{-1} de resíduo e 6,25 mg L^{-1} de H ₂ O ₂
Tabela 11. Dissolução do resíduo de Ferro na presença de peróxido de hidrogênio em pH igual a 3, sob as condições: 200 rpm, 25°C, 3 g L ⁻¹ de resíduo e H ₂ O ₂ nas concentrações de 12,5 mg L ⁻¹ e 25 mg L ⁻¹
Tabela 12. Velocidades iniciais obtidas através da variação da temperatura. Condições: $[MBT]$ = 100 mg L ⁻¹ , [resíduo]= 3 g L ⁻¹ , 200 rpm e pH= 3112

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- BTSO3 –2-sulfonato Benzotiazol
- COT Carbono Orgânico Total
- 2-CP 2- Clorofenol
- DBO₅ Demanda Bioquímica de Oxigênio incubada durante 5 dias
- DQO Demanda Química de Oxigênio
- Fe_2O_3 Hematita
- FeOOH Goetita
- DR-X Difração de Raios-X
- EDS Energia dispersiva de raios-X
- Ea- Energia de ativação
- IV- Infravermelho
- EQ Escola de Química
- BET Brunauer, Emmett e Taller
- IQ Instituto de Química
- LC₅₀ Concentração Letal
- MEV Microscopia Eletrônica de Varredura
- MBT- 2-Mercaptobenzotiazol
- MBO- Mercaptobenzoxazol
- MBI- 2-Mercaptobenzimidazol
- MP-2-Mercaptopiridina
- Ppm parte por milhão
- POA Processos Oxidativos Avançados
- PPM- Mercaptan-para tolil
- SC Semicondutor sólido (TiO2, MnO2, ZnO)
- STD Sólidos totais dissolvidos
- UV Radiação Ultra Violeta
- µm Micrômetro
- t- tonelada
- TCMTB 2-tiocianometitio benzotiazol
- pH- potencial Hidrogeniônico
- EPA Proteção Ambiental dos Estados Unidos
- Nm nanômetro

- 6- OH-MBT 6 hidroxibenzotiazol
- 6- MMBT 6 metil-MBT
- 6- MOMBT- 6 metiloxi –MBT
- 6- PrOMBT- 6 propiloxi-MBT
- 6- POMBT 6 pentiloxi-MBT
- BT Benzotiazol
- $OBT-2\mbox{-}hidroxibenzotiazol$
- BTOSO₂- 2- Sulfato benzotiazol
- p.p.c Perda por calcinação
- FeO(OH) Oxi-hidróxido de Ferro ou goetita
- $Fe_2O_3 Oxido de Ferro ou hematita$
- Fe₃O₄ Óxido de Ferro ou Magnetita
- (Fe₅HO₈) 4H₂O Ferridrita granular

1 INTRODUÇÃO

Com o crescimento populacional e industrial, uma busca incessante por novas descobertas para atender as necessidades humanas e tecnológicas, tem sido estimulada. Neste ponto, surge a necessidade do desenvolvimento de uma variedade de substâncias químicas produzidas em larga escala para atender diversos setores industriais.

A mineração é um dos setores básicos da economia do país, contribuindo de forma decisiva para o bem estar e a melhoria da qualidade de vida das presentes e futuras gerações, a partir do momento em que é responsável pela produção primária de vários materiais. A variedade de produtos químicos utilizados nas diversas etapas do beneficiamento de minérios cresceu com a necessidade de aumentar a eficiência dos processos e, dentre estes, ressaltam-se os produtos orgânicos, que são utilizados em elevadas concentrações, como depressores, dispersantes, floculantes, coletores, espumantes, auxiliares de filtração, dentre outros. A remoção destes produtos permite aumentar o percentual de água de recirculação e diminuir a contaminação nas barragens de rejeito.

As partículas de quartzo são indesejáveis nas técnicas siderúrgicas subsequentes e, por conseguinte, o minério necessita ser processado para que ocorra a retirada dessas partículas. Deste procedimento, ocorrem dois produtos: um concentrado de minério de ferro, e um rejeito, que é depositado em barragens.

O reaproveitamento de resíduos sólidos industriais tem despertado grande interesse, já que tanto a legislação vigente quanto a fiscalização relacionadas à disposição final destes resíduos tornam-se cada vez mais rigorosas e atuantes. Portanto, as empresas siderúrgicas vêm realizando diversas pesquisas em conjunto com universidades e instituições tecnológicas para o desenvolvimento de alternativas técnicas, ambiental e economicamente viáveis para a utilização dos resíduos gerados no seu processo produtivo.

Neste estudo será investigada a utilização do resíduo do processo de deslamagem da indústria da mineração de ferro como catalisador de uma reação química de degradação de um composto orgânico persistente, ou seja, pouco biodegradável. Esta substância orgânica é largamente utilizada nos processos de flotação de óxidos, na mineração do ouro e também como acelerador do processo de vulcanização das borrachas, o mercaptobenzotiazol (MBT) que é um produto persistente.

A degradação do MBT será investigada utilizando o Processo Oxidativo Avançado Fenton-*like*. Será usado o resíduo da mineração, com elevado teor de hematita, como fonte de

ferro. O processo Fenton-*like* pode ser operado em uma ampla faixa de pH e apresentando como uma das vantagens, a geração de menor quantidade de lodo se comparado com os tratamentos convencionais, e tem sido bastante utilizado em processos de degradação de corantes da indústria têxtil (NTAMPEGLIOTIS et al, 2006, RATANATAMSKUL et al, 2006, ARAÚJO 2008). Apesar da maior velocidade de reação entre Fe²⁺ e H₂O₂, nas reações de Fenton-*like*, a utilização de Fe⁺³ torna-se conveniente, pois neste estado de oxidação o ferro é mais abundante, tem menor custo e mais estável (AGUIAR *et al.*, 2007).

O uso dos Processos Oxidativos Avançados (POA) tem se tornado cada vez mais promissores e eficientes para promover degradação destas substâncias recalcitrantes e vem sendo amplamente utilizado por diferentes segmentos da indústria no tratamento de seus efluentes desde a década de 90.

O emprego de resíduos industriais no tratamento de efluentes líquidos seja como materiais adsorventes alternativos ou catalisadores é muito vantajoso, pois além de remover contaminantes de efluentes, minimiza o impacto ambiental e reduz os custos relativos à disposição do próprio resíduo em aterros.

2 OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Esta pesquisa tem como objetivo avaliar a possibilidade de utilização do resíduo da mineração de ferro, obtido na etapa de deslamagem, como catalisador na reação de Fenton-Heterogêneo para a degradação do mercaptobenzotiazol (MBT) ou preferencialmente mineralizar (converter o poluente orgânico em CO₂, H₂O e ácidos minerais) e assim, garantir a qualidade dos recursos hídricos, receptores de efluentes tratados.

2.2. Objetivos específicos

- Efetuar a caracterização granulométrica, química e mineralógica do resíduo da mineração de ferro para obtenção das frações mais concentradas em ferro e conhecer a forma mineralógica do ferro presente;
- Avaliar o efeito do potencial zeta do resíduo no processo adsortivo e oxidativo;
- Estudar a cinética da reação do MBT no resíduo, com a variação da concentração do resíduo e variação do pH;
- Analisar a capacidade adsortiva do resíduo de ferro (hematita), utilizando os modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich, para remoção do MBT;
- Avaliar a produção de espécies fortemente oxidantes e testar a taxa de degradação do poluente (MBT) de um efluente;
- Avaliar a etapa controladora da reação de degradação do MBT com H₂O₂/Fe₂O_{3;}
- Estudar a lixiviação de ferro para o meio reacional a partir da dissolução da hematita;
- Investigar os parâmetros ótimos para a degradação do mercaptobenzotiazol aplicando o tratamento de Fenton- Heterogêneo;
- Identificar a ocorrência da formação de intermediários do MBT.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Ferro

Os principais minerais que contêm ferro são: hematita (70% em massa de ferro), magnetita (72% em massa de ferro) e goethita (63% em massa de ferro). As formações ferríferas bandadas, denominadas itabirito, compostas de hematita (Fe₂O₃) e sílica, se constituem nos maiores depósitos de minério de ferro. O minério de ferro, em virtude de suas propriedades químicas e físicas, é, na sua quase totalidade, utilizado na indústria siderúrgica (98%) (HENRIQUES, 2012). O restante é utilizado como carga na indústria de ferro-liga e na indústria de cimento.

Os minerais de ferro apresentam baixo custo (quando na forma natural ou sintética), alta estabilidade, não apresenta toxicidade ao meio ambiente, tem alta capacidade de adsorção (devido a elevada razão entre área superficial e volume) e apresenta diversas formas de utilização, devido à possibilidade de recobrir sua superfície com polímeros ou moléculas. Além destas propriedades, a reutilização do óxido de ferro é facilitada devido à possibilidade de separação deste material e devido a suas propriedades magnéticas (SILVA, PINEDA E BERGAMASCO, 2015). Com isso, os óxidos de ferro têm recebido muita atenção para a remoção de metais pesados e de poluentes orgânicos de águas residuárias (ZHANG et al. 2014).

Normalmente, as reações de Fenton homogêneo convencionais, onde são adicionados sais de Fe(II), são realizadas em valores de pH menores ou iguais a 3 para maior eficiência do processo. Isso requer que os efluentes com pH maiores do que 3 sejam previamente acidificados. Uma variedade de minerais de ferro pode ser usada como catalisador em reações de Fenton heterogêneo para a mineralização de vários poluentes orgânicos persistentes. A aplicação de minerais de ferro como catalisadores em reações de Fenton tem as seguintes vantagens: (1) o pH do efluente pode estar na faixa de 5 a 9; (2) a remoção do catalisador após o tratamento é muito fácil; (3) a vida útil do catalisador é longa; (4) efeito insignicante de carbonatos inorgânicos sobre as reações; e (5) geração de menor quantidade de lodo. No entanto, a principal desvantagem do Fenton heterogêneo usando os minerais de ferro é a lenta taxa de degradação dos poluentes orgânicos em comparação com o processo Fenton convencional (HUANG et al., 2013). Esta desvantagem pode ser regulada por meio da adição de compostos quelantes tais como citrato, malonato, ácido etilenodiamino tetracético e oxalato

Dentre os diversos campos em que os óxidos de ferro são aplicados destacam-se os processos envolvendo adsorção e catálise, que têm atraído grande interesse, devido, principalmente, às suas propriedades redox e texturais (OLIVEIRA et al., 2013).

Sendo a hematita, a fonte de ferro deste estudo, neste trabalho será dado um maior aprofundamento aos estudos relacionados à hematita. A hematita é o óxido de ferro conhecido há mais tempo pelo homem e está presente em rochas e no solo. Sua cor é vermelho sangue, de onde se origina o nome (do grego *haima* = sangue). O óxido de ferro, de fórmula Fe₂O₃, consiste de lâminas de octaedros compartilhando arestas, com dois terços dos sítios ocupados por Fe-e o restante arranjado regularmente, formando anéis hexagonais de octaedros conforme apresentado na Figura1 (OLIVEIRA et al., 2013).



Figura 1.Estrutura Cristalina da Hematita (Oliveira et al., 2013)

Devido às suas propriedades semicondutoras, a hematita tem sido estudada extensivamente em duas reações fotocatalíticas especiais: degradação de contaminantes em meio aquoso (SILVA, 2011) e produção de H₂ via clivagem fotocatalítica da água (MENG, 2011). No primeiro caso, as vacâncias fotogeradas na banda de valência são capazes de oxidar a molécula de água para formar espécies altamente oxidantes e não seletivas, isto é, radicais OH, que são capazes de degradar contaminantes orgânicos refratários à biodegradação, tais como, compostos organoclorados e corantes têxteis. Dependendo do grau de oxidação, as moléculas orgânicas podem ser completamente degradadas para formar CO₂, água e sais minerais. No segundo caso, os elétrons fotogerados na banda de condução da hematita podem

ser transferidos para os prótons da molécula de água para formar moléculas de H_2 (MENG, 2011).

A Hematita tem recebido muita atenção como um catalisador heterogêneo devido (ARAÚJO et al., 2011 e CAO et al., 2015): (1) ser um mineral abundante e de baixo custo, (2) ter a área de superfície grande, (3) ter a superfície elevada em relação ao volume, (4) morfologia especial, (5) topologia bem definida, e (6) mesmo depois de perder a sua reatividade, pode ser usado como uma matéria-prima para a produção de ferro-gusa em um alto-forno sem ter qualquer impacto ambiental. Dopagens de outros íons de metais pesados e não-metálicos na hematita aumentou a sua capacidade de degradação de poluentes como foram apresentados em levantamentos bibliográficos realizados por Nidheesh (2015).

Nos últimos 50 anos, tem-se observado que as reações intermediárias de hidrólise do Fe (III) são muito complexas, de modo que a descrição química completa para a formação das reações e produtos de hidrólise ainda não foram completamente esclarecidas. A solubilidade de várias espécies mononucleares de ferro (III) é ilustrada no diagrama da Figura 2, no qual a concentração de ferro, em mol L^{-1} , é plotada em função do pH.



Figura 2. Diagrama de solubilidade para o ferro (III) (Fonte: STUMM e O'MELIA, 1968)

Na Figura 2, são representadas apenas as espécies mononucleares, porque as espécies polinucleares são extremamente dependentes da composição química do efluente. Mesmo para as espécies mononucleares, entretanto, devido à grande variabilidade nas constantes de solubilidade e formação dos vários hidróxidos metálicos, as curvas apresentadas devem servir apenas como referência.

As linhas mais espessas representam a concentração total aproximada de ferro solúvel após a precipitação de Fe(OH)₃(s). Conforme ilustrado, a região de operação para a precipitação de ferro situa-se entre pH 7 e 9, com solubilidade mínima em pH 8,0. A área sombreada corresponde aproximadamente à região de dosagem de coagulante e pH em sistemas de tratamento de água. Logo, com base nesse diagrama, a coagulação com cloreto férrico, no tratamento de água, ocorre sob condições de pH e dosagem de coagulante tais que os sistemas estão supersaturados com relação à precipitação de hidróxido metálico. É por esta razão que em processo Fenton convencional, as reações são desenvolvidas em pH ácido (3,0), faixa esta onde o ferro ainda não atingiu pontos de menor solubilidade.

No Quadro 1, são apresentadas as reações e as constantes de equilíbrio das espécies de ferro.

Quadro 1. Reação e constantes de equilíbrio para espécies de ferro. (Fonte: METCALF e EDDY, 2003).

Reações	log K
$Fe(OH)_3(s) + 3H^+ \leftrightarrow Fe^{+3} + 3H_2O$	3,2
$Fe(OH)_3(s) + 2H^+ \leftrightarrow Fe(OH)^{+2} + 2 H_2O$	1,0
$Fe(OH)_3(s) + H^+ \leftrightarrow Fe(OH)^+ + H_2O$	-2,5
$Fe(OH)_3(s) + 3H^+ \leftrightarrow Fe(OH)_3$	-12,0
$Fe(OH)_3(s) + H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_4 + H^+$	-18,4

3.1.1. Minério de Ferro

Mineral é um corpo natural sólido e cristalino formado em resultado da interação de processos físico-químicos em ambientes geológicos. Cada mineral é classificado e denominado não apenas com base na sua composição química, mas também na estrutura cristalina dos materiais que o compõem. Os minerais dos quais são extraídos metais e outros produtos com vantagem econômica são chamados minérios, isto é, são economicamente auto-sustentáveis para a sua prospecção e exploração industrial, como nos processos de mineração (FARIAS, 2002). O minério de ferro extraído da mina é beneficiado para remoção de impurezas tais como sílica e alumina, para aumento de seu teor. Entretanto, no processo de beneficiamento surge uma fração de resíduo (que inclui partículas grossas e finas), sendo normalmente dispostas em bacias de rejeitos para posterior tratamento e/ou recuperação. Em algumas mineradoras, 45% da alimentação diária, que corresponde a 8000 t, são despejadas em bacias de rejeitos sob a forma de lamas (partículas inferiores a 13 µm), que possuem teores de ferro mais elevados e de sílica inferiores aos da alimentação. O aproveitamento desse material é muito interessante para sua utilização na pelotização, devido a sua granulometria adequada. Além disso, haveria uma diminuição do volume de material a ser depositado em bacias de rejeitos, amenizando um problema ambiental, bem como para o aumento da vida útil das jazidas (MARTINS et al, 2002).

No processamento de minério de ferro de alto teor são utilizados processos como: cominuição, classificação e deslamagem, sendo este último ficando localizado entre os processos de classificação e enriquecimento. Para minérios de ferro de baixo teor torna-se necessário a introdução de métodos de concentração, como a flotação, de forma a aumentar o teor de ferro e minimizar os teores de SiO₂ e Al₂O₃. A deslamagem é a remoção das lamas e é uma importante etapa realizada antes da flotação de minérios de ferro, para evitar que as lamas recubram as partículas liberadas e flotáveis prejudicando a sua flotabilidade.

Na tecnologia mineral, a flotação é um processo de separação dos minerais que é conduzido em meio aquoso e na presença de bolhas de ar. A seletividade do processo de flotação baseia-se no fato de que a superfície de diferentes espécies minerais pode apresentar distintos graus de hidrofobicidade. Partículas hidrofóbicas são menos ávidas por água, ou seja, uma partícula hidrofóbica caracteriza-se como aquela superfície essencialmente não polar, tendo mais afinidade com ar do que com água.

O Brasil é um dos maiores produtores de minério de ferro do mundo, e a Figura 3 apresenta o cenário de crescimento da produção de minério de ferro no Brasil até 2014, e a flotação em coluna é amplamente utilizada como processo de concentração. Grande parte do minério alimentado às usinas de beneficiamento é descartada na etapa de deslamagem, causando perdas da ordem de 45% das partículas de valor. Estas lamas têm características peculiares, como teores de ferro mais elevados e teores de sílica mais baixos que a alimentação (CARVALHO, 2012).



Figura 3. Evolução da produção de minério de ferro no Brasil (CARVALHO, 2012)

Para uma operação eficiente na deslamagem, o principal parâmetro a ser controlado é o grau de dispersão das espécies minerais contidas na polpa.

Dispersão é o termo utilizado quando as partículas contidas no meio aquoso se encontram na forma coloidal. Coelho (1984) também utiliza essa terminologia em se tratando de sistemas contendo partículas maiores que 1 μ m (finos e ultrafinos), uma vez que o

comportamento de dispersões coloidais e suspensões de partículas minerais muito pequenas é semelhante.

Para se obter um bom desempenho na etapa de deslamagem, a dispersão das partículas finas é obtida adicionando-se hidróxido de sódio na alimentação dos hidrociclones que operam em circuito fechado com os moinhos primários, para elevar o nível de estabilidade do sistema. O controle da dispersão é feito monitorando-se o pH da polpa que alimenta os hidrociclones.

De acordo Srivastava e outros (2001), um dos primeiros problemas que surge na recuperação de lamas de ferro é a caracterização da composição desse rejeito e da origem do minério. As características físicas e químicas dessas lamas dependem basicamente das operações de moagem e dos constituintes da água do processo (GHOSE e SEN, 2001).

Segundo Oliveira (2006) as propriedades superficiais das lamas influenciam o recobrimento de lamas sobre as partículas (*slimes coating*), alteram a rigidez da espuma, interferem no contato bolha/partícula e tornam pouco efetiva a atuação dos reagentes, por suas interações com as lamas que possuem elevada área superficial quando comparadas com as das partículas do minério. Os principais constituintes destas lamas são a sílica, alumina e ferro na forma de óxidos/hidróxidos. Outros constituintes, em menor proporção, na forma de óxidos de Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, etc., podem ser encontrados (GHOSE e SEN, 2001). Dentre os processos de concentração no Brasil, estima-se que somente para o minério de ferro mais de 60 milhões de toneladas de concentrados são produzidos pelo processo de flotação, ou seja, pelo processo de flotação reversa, no qual as partículas de minério de ferro são hidrofilizadas e as dos minerais de sílica, hidrofobizadas. Considerando-se o consumo de coletor na flotação de minério de ferro da ordem de 50 g t⁻¹, uma otimização nas matérias-primas de produção é de suma importância.

Uma vez que o quartzo e a ganga silicatada são as impurezas mais frequentemente presentes nos minérios de ferro brasileiros, e a faixa granulométrica muito fina, inferiores a 150 µm, o método de concentração mais amplamente utilizado é a flotação.

Para obtenção do concentrado de ferro, o minério é submetido a etapas sucessivas de peneiramento, britagem, moagem, deslamagem e flotação, a maioria delas envolvendo água. Por isso geralmente os resíduos de minério de ferro apresentam-se na forma de polpas, constituídas por uma fração líquida e uma sólida com diferentes minerais em suspensão e elementos químicos dissolvidos. Para cada tonelada de minério de ferro é produzida em média 0,5 toneladas de rejeitos, sendo a razão gravimétrica entre o produto final e os rejeitos produzidos de 2:1 (BOSCOV, 2008).

Os resíduos produzidos pelo processo de beneficiamento podem ser descartados de duas formas: líquida (polpas), sendo o seu transporte feito em tubulações através de bombas ou por gravidade; ou sólida (pasta ou granel), com o transporte feito por caminhões ou correias transportadoras.

A disposição de resíduos pode causar diversos impactos ao ambiente, como a poluição visual, causada pela alteração da paisagem natural, contaminação de águas subterrâneas e superficiais, contaminação do ar, assoreamento de cursos de água entre outros. E estes impactos podem se agravar em função do tipo de disposição que for adotado e do não cumprimento dos requisitos básicos de segurança e controle ambiental.

O aproveitamento total dos resíduos sólidos gerados numa indústria é uma necessidade, devido à escassez dos recursos naturais não renováveis e à busca pela minimização de resíduos e uso de tecnologias mais limpas (CALMON, 2007).

3.2. Mercaptobenzotiazol (MBT)

As mercaptanas são álcoois em que o oxigênio foi substituído por um enxofre. O radical pode ser alquila ou arila e freqüentemente é utilizado o sal correspondente. São coletores seletivos para sulfetos de cobre e zinco, bons coletores para minerais oxidados. O mercaptobenzotiazol (MBT) é um coletor bastante eficiente entretanto, apresenta cheiro desagradável. É um coletor aniônico na concentração de minério de ferro por flotação (LUZ et al; 2004). No Quadro 2 foram apresentadas as propriedades físico-químicas do mercaptobenzotiazol. O MBT possui os seguintes nomes químicos segundo o que foi relatado pela comissão Européia (2005): Benzotiazol-2- tiol; 2- benzotiazol; 2-mercaptobenzotiazol; 1,3-benzotiazol-2-tiol (IUPAC).

Existem quatro tipos de MBT em presença de água, com tautômeros do tipo tiônico e tiólico, conforme Figura 4. A molécula neutra na solução ácida, ambas as moléculas tautômeras e o íon próximo a solução neutra, e somente o íon no pH mais alcalino (NUMATA et al; 1998). O tautômero se encontra na faixa de pH 3 ao 9 (ANDREAZZOI, 2001).



Figura 4.Tautômeros do MBT, formas tiol e tiônica, respectivamente (NUMATA et al; 1998).

Quadro 2. Propriedades Físico-químicas do MBT			
Parâmetros	Dados	Referências	
Peso Molecular	167,25	Comissão Européia (2005)	
Fórmula Molecular	$C_7H_5NS_2$	Comissão Européia (2005)	
pk ₁	7,0	Sutherland (1959)	
pk ₁	6,94	Bao et al (2014)	
pk ₁	7,69	Andreozzi et al (2001)	
pk ₂	2,3	Sutherland (1959)	
Ponto de fusão (°C)	179	Bao et al (2014)	
LD_{50} (mg/kg)	100	Bao et al (2014)	

$pKa = 6.94; [MBT] \rightarrow [MBT^{-}] + [H^{+}] (BAO et al., 2014)$

compostos mercaptobenzoheterociclico: Segundo Liu al. (2012), 2et mercaptobenzotiazol (MBT), 2-mercaptobenzoxazole (MBO) e 2-mercaptobenzimidazol (MBI), são amplamente utilizados como inibidores de corrosão de cobre e ligas amarelas e coletores de flotação, mas a verdadeira natureza da atividade e seletividade de adsorção a superfícies sólidas ainda é incerto. Usando a teoria dos cálculos de densidade funcional (DFT), este estudo investigou a relação estrutura-reatividade de MBO, MBI e MBT como coletores de flotação com sulfetos. Os resultados demonstraram que os heteroátomos O, N e S em MBO, MBI e moléculas MBT pode participar da formação da ligação química com átomos do metal em superfícies minerais e impactar significativamente a reatividade química desses compostos mercaptobenzoheterociclico, e a potência reativa dos três compostos em superfícies de metal e mineral está previsto para ser MBT > MBI ≥ MBO. Os tautômeros tiona de MBO, MBI e MBT são mais estáveis e reativos do que seus tautômeros tiol, e em soluções aquosas, o tiol ionizado apresenta a reatividade mais forte. Os resultados teóricos de relações estrutura-reatividade forneceram um nível atômico de compreensão da atividade e seletividade pela investigação experimental da adsorção de MBO, MBI e MBT em metal e sulfureto de superfícies. Estudos de flotação de pirita indicaram que o MBT teve o maior poder de coleta da pirita, seguido por MBI e MBO.

Somasundaran *et al.* (1964); Cases (1968) e Predalli (1968), estudaram a seletividade de moléculas contendo mercaptobenzotiazol (MBT), aminotiofenol (ATP) e diferentes cadeias alifáticas por flotação. Verificou-se que os coletores MBT são seletivos ao chumbo (Pb) e que o ATP ao zinco. Os autores concluíram que no caso do MBT, as cadeias alifáticas com mais de

3 átomos de carbono asseguram a coleta e que o desempenho do coletor aumenta na presença de éter (átomo de oxigênio). E que para o ATP a presença da cadeia alifática e do éter são importantes para garantir a estabilidade da fase adsorvida e a seletividade aumenta com o aumento da cadeia carbônica.

Barbaro (1999), também investigou a seletividade do sistema Pb-Zn em presença de vários coletores do tipo mercaptobenzotiazol (MBT) e aminotiofenol (ATP), usados na flotação dos minerais chumbo e zinco. Foram realizados testes com seis réplicas para cada coletor e verificou-se que os coletores foram seletivos. A seletividade exibida pelos coletores foram então relacionados com a sua estrutura molecular, confirmando assim as pesquisas realizadas por SOMASUNDARAN *et al.* (1964), CASES (1968) e PREDALLI (1968).

Maiere Dobia (1997) estudaram a flotação usando 2-MBT e seus derivados, 6-metil-MBT (MMBT), 6-metiloxi-MBT (MOMBT), 6-propiloxi-MBT (PrOMBT), e 6-pentiloxi-MBT (POMBT) em amostras de mineral puro e tem mostrado algumas vantagens importantes na flotação do chumbo em pH neutro e baixas dosagens de coletor. Observou-se que o MBT mostrou alta afinidade com relação as superfícies contendo chumbo e cobre mas não a seletividade. A introdução de um anel pentilóxido substituinte levou a mudança da cinética da reação e um melhoramento da afinidade com relação à galena (PbS).

O mecanismo de adsorção do MBT na galena e na calcocita foi estudado por medidas termodinâmicas, mostrando que o mecanismo de adsorção do MBT em ambos minerais é comparável a etapa inicial, envolvendo a quimissorção do coletor. Em concentrações acima da monocamada, uma segunda superfície de reação de MBT na galena tem sido observada e atribuída a uma dimerização oxidativa. Experimentos comparativos nas propriedades de adsorção do mercaptobenzo-oxazol (MBO) mostrou um papel importante da composição do elemento endocíclico no processo de adsorção. O átomo de oxigênio endocíclico no MBO previniu a quimissorção na galena ao passo que fortes ligações foram formadas nas superfícies contendo cobre (MARBINI et al, 2008).

O MBT é amplamente usado em indústrias como acelerador da vulcanização de borrachas, fungicidas, bactericidas, conservador ou inibidor da corrosão. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) estimou que mais de 450 toneladas de MBT (3% da produção dos EUA) foram lançados anualmente para o ambiente (VOGT, 1988). O MBT tem sido medido em diferentes compartimentos e foi encontrado na superfície da água, em poeiras de estradas, em efluentes de curtumes, em estações de tratamento de esgotos e da mineração e indústrias de aditivos de borracha. Isto confirma, obviamente, o seu potencial poluidor de meio ambiente (QUINN; REDDY, 1997). Além disso, estudos anteriores mostraram que MBT é um forte poluente do meio aquático, alérgenos e potencialmente mutagênicos para o ser humano o que significa um impacto não desprezível de MBT em ambiente e na saúde humana (GOLD et al; OSE; YOSHIOKA, 1993).

Na indústria, o 2-MBT é usado principalmente como um acelerador de vulcanização na produção de borracha, embora também seja utilizado para inibir a corrosão de cobre em água e, como um ingrediente dos produtos do óleo e do petróleo (DEWEVER et al, 1998; VALDES, 2003). Também tem efeitos tóxicos sobre muitas bactérias, e sua presença inibe a biodegradação de outros compostos, incluindo alguns de seus produtos de degradação (VALDÉS et al, 2003). O MBT é muito resistente à biodegradação, e muitos dos seus produtos de degradação são recalcitrantes (BESS et al, 2001). Também, é um produto de degradação de um fungicida utilizado nas indústrias de couro e madeira (REEMTSMA et al, 1995). Alguns de seus produtos de degradação são conhecidos por serem tóxicos para os seres humanos e outros organismos vivos. Nawrocki et al (2005) compararam a toxicidade de TCMTB (2tiocianometitio) benzotiazol com os seus produtos de degradação de 2 - mercaptobenzotiazol (MBT - 2), 2 - (metiltio) benzotiazol (MTBT), benzotiazol(BT), e 2 - hidroxibenzotiazol (HOBT). As toxicidades aguda e crônica foram determinadas utilizando Ceriodaphnia dubia em 48 horas e em protocolos de teste de 7 dias, respectivamente. O TCMTB foi o composto mais tóxico avaliado em ambos os testes, com LC₅₀ de 15,3 e 9,64 μ g L⁻¹, respectivamente. O 2- MBT, o primeiro produto de degradação, foi o segundo composto mais tóxico com LC₅₀ aguda e crônica de 4,19 e 1,25 mg L⁻¹, respectivamente. A toxicidade de MTBT e HOBT foram semelhantes com LC₅₀ agudos de 12,7 e 15,1 mg L^{-1} e crônicas LC₅₀ de 6,36 e 8,31 mg L^{-1} , respectivamente. O composto menos tóxico foi BT com LC₅₀ aguda e crônica de 24,6 e 54,9 mg L^{-1} , respectivamente. Os dados toxicológicos sobre estes produtos de degradação do benzotiazol são importantes por causa das preocupações sobre sua libertação, degradação, persistência e efeitos de organismos não-alvo dos ecossistemas aquáticos. Alguns estudos epidemiológicos sugerem que o MBT atua como cancerígeno em mamíferos (HAROUNE et al., 2004).

A Concentração Total Admissível (CTA) é a concentração máxima de um contaminante não regulada permitido em um abastecimento público de água, e a única concentração permitida do produto (SPAC) é de 10 % do CTA. Atualmente, MBT tem um CTA de 40 μ g L⁻¹ e um SPAC, de 4 μ g L⁻¹. As investigações epidemiológicas indicam que trabalhadores expostos ao

MBT têm um risco aumentado de morte por câncer de bexiga. Investigações de genotoxicidade nos sistemas de teste bacterianas e de mamíferos fornecem algumas evidências indicando que o MBT tem o potencial para induzir mutações e aberrações cromossômicas. Estudos de toxicidade em ratos e camundongos cronicamente expostos a MBT identificou aumentos de vários tumores, como os tumores da glândula supra-renal, tumores da glândula hipófise, tumores hepáticos e tumores da pelve renal (WHITTAKER et al, 2004).

Diante da descrição anterior, nota-se que a indústria da mineração se depara com dois problemas ambientais: uma, a geração de finos de rejeito e de efluente contendo substâncias químicas empregadas como coletores na fase da concentração do minério, por flotação. No caso deste estudo, a substância estudada foi o MBT por ser uma substância recalcitrante à biodegradação. Uma rota alternativa para estudos de degradação de MBT seria por meio do Processo Oxidativo Avançado (POA). Face à geração de quantidade relativamente grande de rejeito no processamento do minério de ferro, este trabalho objetiva o aproveitamento do rejeito como fonte de ferro para a reação de Fenton (POA) para a degradação do MBT.

3.3. Processos Oxidativos Avançados – POA

A combinação de diferentes métodos de tratamento pode representar a solução para efluentes complexos, de forma que diversos processos oxidativos possam ser empregados para a degradação ou modificação de contaminantes orgânicos em efluentes.

O conceito de Processo Oxidativo Avançado (POA) foi estabelecido por Glaze et al (1987), e envolve a geração e uso de espécies oxidantes transientes poderosas apesar de relativamente não seletivas tal como o radical hidroxila (• OH).

Os Processos de Oxidação Avançada (POA) são tecnologias eficientes para o tratamento de efluentes, uma vez que estes processos destroem as moléculas orgânicas poluentes, ao invés de simplesmente transferi-las para outra fase.

Os POA caracterizam-se pela geração e utilização do radical livre hidroxila (•OH), agente fortemente oxidante, com alta reatividade que destrói inúmeros compostos de maneira rápida conduzindo à mineralização parcial ou completa do contaminante, resultando em último caso, na redução do conteúdo orgânico e/ou na melhora de sua biodegradabilidade.

O radical hidroxila é capaz de oxidar compostos orgânicos por retirada de hidrogênio (Reação 1). A reação gera radicais orgânicos, os quais por adição de oxigênio molecular
produzem radicais peroxil (Reação 2). Estes intermediários participam da reação de degradação oxidativa, levando finalmente a dióxido de carbono, água, e sais inorgânicos.

Após a retirada de hidrogênio, a transferência do elétron do radical hidroxila (Reação 3) constitui outro mecanismo de degradação oxidativa (VIEIRA, 2006).

$$\cdot \mathbf{OH} + \mathbf{RH} \to \mathbf{R} \cdot + \mathbf{H}_2 \mathbf{O} \tag{1}$$

$$\mathbf{R}^{\bullet} + \mathbf{O}_2 \rightarrow \mathbf{R}\mathbf{O}_2^{\bullet} \tag{2}$$

 $\cdot \mathbf{OH} + \mathbf{RX} \to \mathbf{RX}^+ + \mathbf{OH}^- \tag{3}$

Os Processos de Oxidação Avançada (POA) foram sugeridos como uma alternativa aos processos biológicos, especialmente no tratamento de efluentes contendo compostos biologicamente recalcitrantes. São tecnologias extremamente eficientes para a destruição de compostos orgânicos de difícil degradação e, muitas vezes, presentes em baixas concentrações (DEZOTTI, 2003).

Os radicais hidroxila são espécies oxidantes com potencial de oxi-redução menor apenas que o flúor e podem ser gerados, através de diferentes processos. Um deles é conhecido como processo Fenton (homogêneo e heterogêneo) ou ozonização (em condições alcalinas). Pode ainda ser gerado através de processos combinados, tais como, H_2O_2/UV , O_3/H_2O_2 , $O_3/H_2O_2/UV$, e outros (PARSONS, 2004; METCALF & EDDY, 2004; AMORIN et al, 2009).

Os POA têm a grande vantagem por oxidarem e degradarem as substâncias orgânicas em substâncias simples, portanto, destrutivos, não ocorrendo como nos outros processos a transferência dos contaminantes, como por exemplo, os de adsorção em carvão ativado, no qual o contaminante é transferido de uma fase aquosa para sólida (HUANG, 1993).

Entretanto, dentre os diferentes tipos de POA, o processo Fenton apresenta a geração de lodo devido à precipitação de íons Fe³⁺, na forma hidroxilada. A formação de lodo ocorre, devido, sobretudo, ao excesso de ferro dissolvido na solução (HUANG, 1993; ARAÚJO, 2008).

A Tabela 3 lista os principais sistemas de oxidação avançada relatados na literatura. Os processos que contam com a presença de catalisadores sólidos são chamados heterogêneos, enquanto os demais são chamados de homogêneos (HUANG et al, 1993).

Quadro 5. Sistemas Tipleos de l'Iocessos Oxidativos Avaiçados				
	COM IRRADIAÇÃO			
	O ₃ /UV			
	H ₂ O ₂ /UV			
	$H_2O_2/O_3/UV$			
Sistemas Homogêneos	UV/US			
	$H_2O_2/Fe^{+2}/UV$ (Foto-Fenton)			
	SEM IRRADIAÇÃO			
	O_3/H_2O_2			
	H_2O_2/Fe^{+2} ou Fe ⁺³ (Reação de Fenton)			
	COM IRRADIAÇÃO			
	TiO ₂ /O ₃ /UV			
Sistemas Heterogêneos	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV			
	SEM IRRADIAÇÃO			
	Fenton heterogêneo			
	Eletro-Fenton			

Quadro 3. Sistemas Típicos de Processos Oxidativos Avançados

Fonte: (Adaptado de HUANG et al., 1993)

Geralmente, os POA são adequados e vantajosos para efluentes com concentração orgânica baixa (em torno de centenas de mg L⁻¹), presença de contaminantes nãobiodegradáveis ou cujo tratamento convencional seja difícil (TEIXEIRA, 2002). Os POA são especialmente úteis para as etapas de pré-tratamento em um processo de tratamento biológico ou em um processo de pós-tratamento a fim de efetuar um polimento das águas antes da descarga nos corpos receptores. Pode-se distinguir quatro tipos de efluentes contaminados que podem ser beneficiados com o emprego de processos integrados de tratamento oxidativo e biológico: compostos recalcitrantes, efluentes biodegradáveis com a presença de pequenas quantidades de compostos recalcitrantes, compostos inibidores do tratamento biológico e aqueles com a presença de produtos intermediários indesejáveis. A presença de pré-tratamento oxidativo empregando geradores de radicais hidroxila permite a destruição de compostos inibidores que podem limitar o tratamento biológico e, ainda que não leve a mineralização completa, gerar compostos mais facilmente tratáveis biologicamente (SCOTT&OLLIS, 1995).

Segundo Andreozzi et al.(1999), poluentes orgânicos podem ser tratados por POA quando apresentarem até 5 g L^{-1} de carbono orgânico dissolvido. Acima desses níveis, efeitos secundários, principalmente aqueles relativos à absorção de radiação e consumo de agente oxidante, tornam-se críticos. Associada a este fato, a presença de fração de sólidos significativas nos efluentes torna o processo inviável, visto que a demanda de oxidante fica muito elevada provocando um alto custo.

Com relação aos métodos convencionais, podem ser destacadas algumas vantagens das tecnologias de POA:

- Não somente transferem o contaminante de fase como ocorre arraste com o ar ou no tratamento com carvão ativado, sem que se transformem quimicamente;
- Geralmente se obtém a mineralização completa (destruição) do contaminante o que difere das tecnologias convencionais que não empregam espécies fortemente oxidantes e consequentemente não atingem a completa oxidação da matéria orgânica;
- Geralmente geram menor quantidade de lodo os quais requerem um processo adicional de tratamento e/ou disposição com consequente elevação de custos;
- São muito úteis para contaminantes refratários que resistem a outros métodos de tratamento, especialmente tratamentos biológicos;
- Podem ser utilizados no tratamento de contaminantes com concentrações muito baixas até nível de µg L⁻¹;
- São ideais para reduzir a concentração de compostos formados como subprodutos de pré-tratamentos alternativos como desinfecção;
- Geralmente otimizam as propriedades organolépticas da água tratada;
- Em muitos casos, consomem menos energia que outros métodos, como, por exemplo, a incineração;
- Permitem transformar contaminates refratários (MANAHAN, 2000), em produtos facilmente tratáveis através de métodos mais econômicos como tratamento biológico;
- Eliminam efeitos sobre a saúde provenientes de desinfetantes e oxidantes residuais como o cloro;

O poder de oxidação de um composto oxidante está relacionado ao seu potencial de oxidação-redução (E°), e quanto maior o E° maior o poder de oxidação. A Tabela 1 apresenta os valores de E° para alguns oxidantes.

Agente Oxidante	Potencial de Oxidação (V)
Flúor (F)	3,03
Radical Hidroxil (OH ⁻)	2,80
Oxigênio Atômico	2,42
Ozônio (O ₃)	2,07
Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,78
Radical Perodoxil (HO ₂ ')	1,70

Tabela 1. Potencial de oxidação de eletroquímica de diferentes oxidantes

Fonte: Legrini et al, (1993).

Araújo (2008) apresenta no Quadro 4 alguns compostos que foram degradados usando os tratamentos dos Processos Oxidativos Avançados.

Efluentes/compostos	Tratamento com POA	Referência
Ácido etilenodiaminotetracético	Fenton	Pirkanniem et al. (2007)
(EDIA)	TO AN HO AN foto	Tiburting at al. (2005)
(DTV) a afluente conteminado	$\Pi O_2 / U V, \Pi_2 O_2 / U V, \Pi O O - Eanton$	Tiburtius et al. (2003)
(DIA) e enuente contaminado	remon	
Áque de produção de petróleo	Fotogatéliga batarogânag/H.O.	$\mathbf{P}_{\text{asso}} \text{ at al} (2001)$
Agua de produção de petroleo	Fotocatarise neterogenea/ H_2O_2	Dessa et al. (2001)
Cnorume	H_2O_2/UV , Fenton e foto-Fenton	(2004)
Clorofenóis	H ₂ O ₂ /UV, O ₃ /UV e foto-Fenton	Benitez et al. (2000)
Corantes azo	UV/TiO ₂ , O ₃ , O ₃ /UV/ TiO ₂ ,	Hsing et al. (2007)
	Fenton e H ₂ O ₂ /UV	Lima (1998)
		Araújo et al. (2007)
		Neto (2004)
Efluente farmacêutico	Fenton	Martinez et al. (2003)
Efluente papeleiro	Fenton e foto-Fenton	Torradez et al. (2003)
Efluente têxtil	O ₃ , H ₂ O ₂ /UV e TiO ₂ /UV	Alaton et al. (2002)
Éter Metil Terc-butil (MTBE)	H ₂ O ₂ /UV	Cater et al. (2000)
Fenóis	O ₃ ,O ₃ /H ₂ O ₂ , O ₃ /UV, H ₂ O ₂ /UV,	Esplugas et al. (2002)
	$O_3/UV/H_2O_2$, Fenton e	Cruz, (2000)
	TiO ₂ /UV	
Herbicidas	$O_{3}/H_{2}O_{2}$	Chen et al. (2007)
Nitrofenóis	H ₂ O ₂ /UV	Goi e Trapido (2002)
Pesticidas	H ₂ O ₂ /UV, H ₂ O ₂ /UV-solar,	Momani et al. (2007)
	Fenton, foto-Fenton solar	
Tetracilina (antibiótico)	Foto-Fenton solar	Bautitz e Pupo
		Nogueira (2007)

0 1 4 0	D 11		<u> </u>
Ouadro 4 Compo	stos Degradados	por Processos	Oxidativos Avancados
Quadro n compo	blob Degradadob	100000000	Olidadi (Ob 11) aliçadob.

Fonte: Araújo (2008)

Schrank (2003) avaliou os processos de ozonização (O3), degradação fotocatalítica (TiO₂/UV), degradação fotoquímica (H_2O_2/UV) e o processo Fenton, no tratamento de efluente da indústria do couro e relatou que todos os processos aplicados resultaram em oxidação parcial e mineralização acompanhados da diminuição da DBO₅. Porém, expôs que a toxicidade permaneceu constante e que a biodegradabilidade não apresentou aumento após os tratamentos primário e secundário.

Valentine e Wang (1998) examinaram a reação Fenton na presença de três óxidos de ferro: ferridrita (Fe₅HO₈.4H₂O), goetita cristalina (α -FeOOH) e um óxido de ferro semicristalino. A atividade catalítica destes óxidos na oxidação da quinolina foi maior para a goetita, menor para o material semicristalino e insignificante para a ferridrita.

Para evitar os efeitos adversos dos compostos recalcitrantes presentes nas águas residuais, a tentativa deve abranger a minimização dos efluentes recalcitrantes pelas indústrias (Klemes et al., 2012), bem como aprimoramento em tecnologias de tratamentos, tais como os processos oxidativos avançados (POAs). Os POA já foram aplicados a degradação e mineralização de poluentes orgânicos tais como: compostos fenólicos (ORTIZ DE LA PLATA et al, 2010; BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2011), compostos farmacêuticos (VALCÁRCEI et al, 2012), agroquímicos (SILVA et al, 2012), lixiviados de aterros sanitários (ROCHA et al., 2011).

A dosagem ótima de reagentes é fundamental para a eficácia do tratamento e varia de acordo com o tipo de efluente. A dosagem de peróxido de hidrogênio é importante para que se obtenha uma melhor eficiência de degradação, enquanto a concentração de ferro é importante para a cinética da reação (CHAMARRO et al, 2001). A mínima concentração de íons ferrosos que permitem que reação proceda dentro do período razoável está entre 3 e 15 mg L⁻¹, independente da concentração de poluente orgânico (KUSIC et al, 2006). O H₂O₂ tanto quanto o Fe²⁺ podem reagir com os radicais hidroxila e, portanto inibir as reações de oxidação, se algum deles não tem a ótima dosagem. Além disso, um excesso de ferro produz uma quantidade maior de lodo ao final do tratamento refletindo em um custo maior para a sua disposição adequada.

3.6. Estudos da degradação de MBT por POA

Alguns estudos do comportamento ambiental e a biodegradação do MBT mostraram que este é bastante recalcitrante e não é completamente mineralizado (HAROUNE, 2004). Estudos de biodegradação colocaram em evidência a formação de diferentes metabólitos entre eles, o 6-hidroxibenzotiazol (6OH-MBT), dihidroxibenzotiazol, dimetilato MBT (2metiltiobenzotiazol) e diácidos derivados do MBT tem sido identificados (DROTAR, 1987).

Outros estudos focaram na foto-transformação direta e provaram que o MBT é fotoreativo na irradiação de 365 nm com rendimento quântico igual a 0,02 e foto-estável em irradiação de luz solar com um rendimento quântico igual a 0,002 (MALOUKI et al. 2004) e (BROWNLEE et al. 1992). O produto principal observado da degradação foi o benzotiazol (BT) e o e-hidroxibenzotiazol (OBT).

O processo de ozonização e degradação foto-induzida (em presença de óxido de ferro/irradiação UV, TiO₂) foram testados para alcançar a eliminação total do MBT. Em presença de O₃, o desaparecimento do MBT foi efetivo em menos de 10 minutos; a mineralização foi parcial e a formação de BT, benzotiazol -2- sulfito (BTOSO₂) e OBT foi observado (FIEHN et al, 1998). Sistemas combinando complexos ferro-oxalato e irradiação UV, mostraram que o MBT é adsorvido sobre o apoio e a reação de Foto-Fenton é responsável pela degradação induzida do MBT.

No estudo utilizando o dióxido de titânio dopado com neodímio, cério ou lantânio verificou-se a eliminação eficiente do MBT sob irradiação pelo ataque do radical OH^{*} gerado, com formação do BT, OBT, BTOSO₂ e sulfonato de anilina (ASA) como produto de degradação (LI et al, 2005).

Allaoui et al (2010), estudaram a fotodegradação homogênea do 2- mercaptobenzotiazol fotocatalisada pelo sal decatungstato de sódio - $Na_4W_{10}O_{32}(DTA)$ em condições aeradas e não aeradas. Em condições aeradas e na presença de DTA, a fotodegradação aumentou significativamente.

Sarasa et al. (2006) estudaram a associação das técnicas de Foto-Fenton e floculaçãocoagulação para a obtenção da redução da demanda química de oxigênio (DQO) e redução do carbono orgânico total (COT) do lixiviado de disposição de pneus, onde foi encontrado uma elevada concentração de benzotiazol e seus derivados. O lixiviado apresentou uma DQO de 508 mg O₂ L⁻¹ e COT de 214 mg C L⁻¹. As condições ótimas encontradas para o tratamento com Foto-Fenton ao lixiviado foram: $[H_2O_2] = 3703$ mg L⁻¹, $[Fe] = 92,1mgL^{-1}$, pH inicial 2,7-3,0;

43

tempo de reação = 100 minutos e com o tratamento houve uma redução de 64% de DQO e 48% do COT. Os autores associaram a esse tratamento à coagulação-floculação, adicionando FeCl₃.6H₂O em pH 12 e obtiveram uma redução da matéria orgânica, 77% de DQO e 64% de COT após a associação dos processos de tratamento.

Habibi et al. (2001) estudaram a oxidação fotocatalítica do efluente da indústria de borracha que usa o MBT como acelerador do processo de vulcanização. Estão presentes neste efluente o 2-mercaptobenzotiazol (MBT) e seus derivados, o 2-mercaptobenzimidazol(MBI), 2-mercaptobenzoxazol (MBO), 2-mercaptopiridina (MP), mercaptanpara-tolil (PPM), como mostrados na Figura 5 a seguir. Neste estudo, os autores investigaram o uso de um catalisador heterogêneo de TiO2, em um reator fotocatalítico e avaliaram o efeito de alguns parâmetros físico-químicos, tais como a quantidade de catalisador, o fluxo de oxigênio, o pH e o tempo de irradiação. Estes mercaptanos foram quase totalmente mineralizados em dióxido de carbono, amônia e íon sulfato pelo método fotocatalítico. Dos resultados obtidos da oxidação do MBT observaram a presença de um composto intermediário, o benzotiazol-2-sulfonato (BTSO₃). O tratamento biológico do MBT é considerado problemático devido aos seus efeitos tóxicos, e na literatura são apresentados poucos organismos que conseguem degradar os benzotiazol. A área superficial do catalisador de dióxido de titânio usado foi de aproximadamente de 50 m²g⁻¹, tamanho das partículas de 30 nm, lâmpada de mercúrio de 400W, fluxo de oxigênio foi de 1 ml/minuto. Variou-se o pH de degradação de 5 a 11, mas foi no pH igual a 9 que se obteve a melhor degradação. Neste estudo ocorreu a degradação quase completa do MBT (98%), MP (94%) e MBO (98%), porém verificou-se que o MBI (90%) e PTM (82%) mostraram menor degradabilidade. Os mercaptanos foram identificados através do espectrofotômetro, onde foram identificados os picos dos compostos, BTSO3 (267 nm), MBT (320 nm), MBI (299 nm), MBO (290 nm), MP (341 nm), PTM (315 nm), amônia (410 nm), BaSO₄ (540nm). A formação de CO₂ foi detectado na forma de BaCO_{3(s).} No Quadro 5, são apresentados alguns estudos realizados sobre a degradação do MBT utilizando POA. Na Figura 5 são apresentadas as estruturas químicas das substâncias mercaptanas.

Quadro 5. Degradação do MBT por POA

POA	Condições	Referências	
Ozonização	$[MBT] = 600 \ \mu mol \ L^{-1}, T = 20 \ °C,$	Fiehn et al. (1998)	
	pH= 7, t= 10 minutos, eficiência		
	de 60 mol % de degradação do		
	MBT		
Fotocatálise	Fotodegradação com irradiação	Habibi et al. (2001)	
	UV por 4 hs, lâmpada de Hg de		
	400W, com adição de 50 mg de		
	TiO_2 [MBT]= 1mM, pH= 9 e		
	alcançou a degradação de 98% do		
·	MBT.		
Fotocatálise	TiO_2 dopado com Ce^{+3} ,	Li et al. (2005)	
	$[Ce^{+3}_{Ti}O_2] = 0,25 \text{ g}, [MBT] =$		
	0,28 mmolL ⁻¹ , lâmpada UVA 8w,		
	pH= 6,25. Lâmpada de sódio com		
	emissão na faixa de 400-800 nm,		
	t = 80 min, 99% de eficiência.		
Fotocatalise	$[MBT] = 1,0x10^{-4} M, [W_{10}O_{32}]^{-4} =$	Allaoui et al. (2010)	
	$2,0x10^{-1}M, pH = 4,4.$ Condição		
	aerada: 90% degradação do MBT		
	apos 8 ns. Condição sem aeração:		
	50% degradação do MIBT apos 8		
Irradiação v	$[MBT] = 20 \text{ mg } \text{I}^{-1} \text{ pH} = 0 \text{ dose de}$	Box et al. (2014)	
inaciação y	radiação $\chi = 1.2$ KGy com S2 Ω_{2}^{2-}	Doa et al. (2014)	
	alcançou 93% de degradação e		
	sem $S_2 O_2^{2-}$ alcancou 89% de		
	degradação T= 35°C $[S_2O_8^{2-}] =$		
	200 µmol L ⁻¹		
Irradiação y	$[MBT] = 20 \text{ mg } \text{L}^{-1}, \text{ pH} = 4,5, \text{ dose}$	Boa et al., (2016)	
, ,	de radiação $\gamma = 1,2$ KGy, T=		
	35°C, Rendimento de 82%		
Estada en la c		Warra et al (2008)	
Fotodegradação	I = 10 mg	wang et al (2008)	
	L, $[\gamma - \Gamma e_2 O_3] = 0,1; 0,25 \in 0,4 \text{ g}$		
	L, [OXAIAIO aCIUO] = 0,8 IIIVI, LIVA = 600, 1200 a 1800 mWcm ⁻		
	2 pH= 3 T= 25°C Eficiência de		
	50%		
Foto-Fenton	$pH=2.7-3.0$: luz solar $[H_2O_2]=$	Sarasa et al. (2006)	
1 oto 1 onton	$3703 \text{ mg } \text{L}^{-1} \text{ e } [\text{Fe}^{+2}] = 92.1 \text{ mg } \text{L}^{-1}$	Saraba et al. (2000)	
	¹ . Reducão de 64% DOO em 100		
	minutos de reação		



Figura 5. Estrutura dos Mercaptanos

3.3.1. Fenton Heterogêneo

O processo Fenton Heterogêneo foi patenteado com o nome de IROX por Lin e Gurol (1998) e pode ser empregado pelo uso de um óxido mineral (com tamanho entre 10 μ m a 5 mm), usualmente goetita (FeOOH) e um oxidante, usualmente o peróxido de hidrogênio. A goetita é geralmente empregada como catalisador em função de sua rápida reação com H₂O₂ (PARSONS, 2005), porém outros óxidos minerais também podem ser utilizados (ARAÚJO, 2008).

Os sistemas heterogêneos se diferenciam dos homogêneos devido à presença dos catalisadores na forma sólida no sistema enquanto no sistema homogêneo o catalisador apresenta na forma dissolvida. Os catalisadores são substâncias que aumentam a velocidade da reação para atingir o equilíbrio químico sem sofrerem alteração química; as reações feitas na presença de tais substâncias são chamadas reações catalíticas (TEIXEIRA & JARDIM, 2004). Óxidos de ferro são catalisadores efetivos na oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio e este processo é também chamado Fenton heterogêneo (DANTAS et al, 2006).

O oxidante primário no reagente Fenton é o radical hidroxila gerado pela reação de peróxido de hidrogênio com íon ferroso. O íon ferroso catalisa a degradação do peróxido de hidrogênio gerando 1 mol de radical hidroxila. Entretanto, apesar da alta eficiência, o processo é limitado pelo pH ácido requerido (pH 2-4) e a desvantagem de gerar grande quantidade de lodo quando, no final da reação, o pH é corrigido para a faixa neutra. Sendo assim, a degradação de compostos orgânicos através de um processo Fenton em que o ferro esteja imobilizado num suporte sólido é bastante promissora pois há menor geração de lodo (DANTAS, 2005).

No caso do processo Fenton heterogêneo a decomposição do peróxido de hidrogênio ocorre na superfície do mineral gerando radical hidroxila. O processo Fenton heterogêneo tem demonstrado a potencialidade para uso em larga escala, porém os catalisadores à base de óxido de ferro têm apresentado baixa estabilidade química para aplicações por tempos prolongados. Goetita, ferridrita, magnetita e hematita são catalisadores heterogêneos efetivos na oxidação avançada de diversos compostos orgânicos.

Apesar da atividade catalítica dos óxidos de ferro ser reconhecida por vários pesquisadores, a maioria dos óxidos de ferro está disponível somente na forma de pó fino ou são gerados em suspensão aquosa na forma de flocos ou gel de hidróxido de ferro. Nessa forma, esses óxidos retêm suas propriedades, mas as aplicações práticas são limitadas (TARR, 2003).

Muitos estudos têm investigado o uso de ferro metálico ou sólidos contendo ferro para a reação de Fenton, tais como: FeOOH (CHOU & HUANG, 1999; CHOU *et al.*, 1999; CHOU *et al.*, 2001), goetita (LIN & GUROL 1998; ANDREOZZI *et al.*, 2002; LU *et al.*, 2002; FENG *et al.*, 2003; KONG, *et al.*, 1998; KWANG and VOELKER, 2003; WU, *et al.*, 2006; LIOU and LU, 2008), Fe(II) em zeólita, Al₂O₃ e SiO₂ (AL-HAYEK & DORE 1990; CENTI *et al.*, 2000), magnetita (COSTA *et al.*, 2006), Fe₂O₃/carbono (DANTAS *et al.*, 2006), ferro/fibras de carbono ((BOZZI *et al.*, 2003; YURANOVA *et al.*, 2004), pirita (MATTA *et al.*, 2007), resinas impregnadas com ferro (III) (LV *et al.*, 2005), ferro metálico (TANG & CHEN 1996; LUCKING *et al.*, 1998; CAO *et al.*, 1999) e escória de aciaria (LI *et al.*, 1999), ferridrita (KWAN, 2003; HUANG *et al.*, 2001; KWANG and VOELKER, 2002; BARREIRO *et al.*, 2007), magnetita (OLIVEIRA *et al.*, 2002, KONG, *et al.*, 1998) e hematita (HERRERA *et al.*, 2001; HUANG,*et al.*, 2001; MATTA , *et al.*, 2007).

Bokare e Choi (2014) realizaram um estudo de revisão bibliográfica onde foram utilizados os processos oxidativos avançados (POA) e em particular o processo Fenton-*like* livre de ferro, onde os catalisadores eram metais ou à base de metais não ferrosos:Alumínio,

Rutênio, Crômio, Cobre, Manganês, Cério e polioximetalases (POMs). Esses catalisadores não ferrosos, na reação Fenton-*like*, atuam também utilizando o princípio da degradação do peróxido de hidrogênio para a geração do radical hidroxil o qual é bastante reativo ocasionando a degradação dos compostos orgânicos recalcitrantes. O estudo demonstra que a substituição do ferro visa a resolver algumas limitações apresentadas nos processos.

O Quadro 6 apresenta a decomposição de alguns compostos orgânicos que foram estudados pelos autores citados a seguir aplicando a reação de Fenton-*lik*e, onde foram listados alguns estudos utilizando catalisadores à base de ferro e outros livres de ferro.

Compostos	Catalisador	Condições	Processo	Referência
Azul de Bromofenol; vermelho de Metil; Reativo orange 16, vermelho de fenol	Mistura de magnetita e óxido férrico	$[FeO.Fe_2O_3] = 25 \text{ mg.mL}^{-1},$ $[H_2O_2] = 100 \text{ mmol. L}^{-1},$ $[compostos] = 50 \text{ mg L}^{-1}, \text{ pH} =$ 2-10 dependendo do composto, t = 4 hs a reação T = 25°C, > 90% de eficiência.	Fenton- <i>like</i>	Baldrian et al. (2006).
2,4,5, Trinitrofenol e picrato de amônio	Quartzo/óxido férrico amorfo, Quartzo/magnetita, Quartzo e Quartzo/goetita	$[Fe/H_2O_2] = 0,08235 \text{ m/m},$ Em pH=5 o tempo de reação é 200 min, T= 20°C e em pH 7, t = 500 min.	Fenton-like	Hanna et al. (2008).
2,4,6 Trinitolueno	Ferridrita, hematita, goetita, lepidocrocita, magnetita e pirita	$[H_2O_2] = 80 \text{ mmol } L^{-1}, \text{ pH} = 3$ e 6,8, T= 25°C, t = 1440 min.	Fenton-like	Matta et al. (2007)
2- Clorofenol	Ferridrita, goetita e hematita	$\begin{array}{rcl} Fe/H_2O_2] &=& 3,147 & \text{m/m}, \\ [H_2O_2] = & 5,88 & \text{mmol} \ L^{-1} \ \text{pH} = \\ 6,3, \ T = 30^{\circ}\text{C}, \ t = 1440 \ \text{min}. \end{array}$	Fenton-like	Huang et al. (2001)
2- Clorofenol	goetita	$[Fe/H_2O_2] = 9,5x10^{-4} \text{ m/m}, [H_2O_2] = 980 \text{ mM}, \text{ pH} = 3, \text{ T} = 30^{\circ}\text{C}, \text{ t} = 360 \text{ min}.$	Fenton-like	Lu et al. (2002)
Ácido Benzóico	goetita	$\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$	Fenton-like	Choun e Huang (1999).
3,4 ácido dihidroxibenzóico	goetita	Fe/H ₂ O ₂] = 1,689 m/m, [H ₂ O ₂] = 2 mM, pH= 6, T= 25°C, t = 120 min.	Fenton-like	Andrezzoi et al. (2002 a)

Quadro 6. Oxidação de alguns compostos orgânicos utilizando minerais como catalisadores na reação de Fenton-like.

Compostos	Catalisador	Condições	Processo	Referência
Solos contaminados por Petróleo (diesel e querosene)	Goetita e Magnetita	Fe/H ₂ O ₂]= 0,0925 m/m, pH= 6, T= 20°C, t= 12000 min.	Fenton-like	Kong et al. (1998)
Hidrocarbonetos aromáticos e cloroetilenos	Goetita	FeO(OH)] = 4 g L ⁻¹ , [H ₂ O ₂]] = 0,5 %, pH = alcalino, T = 25°C, t = 1h, 40% a 70% de remoção dependendo do composto	Fenton-like	Yeh et al. (2008)
Antrazina	Ferridrita	$\begin{array}{rll} Fe/H_2O_2] &=& 0,1712 & m/m, \\ [H_2O_2] &=& 1 & mM, \ pH=& 3, \ T=\\ 16^{\circ}C, \ t=& 11520 \ min. \end{array}$	Fenton-like	Barreiro et al. (2007)
Substratos Aromáticos	Goetita	$ \begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	Fenton-like	Andreozzi et al. (2002b).
Dimetil Sulfóxido (DMSO)	Goetita	H_2O_2] = 10 g L ⁻¹ , [H ₂ O ₂ /Fe ⁺²] = 10 razão molar, T= 25°C, t= 4hs, pH 5 > pH 3 > pH 7 \approx pH 10.	Fenton-like	Wu et al, (2006).
Lixiviado de Aterro Municipal	CuSO ₄	$[Cu^{+2}] = 250 \text{ mgL}^{-1}, [H_2O_2] = 1600 \text{ mg L}^{-1}, pH= 3, T= 200^{\circ}C, t= 22 \text{ min}, 76\% \text{ de redução da DQO.}$	Fenton-like	Anglada et al, (2011).
Enrofloxacin	Nanopartículas de CuO	$[H_2O_2] = 0,8 \text{ M}, [CuO] = 0,1 \text{ g}$ L ⁻¹ , t= 240 min, T=20°C, pH= 6, 90% de eficiência degradação.	Fenton-like	Fink et al. (2012).

Quadro 6. Oxidação de alguns compostos orgânicos utilizando minerais como catalisadores na reação de Fenton-like (continuação).

Compostos	Catalisador	Condições	Processo	Referência
Fenol	Materiais a base de cobre	[H ₂ O ₂]= 160 mgL ⁻¹ , [CuO]= 2,49 g L ⁻¹ , t= 224 min, 300 rpm, T=20°C, pH= 3, 50% de redução da TOC	Fenton-like	Huanosta-Gutiérrez et al. (2012).
Herbicida Linuron	Óxido de ferro natural (NIO)	$[H_2O_2] = 1 \text{ mM}, [NIO] = 0.25 \text{ g}$	Foto Fenton-like	Mechakra et al. (2016).
		L^{1} , $t=6$ ns, $T=25^{\circ}C$, $pH=3$, 80% de redução da DQO.		

Quadro 6. Oxidação de alguns compostos orgânicos utilizando minerais como catalisadores na reação de Fenton-like(continuação).

Lin e Gurol (1998) e Araújo (2008), consideraram que o mecanismo do processo Fenton heterogêneo envolve uma complexa série de reações na superfície do catalisador à base de ferro produzindo radicais HO e HO₂, que pode ser resumido de acordo com as reações abaixo (reações de 4 a 8): (o símbolo = se refere às espécies superficiais).

$$\equiv \operatorname{Fe}^{3+}\operatorname{OH} + \operatorname{H}_{2}\operatorname{O}_{2} \leftrightarrow (\operatorname{H}_{2}\operatorname{O}_{2})_{s}$$

$$\tag{4}$$

$$(\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{2})_{\mathrm{s}} \rightarrow \equiv \mathrm{Fe}^{2+} + \mathrm{HO}_{2}^{2+} + \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}$$
(5)

$$\equiv \operatorname{Fe}^{2+} + \operatorname{H}_{2}\operatorname{O}_{2} \to \equiv \operatorname{Fe}^{3+}\operatorname{HO} + \operatorname{HO} \bullet$$
(6)

$$\mathrm{HO}_{2} \leftrightarrow \mathrm{H}^{+} + \mathrm{O}_{2}^{-} \tag{7}$$

$$\equiv \operatorname{Fe}^{3+}OH + HO_{2}^{\prime}/O_{2}^{\prime} \longrightarrow \equiv \operatorname{Fe}^{2+} + H_{2}O/HO^{\prime} + O_{2}$$
(8)

Esse mecanismo também foi defendido por Kwan e Voelker (2003), os quais estudaram a reação de Fenton heterogênea utilizando óxidos de ferro como catalisador. Assim como Lin e Gurol (1998), esses autores afirmaram que não ocorreu à dissolução do óxido de ferro e que as reações ocorreram pela adsorção e decomposição do peróxido de hidrogênio na superfície do catalisador.

Huang e colaboradores (2001) estudaram a degradação do peróxido de hidrogênio e 2clorofenol (2-CP) empregando 3 óxidos granulares: a goetita, a ferridrita e a hematita (α -Fe2O₃), e obtiveram que a atividade catalítica para a decomposição do H₂O₂ (condições: [H₂O₂]= 5,88 mM, T= 30°C, e [óxido de ferro] =1,0 g L⁻¹) seguiu a seqüência: ferrihidrita > goetita > hematita. Segundo os autores, este comportamento foi proporcional à área de superfície e pH_{pzc} dos óxidos, ferridrita (área de superfície de 190,33 m² g⁻¹ e pH_{pzc}= 8,9), goetita (área de superfície de 39,52 m² g⁻¹, pH_{pzc} = 7,5) e hematita (área de superfície de 9,15 m² g⁻¹ e pH_{pzc} = 5,4). Porém, a hematita mostrou-se como o melhor catalisador na oxidação do 2-CP (condições: $[H_2O_2] = 9,8$ mM, [2-CP] = 15 mg L⁻¹, [óxido de Ferro]=1,0 g L⁻¹ e T= 30° C).

Dantas et al, (2006) utilizaram uma dosagem de 300 g L⁻¹ do compósito carvão /Fe₂O₃ e atingiram uma remoção de 72% DQO em efluente têxtil (condição da reação Fenton-*like*: $[H_2O_2] = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, pH = 3, T= 25°C, t = 1 h, DQO₀ = 1000 mg L⁻¹ do efluente têxtil).

3.3.2. Cinética das Reações de Fenton-Like

A cinética de Fenton pode ser bastante complexa devido à grande quantidade de etapas envolvidas. Os modelos de zero, pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem são usados para descrever a cinética de degradação dos compostos orgânicos (SUN *et al.*, 2009). Os modelos foram apresentados pelas equações de 1 a 7.

Para reação conduzida num reator batelada de volume constante, o balanço molar é (LEVENSPIEL, 1926; FOGLER, 2008; SCHMAL, 2011):

$A \rightarrow Produtos$

$$\frac{d C_A}{dt} = r_A \tag{1}$$

Para uma reação de ordem zero, r_A = - K, e da combinação da lei de velocidade de reação com o balanço molar resulta:

$$\frac{d c_A}{dt} = -k \tag{2}$$

Integrando com C_A e C_{A0} para t= 0, tem-se:

$$C_A = C_{A0} - kt \tag{3}$$

Um gráfico da concentração de A em função do tempo será linear com inclinação (- K) para uma reação de ordem zero conduzida num reator batelada de volume constante.

Se uma reação é de primeira ordem, a integração da equação resultante da combinação do balanço molar com a lei da velocidade de reação é (LEVENSPIEL, 1926; FOGLER, 2008; SCHMAL, 2011):

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A \tag{4}$$

Com a condição de que $C_A = C_{A0}$ para t= 0, a equação de primeira ordem fica:

$$ln\frac{c_{A_0}}{c_A} = kt \tag{5}$$

Logo a inclinação de um gráfico $\ln(C_{A0}/C_A)$ em função do tempo é linear, com inclinação *K*.

Se a reação é de segunda ordem, então (LEVENSPIEL, 1926; FOGLER, 2008; SCHMAL, 2011):

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2 \tag{6}$$

Integrando com a condição inicial, $C_A = C_{A0}$, logo:

$$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A_0}} = k t$$
 (7)

Para uma reação de segunda ordem, um gráfico de $1/C_A$ em função do tempo deve ser linear com inclinação *k*.

O parâmetro k obtido através da cinética da reação, é referida tanto como velocidade específica de reação quanto como constante de velocidade. É quase sempre fortemente dependente da temperatura. Depende também da presença ou não de um catalisador e, em reações em fase gasosa, pode ser uma função da pressão total. Em sistemas líquidos ela também pode ser uma função de outros parâmetros, tais como força iônica e do solvente escolhido. Estas outras variáveis normalmente exibem um efeito muito menor sobre a velocidade específica da reação do que a temperatura. Foi Arrhenius que sugeriu pela primeira vez a dependência da velocidade da reação, *k*, com a temperatura pudesse ser correlacionada pela equação 8 (LEVENSPIE, 1926; FOGLER, 2008; SCHMAL, 2011):

$$K(T) = Ae^{-\frac{E}{RT}}$$
(8)

A = fator pré-exponencial ou fator de frequência

E = energia de ativação, J mol⁻¹ ou cal mol⁻¹

 $R = constante dos gases = 8,314 J mol^{-1}.K^{-1} = 1,987 cal mol^{-1}.K^{-1}$

T= temperatura absoluta, K

A energia de ativação, E, é determinada experimentalmente medindo-se a velocidade da reação em diferentes temperaturas. Após linearizar a equação 8, a energia de ativação pode ser obtida a partir do gráfico de ln K em função de (1/T), o que é conhecido como gráfico de Arrhenius. Nesta pesquisa utilizamos esses conhecimentos para o cálculo da Energia de ativação da reação Fenton-*like*.

3.4. Adsorção

Na catálise heterogênea, o fenômeno de adsorção é muito importante, pois pelo menos um dos reagentes deve estar aderido sobre a superfície do catalisador e por um período significativo. Portanto, para entender o mecanismo e a cinética da catálise heterogênea, é importante compreender as características do processo de adsorção (CIOLA, 1981).

A adsorção é um processo no qual as moléculas de um soluto são atraídas para sítios ativos na superfície de um adsorvente cristalino ou resinoso. O processo de adsorção é o resultado da existência de um excesso de energia na superfície do adsorvente (energia livre de superfície) devido ao desbalanceamento das forças que atuam em suas moléculas ou átomos. As forças entre soluto e adsorvente responsáveis por este fenômeno superficial podem ser forças físicas tais como ligações de hidrogênio, forças de interação eletrostáticas e forças de Van der Waals ou forças químicas, as quais se originam do compartilhamento de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida (BORGES, 2002).

Existem dois tipos de adsorção: a física e a química. As forças envolvidas na adsorção física incluem as forças de Van der Waals (repulsão e dispersão) e interações eletrostáticas

compreendendo as interações de polarização e dipolo. A contribuição de Van der Waals está sempre presente enquanto as contribuições eletrostáticas são significativas no caso de adsorventes tais como zeólitas que possuem estrutura iônica (RUTHVEN, 1984; SCHMAL, 2008).

A adsorção física é definida como aquela que ocorre quando as forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. O calor de adsorção é pequeno e sua magnitude é da mesma ordem de grandeza dos calores de condensação (RUTHVEN, 1984; SCHMAL, 2008).

Por outro lado, a adsorção química envolve a interação química entre o adsorvido e o sólido adsorvente, conduzindo à formação de um composto químico de superfície ou complexo de adsorção. Neste, o calor de adsorção é da mesma ordem de grandeza dos calores de reação. Além disso, a adsorção física pode formar-se em camadas sobrepostas, enquanto na adsorção química se forma uma única camada molecular adsorvida (monocamada) (RUTHVEN, 1984).

A adsorção é compreendida como fenômeno exotérmico, pois a energia livre de Gibbs aumenta à medida que a superfície do material é ocupada, além da redução da entropia, proveniente da diminuição do grau de liberdade das moléculas adsorvidas nos poros do adsorvente, pois as moléculas do adsorvido geralmente se deslocam sobre a superfície; isto é $\Delta S < 0$ (FIGUEIREDO et al., 1987). Considerando a relação entre estes parâmetros termodinâmicos, como mostrado na equação (9):

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \tag{9}$$

Onde ΔG corresponde à energia livre de Gibbs, ΔH é a entalpia, T a temperatura e ΔS a entropia do sistema e considerando o fenômeno da adsorção, a entalpia do processo é necessariamente menor que zero, tornando a adsorção exotérmica (FIGUEIREDO et al., 1987).

Por outro lado, a quimissorção ocorre por meio de adsorção de compostos mais específicos, através de interações mais fortes como a mudança de forma nos orbitais atômicos envolvidos (VIZCARRA, 2007). Em adição, há o fato da entalpia de quimissorção possuir maior valor (40 – 1000 kJ mol⁻¹) do que a fisissorção (40 – 10 kJ mol⁻¹) (RUTHVEN, 1984; SCHMAL, 2008). Isto possibilita a formação de um composto químico diferente do original adsorvido na superfície do sólido ou ainda a formação de um complexo de adsorção

(DROGUETT, 1983). No entanto, o mecanismo desta adsorção possui menor reversibilidade, e assim, a dessorção ocorre de forma reduzida.

Quando partículas de um adsorvente são colocadas em uma solução contendo solutos orgânicos e a mistura é agitada para alcançar o contato adequado, a adsorção do soluto ocorre. A concentração do soluto irá decrescer de uma concentração inicial C₀, até um valor de equilíbrio Ce, se o tempo de contato for suficientemente longo. À temperatura constante, o balanço de massa no sistema (equação 10) permite calcular a concentração do soluto na fase sólida (x/m) em equilíbrio com a concentração na fase fluida (Ce) (REYNOLDS & RICHARDS, 1996).

$$\frac{x}{m} = q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{M}$$
(10)

Onde:

x = massa de soluto adsorvido (mg);

m = massa de adsorvente utilizada (g);

 q_e = quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente (mg g⁻¹);

 C_0 = concentração inicial do soluto (mg L⁻¹);

 C_e = concentração de equilíbrio do soluto (mg L⁻¹);

V = volume da solução (L);

M = massa do adsorvente (resíduo) (g).

De acordo com a adsorção, a IUPAC (1982), (*International, Union of Pure and Applied Chemistry*), estabelece classificação em relação à dimensão de poros para um adsorvente, como mostrado na Tabela 2.

Classificação	Diâmetro médio	Função Principal
Microporo	< 2nm	Contribuem para a maioria da área superficial que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas.
Mesoporo	2 – 50 nm	Favorecem a adsorção de moléculas grandes, tais como corantes e proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos.
Macroporo	> 50 nm	São normalmente considerados sem importância para a adsorção e sua função é servir como meio de transporte para as moléculas gasosas.

Tabela 2. Classificação de Porosidade segundo a IUPAC. Fonte: Adaptado de Gregg (1982)

3.4.1. Modelos Cinéticos

A adsorção de um soluto em um sólido é um fenômeno cuja cinética é frequentemente complexa (HAMDAOUI, 2006). O mecanismo de adsorção depende das características físicas e/ou químicas do adsorvente, bem como do processo de transporte de massa (MOHANTY et al, 2006).

Um adsorvente ideal para o controle da poluição das águas não deve ter apenas uma grande capacidade de adsorção, mas também uma taxa de absorção rápida (CRINI e BADOT, 2008). Por isso, a taxa de adsorção é outro fator importante para a seleção do material, e a cinética de adsorção é um parâmetro importante, uma vez que fornece a taxa de velocidade da adsorção e também informações sobre os fatores que afetam a taxa de adsorção.

Alguns dos modelos cinéticos usados para descrever a reação de adsorção são as equações de primeira ordem (Equação 11) e de segunda ordem (Equação 12), onde k_1 (min⁻¹) e k_2 (g mg⁻¹min⁻¹) são as constantes cinéticas de primeira ordem e de segunda ordem respectivamente, e qe e qt são as quantidades adsorvidas de soluto (mg/g) no equilíbrio e no tempo t (min) (MALIK, 2004).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \tag{11}$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \tag{12}$$

A integração das equações utilizando-se as condições iniciais de qt = 0 em t = 0 e qt = qt em t = t, leva às Equações 13 e 14 respectivamente.

$$\log(q_{e} - q_{t}) = \log q_{e} - \frac{k_{1}}{2,303}t$$

$$\frac{t}{q_{t}} = \frac{1}{k_{2}q_{e}^{2}} + \frac{1}{q_{e}}t$$
(13)
(14)

E a partir da forma linearizada da equação (13) é possível obter os valores de $q_e e K_1$ ao construir um gráfico log ($q_e - q_t$) versus t (FERNANDES, 2008).

Em um modelo de pseudo-segunda ordem são feitas as mesmas considerações que o modelo anterior, porém, este não apresenta restrições na concepção do modelo (SCHNEIDER, 2008).

E a partir da forma linearizada, equação (14), é possível obter os valores de q_e e K_2 ao construir um gráfico log ($q_e - q_t$) versus t (FERNANDES, 2008).

Para o modelo pseudo-segunda ordem a etapa determinante da velocidade é a adsorção química, segundo Vijayaraghavan et al.(2005).

3.5. Isotermas

As isotermas de adsorção são de grande utilidade para avaliar a capacidade de adsorção de um adsorvente e os parâmetros termodinâmicos como a energia de adsorção (MEMON et al, 2008). Existem vários modelos que descrevem as isotermas de adsorção e dentre estes, os mais conhecidos para aplicação em meios líquidos são o modelo de Freundlich e Langmuir (SHAW, 1975).

3.5.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir considera que a adsorção tem lugar em sítios homogêneos específicos dentro do adsorvente, e que as espécies adsorvidas interagem somente com um sítio e não entre si, sendo a adsorção limitada a uma monocamada (AKHTAR *et al.*, 2007).

Além disso, assume que todos os sítios de adsorção possuem uma entalpia igual entre si e constante, considerando também que a adsorção é reversível e que o equilíbrio é alcançado quando a velocidade de dessorção se iguala a velocidade de adsorção. Considera-se implicitamente que:

• o sistema é ideal;

• as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, com adsorção em monocamada em superfície homogênea;

• cada sítio pode acomodar uma, e somente uma entidade adsorvida;

• a energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos, ou seja, apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas.

A equação teórica de Langmuir está expressa na Equação 15:

$$q_e = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \tag{15}$$

A Equação 22 pode ser expressa como a Equação linear 16, facilitando a determinação das constantes k e q_m

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Kq_m} + \frac{1}{q_m}C_e \tag{16}$$

A característica essencial da isoterma de Langmuir pode ser expressa em termos de um parâmetro de equilíbrio adimensional R definido pela Equação 17 (AKHTAR *et al.*, 2007 e Liu *et al.*, 2010).

$$R = \frac{1}{1 + KC_e} \tag{17}$$

Este fator de separação prediz se a isoterma de adsorção é desfavorável (R > 1), linear (R = 1), favorável (0 < R < 1) e irreversível (R = 0). Em processos de adsorção real, os valores de R situam-se entre 0 e 1, e quanto mais próximo de zero, mais favorável é a adsorção.

3.5.2. Isoterma de Freundlich

A isoterma de adsorção de Freundlich cuja formulação é empírica pode ser usada para um sistema não ideal, assumindo que a adsorção de soluto ocorre numa superfície heterogênea por sorção multicamada (AKHTAR *et al.*, 2007; MALIK, 2004).

A Equação 18 representa a isoterma de Freundlich:

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \tag{18}$$

Onde:

qe = massa de soluto adsorvido por massa de adsorvente (mg.g⁻¹); Ce = concentração de equilíbrio do soluto em solução (mg.L⁻¹); K_f = constante experimental relacionada com a capacidade de adsorção multicamada de adsorvente (L.g⁻¹);

1/n = constante experimental que representa a intensidade de adsorção, relativo à distribuição de energia dos sítios de adsorção.

As constantes K_f e n podem ser determinadas pela linearização da equação 19, resultando a Equação 27:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \tag{19}$$

Em geral, o valor de K_f aumenta quando a capacidade de adsorção dos adsorventes para um dado adsorvato aumenta. A magnitude do expoente 1/n representa uma indicação da favorabilidade da adsorção. Valores de n > 1 indicam a condição de adsorção favorável (MALIK, 2004).

3.7. Dupla Camada Elétrica e Potencial Zeta

A teoria da dupla camada elétrica trata da distribuição de íons, e portanto da intensidade dos potenciais elétricos que ocorrem na superfície carregada. A dupla camada pode ser encarada geralmente como constituída por duas regiões, isto é, uma região interna, que pode incluir íons adsorvidos, e uma região difusa na qual os íons se encontram distribuídos de acordo com a influência de forças elétricas e do movimento térmico (SHAW, 1975).

Íons de carga oposta (contra-íons) são atraídos pela superfície, garantindo a eletroneutralidade do sistema, e íons de carga de mesmo sinal (co-íon) são repelidos para mais longe da superfície, como mostrado na Figura 6. Forma-se uma região na interface sólido-líquido conhecida como Dupla Camada Elétrica (DCE). A teoria da dupla camada elétrica é a distribuição dos íons e, portanto, a intensidade dos potenciais elétricos gerados pela superfície carregada (SHAW, 1975).



Figura 6. Interface entre superfície plana, carregada positivamente, e solução aquosa de um eletrólito simples (Modificado de SHAW, 1975).

A camada difusa é estruturada devido ao equilíbrio entre: i. interação eletrostática ou coulômbica (segregação): fator de organização, descrito por Poisson; ii. efeitos térmicos (mistura, homogeneização): fator de desorganização, descrito por Boltzmann. Este equilíbrio foi explicado, de forma independente, por Gouy e por Chapman, por meio da equação 20 e 21 de Poisson-Boltzmann (PASHLEY e KARAMAN, 2004).

Equação de Poisson-Boltzmann (para uma dimensão x):

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{q}{\varepsilon} \sum Z_i C_i(B) \exp\left[\frac{-Z_i q \psi(x)}{kT}\right]$$
(20)

 $\Psi(x)$ = potencial elétrico a qualquer distância da superfície;

x = distância da interface;

- q = carga do elétron;
- ε = permissividade elétrica do solvente;
- k = constante de Boltzmann;
- T = temperatura absoluta;
- Ci(B) = concentração de cada espécie iônica no seio da solução;
- Zi = valência de cada íon

$$\psi(x) \cong \psi_0 \exp(kx) \tag{21}$$

 Ψ_0 = potencial elétrico na superfície carregada

Gouy e Chapman consideraram alguns critérios: i. a superfície sólida é considerada plana, infinita e com distribuição uniforme de cargas elétricas; ii. os íons são supostos como pontuais, seguindo a distribuição de Boltzmann; iii. o eletrólito é simples e simétrico, isto é, tipo 1:1, 2:2, 3:3; iv. simplificação de Debye-Hückel: o potencial não é alto: $\Psi_0 \le 25$ mV.

Stern, em 1924, modificou o modelo de Gouy-Chapman através da substituição da aproximação da carga pontual por íons de tamanho finito os quais são capazes de chegar perto da superfície do sólido. Stern também combinou o modelo da camada difusa (camada de Gouy-Chapman) com o modelo compacto de Helmholtz (plano condensado ao longo da superfície) (SHAW, 1975).

A dupla camada elétrica é composta pela camada compacta ou de Stern, formada por íons adsorvidos especificamente e pela camada difusa ou de Gouy-Chapman, composta por íons adsorvidos não especificamente ou mantidos apenas por interações coulômbicas (SHAW, 1975 e DELGADO et al, 2005). A Figura 7 mostra o potencial eletrostático diminuindo à medida que se afasta da superfície da partícula em direção ao seio da solução. O potencial zeta é mostrado na Figura 7 e definido como o potencial medido no plano de cisalhamento, localizado dentro da camada difusa (HUNTER, 1993).



Figura 7. Gráfico do potencial elétrico em função da distância da superfície da partícula até o seio da solução iônica (HUNTER, 1993).

À medida que se afasta da superfície, o potencial elétrico decresce, inicialmente de forma aproximadamente linear, na camada de Stern, e exponencialmente através da camada difusa.

A determinação do potencial zeta em diferentes valores de pH permite a obtenção de curvas de potencial zeta e, consequentemente, a determinação do ponto isoelétrico (PIE: logaritmo negativo da atividade da espécie determinadora do potencial correspondente ao potencial zeta nulo, na presença de eletrólito indiferente) e avaliação da carga superficial das partículas em estudo.

A geração da carga superficial na superfície da hematita ocorre através da interação com a água formando hidroxilas na superfície dos óxidos metálicos como, por exemplo, a hematita. Segundo Parks (1975) e Cromieres et al (2002), a superfície dos óxidos metálicos (MOH) apresentam cargas que são geradas pela dissociação anfotérica ou hidrólise que equivale a dessorção e a adsorção de H⁺, segundo as reações 9 e 10:

$$MOH \leftrightarrow MO^- + H^+ \tag{9}$$

$$H^{+} + MOH \leftrightarrow MOH_{2} \tag{10}$$

A protonação da superfície (M) de um hidróxido, equações 30 e 31, aumenta sob condições ácidas, enquanto que sua desprotonação (M-OH \leftrightarrow M-O⁻+ H⁺ ou M-OH +OH⁻ \leftrightarrow M-O· + H₂O) é favorecida cm meio alcalino. A superfície do hidróxido metálico (MOH) sofre dissociação liberando íon hidrogênio para a solução, deixando a superfície carregada negativamente. No entanto, quando a atividade do íon hidrogênio na solução aumenta, a partícula torna-se carregada positivamente. Os íons determinadores do potencial (IDP) são aqueles que estabelecem as cargas na superfície. Os contra-íons são aqueles que não têm afinidade específica pela superfície e são adsorvidos por atração eletrostática. Diz-se que o íon hidrogênio é determinador do potencial (IDP), uma vez que a carga da superfície e o potencial de superfície são dependentes da concentração do íon hidrogênio em solução. Quando a atividade do íon hidrogênio é intermediária, a superfície não possui cargas superficiais e nesta atividade particular tem-se o ponto isoelétrico (PIE). A hematita apresenta ponto isoelétrico em torno do pH 6,7, abaixo e acima deste valor de pH as cargas superficiais das partículas da hematita são positivas e negativas, respectivamente.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e os procedimentos experimentais utilizados neste trabalho.

4.1. Caracterização da solução de MBT

Nesse trabalho foi utilizado o mercaptobenzotiazol (MBT), o qual é amplamente usado em indústrias como acelerador da vulcanização de borrachas, fungicidas, bactericidas, conservador ou inibidor da corrosão, e como coletor aniônico nos processos de flotação de minérios oxidados. Na Figura 8 é apresentada a fórmula estrutural do MBT. O MBT utilizado nesse estudo é da marca Sigma-Aldrich, P.A.

Para a execução dos testes experimentais foram utilizadas soluções aquosas sintéticas de Mercaptobenzotiazol (MBT) na concentração de aproximadamente 100 mgL⁻¹. As soluções do MBT foram preparadas diariamente. A faixa de concentração da solução MBT utilizada foi assim definida devido à faixa de linearidade da Lei de Lambert-Beer. E também pelo fato da concentração do MBT ser recalcitrante nas concentrações acima de 80 mgL⁻¹.

A solução de MBT apresenta cor transparente sendo a intensidade da cor determinadas em espectrofotômetro UV- Visível (UV- 1650 PC, Shimadzu). Foi detectado o comprimento de onda de absorbância (λ) para o MBT em estudo, sendo 316 nm. Para a leitura da absorbância do MBT em cada amostra, foi necessário diluir em 10 vezes para atingir a faixa de detecção do equipamento de espectrofotômetro UV- Visível.



Figura 8. Apresenta a fórmula estrutural do MBT em estudo.

4.2. Caracterização do Resíduo

A fonte de ferro utilizada na pesquisa é o resíduo em forma de pó da etapa de deslamagem do processo de beneficiamento do minério de ferro, um resíduo com altos teores de ferro, carbono e argila. O resíduo sólido utilizado neste trabalho foi doado pela VALE-Unidade de Araxá - MG. Todas as análises de caracterização foram feitas na forma *in natura* do resíduo e o primeiro procedimento antes de submeter o resíduo as análises de caracterização foi realizar o quarteamento das amostras. O resíduo utilizado como catalisador foi caracterização pela determinação da área específica BET e distribuição de tamanho de poros (Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption, NOVA1200 Versão 5.25); os minerais e elementos presentes no resíduo foram identificados por Difração de raios-X, Fluorescência de raios-X (Philips X'PERT), Microscopia de varredura eletrônica (MEV) e Espectrometria de Infravermelho.

Os equipamentos utilizados para a caracterização do resíduo foram:

- Análise granulométrica da amostra bruta;
- MEV Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV-EDS);
- Potencial Zeta;
- Fluorescência de Raio –X (FRX);
- Difração de Raio X (DRX);
- Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (IV-TF);
- Adsorção de N₂ BET;



Figura 9 Resíduo em pó da etapa de deslamagem da mineração de ferro

4.3. Unidade Experimental

Para a realização dos ensaios cinéticos e reação de Fenton-*like* heterogêneo foram utilizados erlenmeyer de 250 ml e submetidos ao shaker sob agitação nas condições determinadas para cada ensaio, possibilitando a mistura do resíduo na solução de MBT. Após a etapa de agitação para os ensaios cinéticos e da reação Fenton-*like*, as amostras foram fitradas conforme apresentado a unidade experimental nas Figuras 10 a 14. Os ensaios foram realizados no laboratório Labtare/EQ/UFRJ.



Figura 10. Shaker e erlenmeyer utilizados em ensaios cinéticos e de Fenton-like



Figura 11. Alíquotas retiradas em tempos pré-determinados.







Figura 13. Amostras da solução de MBT após o processo de filtração.



Figura 14. Resíduo filtrado

4.4. Procedimento Experimental

4.4.1. Procedimentos experimentais para o resíduo

4.4.1.1.Ponto de carga zero do resíduo (pHpcz)

Para obtenção do ponto de carga zero do resíduo utilizou-se o método citado por Rivera e Utrilla (2000). Colocou-se 50 mL da solução de NaCl 0,1M em 10 frascos fechados. O pH inicial de cada frasco foi ajustado entre 2 e 12 através da adição de soluções de HCl 0,1M ou NaOH 0,1M; em seguida, adicionou-se 0,15 gramas de resíduo em cada frasco. Os frascos foram colocados sob agitação em shaker com temperatura controlada a 25°C por 48 horas; após este período, fez-se a leitura do pH novamente. O valor de pH_{pcz} é obtido no gráfico pH final versus pH inicial, correspondendo ao valor de pH no ponto de intersecção das linhas pH inicial e pH final.

4.4.1.2. Análise Granulométrica do resíduo

Para as análises da granulometria do resíduo, pesou-se 400g da amostra e colocou-se em um jogo de peneiras vibratórias distribuídas entre as aberturas de peneiras (250, 180, 150, 90, 74, 53, 44 mm) e as colocou para vibrar por 20 minutos. Após esse período, pesou-se o resíduo retido em cada peneira. Em cada fração granulométrica, a composição dos óxidos foram determinados por fluorescência de raios-X.

4.4.1.3. Potencial zeta (Pzc)

Para a determinação do potencial zeta, as amostras foram previamente preparadas pelas seguintes maneiras:

- Para a determinação do potencial zeta do resíduo, em um em tubo falcon de 30 mL, adicionou-se 0,005 g do resíduo, 15 mL de KCl (0,01 M) e ajustou-se o pH com HCl (0,1 M) ou KOH (0,1 M) para o valor desejado.
- Para a determinação do potencial zeta da solução de MBT (100 mg L⁻¹), em um em tubo falcon de 30 mL, adicionou-se 0,075 g de MBT (solução), 15 mL de KCl (0,01 M), ajustou-se o pH com HCl (0,1 M) ou KOH (0,1 M).
- Para a determinação do potencial zeta da solução de MBT (100 mg L⁻¹) mais o resíduo, em um em tubo falcon de 30 mL, adicionou-se 0,075 g de MBT (solução),0,005 g do resíduo, 15 mL de KCl (0,01 M), ajustou-se o pH com HCl (0,1 M) ou KOH (0,1 M).

Preparou-se 10 tubos variando o pH de 2 a 11 para cada análise. Os ensaios experimentais foram realizados com 5 repetições para a obtenção de maior precisão e em seguida foram realizados as leituras do potencial zeta das amostras com o equipamento Malvern Zetamaster, modelo TM3030 PLUS, HITACHI.

4.4.2. Procedimentos experimentais da adsorção do MBT no resíduo

4.4.2.1. Ensaios de Adsorção

Os experimentos de adsorção foram conduzidos em triplicata, em erlenmeyer de 250 mL, sob agitação em um shaker com controle de temperatura a $25^{\circ}C \pm 1$ e a agitação de 200 ± 2 rpm, para que o resíduo em suspensão ficasse em contato com a solução de MBT. Brancos com MBT e sem o resíduo também foram colocados nas mesmas condições.

Foram testadas inicialmente as seguintes dosagens do resíduo (0, 3, 5, 10, 15, 20, 40, 60, 80 e 100 g L^{-1}); testes iniciais indicaram pequena adsorção para dosagens menores que 20 g L^{-1} , então foram usadas as seguintes dosagens: 0, 20, 40, 60, 80 e 100 g L^{-1} .

Com o intuito de testar a influência do pH na adsorção realizou-se experimentos com diferentes valores de pH para cada uma das dosagens de resíduo e concentração do MBT de 100 mg L⁻¹. O primeiro teste, foi conduzido no pH (3,0) da mistura de solução MBT, na concentração de 100 mg L⁻¹, mais o resíduo. O segundo, foi conduzido em pH (5). O terceiro teste, com o pH = 6 e no quarto teste, com o pH = 7, o pH da mistura foi mantido até o término de cada experimento, ajustado com solução de NaOH 0,1M ou H₂SO₄ 0,1M.

O estudo da cinética de adsorção foi realizado através do acompanhamento da concentração de MBT ao longo do tempo. Dessa forma a solução de MBT na concentração de 100 mg L⁻¹ foi colocada em contato com as dosagens do resíduo (0, 20, 40, 60, 80 e 100 g L⁻¹), nas mesmas condições descritas anteriormente, com pH= 3, 5, 6 e 7 durante o período de 24 horas, com retiradas de alíquotas nos tempos de 3, 6, 21, 24, 30 e 41 horas de reação, para cada teste, com o intuito de acompanhar o tempo de equilíbrio da solução.

A faixa de concentração da solução MBT utilizada foi assim escolhida devido à faixa de linearidade da Lei de Lambert-Beer (APÊNDICE 3). O tempo de equilíbrio foi determinado experimentalmente. A concentração do MBT foi determinada através de espectrofotometria.

4.4.3. Procedimentos experimentais da Reação Fenton-like

4.4.3.1. Estudo cinético do MBT com o peróxido de hidrogênio

O estudo da cinética de reação do MBT com o peróxido de hidrogênio foi realizada adicionando-se, inicialmente peróxido de hidrogênio (H₂O₂) na solução de MBT, sob agitação de 200 rpm, sendo estudadas as concentrações de 3,125; 6,25; 12,5; 25; 50; 100 mg L⁻¹, respectivamente. As alíquotas foram coletadas nos tempos de 0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60 minutos de reação, respectivamente. Em seguida foram realizadas as determinações da concentração de MBT por meio da medida da absorbância no comprimento de onda de 316 nm.

4.4.3.2. Parâmetros que interferem na velocidade da reação de Fenton-like

• Rotação

Em um erlenmeyer de 500 mL, adicionou-se 300 mL de solução de MBT (100 mg L⁻¹), resíduo de ferro da mineração (3 g L⁻¹), sob agitação em um shaker, para garantir a homogenização entre a solução de MBT e o resíduo. Em seguida adicionou-se H₂O₂ (6,25 mg L⁻¹) dando início à reação. Em um período de 1 hora, retirou-se alíquotas no tempos de 0, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos. Em seguida, filtrou-se as alíquotas e realizou-se as leituras de absorbância no equipamento espectrofotômetro UV-Mini-Shimadzu 1240. Os ensaios foram realizados variando as rotações, respectivamente: 50, 100, 200 e 240 rpm (rotação por minutos); todos os ensaios foram realizados em temperatura de 25°C e em pH igual a 3, para a avaliar a eliminação da dupla camada de difusão dos íons.

• Temperatura

Foi realizado os mesmo procedimento descritos nos ensaio de rotação, só que foi fixada a rotação em 200 rpm e o pH igual a 3. E variou a temperatura dos ensaios respectivamente em 25°C, 30°C e 35°C.
4.4.3.3. Determinação dos intermediários da reação Fenton-like

Após finalizada a reação de Fenton-*like*, sob a condição de pH=3, [MBT]= 100 mg L⁻¹, $[H_2O_2]= 6,25$ e 25 mg L⁻¹, [resíduo]= 3 g L⁻¹, T= 25°C, t= 1 hora e 200 rpm, o sistema foi filtrado e diluído 10 vezes para a detecção dos intermediários no equipamento. Os derivados do MBT detectados na solução pós-Fenton-*like* através do espectrofotômetro de UV- Visível (UV-1650 PC, Shimadzu) foram: o 2-mercaptobenzimidazol (MBI), 2-mercaptobenzoxazol (MBO), 2-mercaptopiridina (MP), para-tolilmercaptan (PTM). Também foram analisados se haviam a presença dos produtos (intermediários) da oxidação do MBT, como: 2-hidroxi benzotiazol (OBT), benzothiazol (BT), e benzothiazol-2-sulfonato (BTSO₃). Os comprimentos de ondas de cada intermediário já foram apresentados na revisão bibliográfica, então realizou-se a varredura em cada comprimento para a identificação.

4.4.3.4. Reações combinadas de adsorção e reações de Fenton homogêneas e heterogêneas

Para avaliar a possibilidade de ocorrência de adsorção do MBT pelo resíduo, ensaios de adsorção foram realizados colocando-se em contato, a solução sintética de MBT, na concentração de 100 mgL⁻¹ com o resíduo de minério de ferro na concentração ótima de 3 g L⁻ ¹, durante 41 h. Preliminarmente, as determinações de potencial zeta do resíduo e da solução de MBT indicaram que, nos valores de pH 3 e 5, ambos apresentaram cargas opostas. Dessa forma, os ensaios de adsorção foram efetuados somente nestes valores de pH. Os ensaios de adsorção foram realizados a 25°C e sob agitação de 200 rpm. Após 41 horas de contato da solução sintético MBT com o resíduo de minério de ferro, as amostras foram submetidas às reações de oxidação, com a adição de peróxido de hidrogênio na concentração de 6,25 mg L⁻¹ e 25 mg L⁻ ¹. Duas situações foram investigadas para cada pH (3 e 5) para avaliar se o processo ocorre sob forma homogênea ou heterogênea: a) o efluente com o resíduo foi filtrado (sistema homogêneo) e em seguida adicionou-se o peróxido de hidrogênio; b) o efluente com o resíduo não foi filtrado (sistema heterogêneo) e em seguida, adicionou-se o peróxido de hidrogênio. Em ambas as situações, os valores de pH foram ajustados com solução de NaOH (0,1 M) ou de H₂SO₄ (0,1 M). Durante a reação de oxidação, na presença do resíduo, foram retiradas alíquotas do efluente em tempos pré-determinados e filtrados, com membranas de diâmetro de poro de 0,45µm, da marca Milipore. Em seguida, foram realizados a leitura da absorbância do MBT, no

comprimento de onda de λ = 316 nm, espectrofotômetro de UV- Visível (UV- 1650 PC, Shimadzu).

4.5. Metodologia Analítica

4.5.1. Filtração das amostras

Todas as amostras analisadas para cor foram previamente filtradas em membranas GV (durapore) em PVDF com diâmetro do poro de 0,45 μm da marca Milipore (GVWP01300).

4.5.2. Medida de pH

O pH foi medido potenciometricamente usando-se um eletrodo combinado de vidro e prata/cloreto de prata. O potenciômetro (Quimis 400A de bancada) foi calibrado com soluções tampão de pH 7,0 e 4,0, conforme indicado pelo Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005).

4.5.3. Concentração de ferro dissolvido

As análises de ferro total e íon ferroso foram efetuadas com a utilização de kits Hach para ferro total (FerroVer) e íon ferroso (Ferrous Iron). Tais kits baseiam-se no método colorimétrico de reações entre o ferro e a substância *orto*-fenantrolina.

Para as determinações de ferro dissolvido, alíquotas foram retiradas do meio reacional, filtradas em membrana de éster de celulose (Millipore) de 0,45 μ m e, imediatamente, adicionouse o reagente dos kits. Após o período pré-estabelecido para reação entre o reagente e a solução, realizou-se a determinação da concentração de ferro, através de leitura em espectrofotômetro Hach DR-2800. O equipamento realiza a leitura de ferro total e de ferro II, no comprimento de onda de 510 nm e converte estes valores em mg L⁻¹ pela curva absorvância *versus* concentração previamente levantada. Para obter a concentração de Ferro III, basta calcular a diferença entre a concentração de Ferro total e Ferro II.

4.5.4. Peróxido de hidrogênio residual

A concentração de peróxido de hidrogênio residual foi acompanhada por colorimetria através da geração de peroxivanádio, formado pela reação de peróxido de hidrogênio com metavanadato de amônio (OLIVEIRA *et al*, 2001), conforme demonstrado pela reação 11:

$$VO_3 + 4 H^+ + H_2O_2 \rightarrow VO_2^{3+} + 3 H_2O$$
 (11)

Para análise, foram adicionados 4,0 mL de amostra, 1,6 mL de metavanadato de amônio e completado o volume com água deionizada para 10 mL. A absorvância foi medida em espectrofotômetro UV-Mini-Shimadzu 1240.

A partir da medida da absorbância das amostras com concentrações conhecidas de peróxido de hidrogênio, foi construída uma curva analítica ABS *versus* H_2O_2 (APÊNDICE 8). Esta curva que foi construída é a curva de calibração para obter a concentração de peróxido residual em mg L⁻¹.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização da Amostra Bruta - MEV e EDS

As Figuras 15 a 18 mostram a caracterização morfológica do resíduo de minério de ferro em forma de pó, forma bruta, analisado com o equipamento de microscopia eletrônica de varredura eletrônica (MEV). Nas micrografias, as partículas de tonalidade clara se referem a hematita (Fe₂O₃) e as de tonalidades cinza escura representam a sílica (SiO₂).



Figura 15. Microscopia eletrônica de varredura da amostra bruta (Fe₂O₃), ampliação de 250x e amostra de hematita com visualização de 300 µm.



Figura 16. Microscopia eletrônica de varredura da amostra bruta (Fe₂O₃), amostra de hematita com visualização de 100 µm.



Figura 17. Microscopia eletrônica de varredura da amostra bruta (Fe₂O₃), amostra de hematita com visualização de 30 µm.



Figura 18. Microscopia eletrônica de varredura da amostra bruta (Fe₂O₃), amostra de hematita com visualização de 30 µm.



Figura 19. Difratograma de EDS da amostra bruta do resíduo

Observa-se com os resultados da microscopia eletrônica de varredura mostrados nas Figuras 15 a 18 sob variadas condições de ampliações das imagens, que a amostra do resíduo é heterogênea com relação a distribuição de hematita e sílica e da distribuição do diâmetro das partículas. Neste caso, há a necessidade de uma avaliação da análise granulométrica e a distribuição composicional das frações visando a obtenção de uma fração com maior concentração em hematita (Fe₂O₃) para o seu uso como catalisador na reação de Fenton heterogêneo na degradação do MBT. Verifica-se também uma uniformidade na maior parte da superfície das partículas de hematita, a que é representado nas Figuras 15 a 18 numa coloração de cinza clara. No difratograma do MEV-EDS apresentado na Figura 19, é identificada a presença de ferro na amostra e também foi constatada a presença marcante da sílica, sendo esta em maior teor do que ferro. O resíduo apresenta teor elevado de sílica (SiO₂) por que na etapa de beneficiamento do minério de ferro, este ser um contaminante indesejável e por isso que na etapa de deslamagem o resíduo apresenta um teor elevado desse contaminante. A amostra do resíduo em estudo é um resíduo da etapa de deslamagem.

5.1.2 Análise Granulométrica da Amostra Bruta

Diante dos resultados observados nas análises de microscopia eletrônica de varredura eletrônica (MEV) e as de raios x da amostra bruta, verificou-se a necessidade da realização da etapa de peneiração do resíduo para uma melhor quantificação das frações mais significativas com relação ao teor de hematita para utilização do resíduo como catalisador. As frações mássicas de resíduo em cada peneira podem ser verificadas na Tabela 3, com as suas respectivas porcentagens.

Amostras	Abertura das	Massa retida (g)	%
	peneiras (mm)		
1	250	2,325	0,59
2	180	38	9,66
3	150	9	2,28
4	90	58	14,74
5	75	58	14,74
6	53	187	47,54
7	45	34	8,64
8	< 45	7	1,77
Total		393,3285	

Tabela 3. Distribuição Granulométrica do resíduo bruto

Observa-se que os dados de distribuição mássica do resíduo estão mais concentrados nas frações granulométricas das amostras 4, 5 e 6, verificou-se também que há uma elevada

quantidade de resíduo que ficaram retidos na peneira de 53 mm, onde constatamos que a maioria das partículas do resíduo possuem diâmetros menores do que 75 mm e maiores do que 53 mm, justificando assim a elevada quantidade de massa retida (187g) na peneira de 53 mm que corresponde a 47,54%. Para avaliar as composições químicas de cada fração, foi necessário realizar a análise de fluorescência de raios-x, como apresentado na Tabela 4.

Amostras	mm	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	P.P.C.
		%	%	%	%	%	%	%	%
Bruta		0,04	0,79	50,6	0,04	0,07	0,20	47,1	1,2
1	250	ND	0,27	56,5	0,03	0,15	0,08	41,3	1,5
2	180	0,06	0,58	62,3	0,04	0,08	0,19	35,4	1,2
3	150	0,07	1,3	55,5	0,06	0,09	0,34	41,1	1,5
4	90	ND	0,30	66,3	0,02	0,06	0,18	31,9	1,2
5	74	0,04	0,63	38,5	0,16	0,28	0,18	58,9	1,2
6	53	0,05	0,55	30,9	0,04	0,06	0,18	67,0	1,2
8	44	0,08	1,3	30,9	0,07	0,13	0,38	65,5	1,6
Fundo	< 44	0,07	1,3	28,8	0,07	0,11	0,44	67,4	1,6

Tabela 4. Caracterização de cada fração do resíduo peneirado - Fluorescência de Raios X

De acordo com os resultados obtidos pela análise de fluorescência de Raio-X do resíduo em estudo, segundo a Tabela 4, observa-se que as frações do resíduo que apresentaram maior porcentagem de hematita (Fe₂O₃) foram a partir da peneira de diâmetro 74 mm até o fundo (< 44mm). Então, nesse estudo foram utilizadas as amostras de granulometria de 74 a < 44 mm (fundo). Assim, as amostras 5, 6, 7 e 8 e fundo foram misturadas e homogenizadas, pois nessa faixa o ferro na forma de hematita se apresentou em elevada porcentagem, variou na faixa de 58,9 a 67,4%. Nessa mesma faixa, o teor de sílica variou de 38,5 a 28,8 sendo os menores teores encontrados se comparados com os resíduos na faixa granulométrica entre bruta e de 90 mm. A Tabela 5 apresenta as características texturais do resíduo peneirado, como: volume, área, diâmetro e área BET (Brunauer, Emmett e Taller).

Parâmetro	Bruta	250 mm	180 mm	150 mm	90 mm	74 mm	53 mm	44 mm	<44mm
	(Fe ₂ O ₃)								
Área BET (m^2/g)	0,4117	0,7747	1,1493	1,8462	0,0607	0,1345	0,2397	1,0035	1,3137
Volume de microporos		3,3x10 ⁻⁵	6,3x10 ⁻⁵	4,8x10 ⁻⁴	4,2x10 ⁻⁴	5,6x10 ⁻⁴		8,0x10 ⁻⁴	5,1x10 ⁻⁴
(cm^3/g)									
Área de micropor os (m ² /g)		0,1210	0,1023	0,3933	0,9706	1,2005		1,3398	1,1874
Diâmetro médio de poro		35,6391	57,7856	66,8131				34,7045	
A°(Angs trom)									

Tabela 5. Características texturais das frações de hematita

Segundo Huang et al, (2001); Kwan e Voelke (2003); Matta (2007) a área superficial média encontrada para o mineral hematita é de 9-11 m²/g, e as áreas superficiais encontradas nas frações analisadas do resíduo (como mencionado na Tabela 5) foram abaixo desse valor. E as frações do resíduo selecionados nesse estudo foi a de 74 mm a 44 mm (fundo) de diâmetro. Nesta faixa granulométrica, verificou-se que a área superficial variou de 0,1345 a 1,3137 m²/g que foram parecidos com os que Amorim (2007) encontrou ao analisar o resíduo da indústria siderúrgica.

5.1.3 Caracterização da Amostra Peneirada – MEV e EDS

Nas Figuras 20 a 25 são apresentadas as características morfológicas da amostra peneirada de resíduo homogeneizada das frações 74 mm até <44 mm. Nas micrografias, as partículas de tonalidades claras se referem a hematita (Fe₂O₃) e as de tonalidades cinza escuro representam a sílica (SiO₂).



2015/10/05 13:54 H D8.2 x200 500 μm

Figura 20. Microscopia eletrônica de varredura da amostra peneirada (Fe₂O₃), amostra de hematita com visualização de 500 μ m. Mistura das frações abaixo 74 mm a < 44mm.



Figura 21. Microscopia eletrônica de varredura da amostra peneirada (Fe₂O₃), amostra de hematita com visualização de 200 μ m. Mistura das frações abaixo 74 mm a < 44mm.



Figura 22. Microscopia eletrônica de varredura da amostra peneirada (Fe₂O₃), amostra de hematita com visualização de 100 μm . Mistura das frações abaixo 74 mm a < 44 mm



Figura 23. Microscopia eletrônica de varredura da amostra peneirada (Fe₂O₃), amostra de hematita com visualização de 30 μ m. Mistura das frações abaixo 74 mm a < 44 mm.



Figura 24. Microscopia eletrônica de varredura da amostra peneirada (Fe₂O₃), amostra de hematita com visualização de 20 μ m. Mistura das frações abaixo 74 mm a < 44mm.



Figura 25. Difratograma de EDS do resíduo peneirado. Mistura das frações abaixo 74 mm a < 44mm.

Nas análises de MEV da amostra peneirada do resíduo, Figuras 20 a 25, pôde-se observar que a amostra peneirada apresentou granulometria mais uniforme, ou seja, uma faixa granulométrica mais definida se comparado com as análises de MEV apresentadas da amostra bruta sem ser peneirada, Figuras de 15 a 19. Comparando a Figura 19 com a Figura 25, observase que houve enriquecimento do ferro e a redução do componente sílica na amostra peneirada, que pôde ser avaliada através dos valores dos picos observados no difratograma).

Ao comparar as imagens apresentadas nas Figuras 15 a 19 com as Figuras 20 a 25, podese observar padrões bastantes semelhantes do ponto de vista morfológico, presença de partículas maiores, subarredondadas a angulosas, provavelmente de quartzo; e partículas menores, algumas prolatas, também de quartzo e outras tabulares, provavelmente de hematita. Além disso, pode-se observar aderidas às partículas maiores um material bastante fino e pulverulento que é característico dos argilo-minerais, que pode ser definida como um agregado de minerais muito fino em que predominam, principalmente minerais argilosos que são chamados de silicatos hidratados. Silicatos são uma classe de minerais compostos por silício e oxigênio, os quais se ligam a outros elementos, tais como Al⁺³, Fe⁺³ e Mg, corroborado por (REINOSO; SOLANO, 1989). Em relação à esfericidade, predominam partículas com baixa esfericidade. As imagens das partículas claras representam a hematita e as partículas escuras representam o quartzo.

5.1.4 Caracterização do resíduo por Espectrometria de Infravermelho

A Figura 26 representa as análises por espectrometria na faixa do infravermelho das amostras do resíduo bruto e do resíduo peneirado (mistura das frações abaixo 74 mm a < 44 mm), e confirmaram a presença de hematita e quartzo em todas as amostras. A hematita tem absorção intensa em comprimento de onda abaixo de 750 cm⁻¹ (vibrações de estiramento Fe-O). O quartzo tem absorção intensa na região de 1200 cm⁻¹ a 950 cm⁻¹ (vibrações de estiramento Si-O-Si) e também em 780 cm⁻¹, corroborado por Henriques (2012).

Pode-se notar os estiramentos Al-OH entre 3700-3620 cm⁻¹ característicos do mineral caulinita, e também essa banda larga referente a –OH, sugere a presença de água, o que pode ser confirmado por picos discretos em 1650 cm⁻¹.

Observou-se também que ocorreu uma redução da transmitância da amostra bruta após ter sido peneirada na faixa de comprimento de onda 1200 a 4000 cm⁻¹.



Figura 26. Análise vibracional no Infravermelho da amostra bruta e da amostra peneirada mistura das frações abaixo 74 mm a < 44 mm).

5.1.5. Cinética da Reação de Adsorção do MBT no resíduo

As Figuras 27 a 30, apresentam a cinética de reação de adsorção do MBT no resíduo em diferentes concentrações do resíduo, variando de 0 a 100 g L⁻¹, sob agitação de 200 rpm e temperatura de 25°C, por um período de 41 horas. O sistema também foi submetido a variações de valores de pH entre 3, 5, 6 e 7.



Figura 27. Cinética da reação do MBT com resíduo em pH 3, e sob variação da concentração do resíduo (g L⁻¹), 200 rpm e 25°C.



Figura 28. Cinética da reação do MBT com resíduo em pH 5, e sob variação da concentração do resíduo de 0 a 100 g L⁻¹, 200 rpm e temperatura de 25°C.



Figura 29. Cinética da reação do MBT com resíduo em pH 6, e sob variação da concentração do resíduo de 0 a 100 g L⁻¹, 200 rpm e temperatura de 25°C.



Figura 30. Cinética da reação do MBT com resíduo em pH 7, e sob variação da concentração do resíduo de 0 a 100 g L⁻¹, 200 rpm e temperatura de 25°C.

Observou-se que a adsorção é mais rápida nas etapas iniciais da reação e quando vai se aproximando da etapa de equilíbrio, a adsorção vai se tornando mais lenta, sendo esse fenômeno observado em todos os valores de pH avaliados.

Ao analisar as Figuras 27 a 30, observa-se ainda que a concentração de 3 g L⁻¹ do resíduo no sistema com MBT, foi indiferente a variação do pH, porém nas demais concentrações de resíduo de ferro, observa-se a adsorção do MBT.

Nas quantidades menores que 50 g L⁻¹ do resíduo observa-se adsorção mais significativas em pH 3 do que nos outros valores de pH estudados, mesmo após 41 horas de contato com a solução de MBT a 100 g L⁻¹, sendo esta mesma tendência encontrada por Amorim (2007) para corante têxtil. Os dados experimentais apresentados nas Figuras 27 a 30, nos levam a concluir que as curvas cinéticas da reação de adsorção utilizando 100 g L⁻¹ de resíduo, é a curva cinética de equilíbrio para o estudo de adsorção entre o resíduo e a solução de MBT a 100 mg/L, independente do pH analisado.

Nas Figuras 29 e 30, que correspondem aos valores de pH 6 e 7 respectivamente, a cinética de adsorção entre o resíduo e o MBT apresentaram um declive acentuado na concentração do MBT nas primeiras 24 horas, porém após esse período ocorreu uma fase de dessorção do MBT do resíduo, que pôde ser observado através do aumento da concentração do MBT na solução. O ocorrido pode ser justificado através do gráfico de potencial zeta que será apresentado na Figura 32, onde se observa que a ambas as superfície das partículas (resíduo e MBT) apresentam a mesma carga de superfície no pH 6 e 7, causando dessa forma uma repulsão das cargas na superfície. Essa etapa de dessorção ocorreu entre o período de 24 a 27 horas, e em seguida o sistema atingiu o equilíbrio.

5.2- Cinética de Adsorção

A partir dos dados das curvas cinéticas da reação de adsorção obtidas no item anterior 5.1.5, foram avaliados os ajustes nos modelos cinéticos, considerando os dados obtidos nas condições de 100 g/L de resíduo e 100 mg/L de MBT em pH igual a 3 e após 41 horas de contato. Os dados experimentais foram avaliados nas equações de cinéticas de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, e os resultados apresentados na Figura 31 e os parâmetros calculados foram apresentados nas Tabelas 6 e 7.



Figura 31.Cinética de adsorção segundo os modelos de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem, e os dados experimentais. Condição: concentração do MBT= 100 mg/L, concentração do resíduo= 100 g/L, pH= 3, T= 25°C, t= 41 horas e 200 rpm.

Tabela 6. Valores das constantes experimentais da cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem para o MBT. Condições experimentais: [MBT]= 100 mg L⁻¹, [resíduo]= 100 g L⁻¹, T= 25°C, 200 rpm, pH= 3 e 41 horas de contato.

Concentração do resíduo (g/L)	qe (exp) (mg/g)	K (h ⁻¹)	qe (calculado) (mg/g)	R ²
100	1,0	0,0246	1,0611	0,9574

Tabela 7. Valores das constantes experimentais da cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem para o MBT. Condições experimentais: $[MBT]= 100 \text{ mg } \text{L}^{-1}$, $[resíduo]= 100 \text{ g } \text{L}^{-1}$, $T= 25^{\circ}\text{C}$, 200 rpm, pH= 3 e 41 horas de contato.

Concentração do resíduo (g/L)	qe (exp) (mg/g)	K (h ⁻¹)	qe (calculado) (mg/g)	R ²
100	1,0	0,0058	2,71	0,9566

De acordo com os resultados das Tabelas 6 e 7, verifica-se que os coeficientes de correlação (R^2) para os modelos cinéticos de primeira ordem e de segunda ordem são muito próximos e apenas variando a partir da terceira casa decimal. Observa-se também que as curvas dos modelos apresentadas na Figura 40, ficaram sobrepostas. Porém os valores calculados para a capacidade de adsorção no equilíbrio – qe (calc) - estão mais próximos dos valores de capacidade de adsorção obtidas experimentalmente - qe (exp) – na cinética de pseudo-primeira ordem do que na pseudo-segunda ordem, indicando que provavelmente a adsorção da solução

de MBT no resíduo ocorre principalmente por um processo de pseudo-primeira ordem, corroborando com (PEREIRA e FREIRE, 2005).

5.3.Modelos de Adsorção

No estudo de adsorção foi investigado o processo de adsorção do MBT (adsorvato) no resíduo de ferro (adsorvente) utilizando modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich. As condições avaliadas foram para concentração inicial de MBT de 100 mg L⁻¹, pH em 3, 5, 6 e 7, durante 41 h de tempo de contato, variando-se a quantidade de resíduo de 3 a 100 g L^{-1} . Os resultados das isotermas são apresentados no Apêndice 5.

A partir das interpolações gráficas realizadas nas figuras apresentadas no apêndice 5B, obtiveram-se os coeficientes angulares e lineares em cada condição estudada e para cada isoterma avaliada. A partir dos dados experimentais ajustados nas isotermas de Langmuir e de Freundlich, calculou-se os parâmetros das isotermas utilizando as Equações 22 e 25 de cada modelo e os resultados são apresentados nas Tabelas 8 e 9.

pН	qm	K	R	R ²
	(mg g ⁻¹)			
3	25,6400	2,7x10 ⁻³	0,9578	0,9539
5	4,1322	1,34x10 ⁻³	0,9486	0,9801
6	0,4554	6,042x10 ⁻³	0,4299	0,5486
7	0,3070	5,449x10 ⁻³	0,7418	0,4370

.

Tabela 9. Valores dos parâmetros das Isotermas de Freundlich

рН	Kf	n	R ²
3			
5			
6	0,0099	1,6155	0,4988
7	0,0002	0,5981	0,4635

A característica essencial da isoterma de Langmuir pode ser expressa em termos de um parâmetro de equilíbrio adimensional R. Este fator de separação prediz se a isoterma de adsorção é desfavorável (R > 1), linear (R = 1), favorável (0 < R < 1) e irreversível (R = 0). Baseado nos dados obtidos na Tabela 8, modelo de Langmuir, conclui-se que o sistema em pH variando em 3, 5, 6 e 7 apresentaram o valor de R entre 0 e 1, sendo todas as condições favoráveis segundo a teoria.

Por outro lado, R^2 indica quão os dados experimentais se ajustaram ao modelo, sendo o fator de correlação, e quanto mais próximos o valor de R^2 for 1, maior será a correlação dos dados experimentais com o modelo. Então, na Tabela 8, os valores de R^2 em pH 6 e 7 estão distantes do valor 1 (unitário) indicando que os dados não apresentaram um bom ajuste ao modelo de Langmuir e também apresentaram o valor de q_m (máxima adsorção do resíduo) baixo.

Por outro lado, em pH 3 e 5, os valores de R estão próximos de 1, indicando a ocorrência de adsorção e os valores de R² para ambos pHs também apresentaram uma correlação de 0,9530 e 0,9801, respectivamente, apresentando um melhor ajuste ao modelo de Langmuir. Sendo que em pH 3 o resíduo apresentou a capacidade máxima de adsorção (q_m = 25,64 mg g⁻¹) maior que o valor de q_m apresentado em pH 5 que foi de 4,1322, conforme Tabela 8. Logo conclui-se que em pH 3 o resíduo apresentou melhor desempenho de capacidade de adsorção.

Na Tabela 9, verificou-se que não foi possível calcular os parâmetros de Freundlich para o sistema nos valores de pH 3 e 5 pelo fato dos dados do modelo obtidos com os valores experimentais em 41 horas não se ajustarem às linhas de tendências do modelo, que descreve na forma de potência. Nos valores de pH 6 e 7 foi possível realizar os cálculos dos parâmetros do modelo de Freundlich porém os fatores de correlação foram baixos, entre os valores de 0,49 e 0,46 respectivamente, indicando o baixo ajuste ao modelo de Freundlich.

Relembrando que para a Isoterma de Freundlich, o valor de K_f aumenta quando a capacidade de adsorção dos adsorventes para um dado adsorvato aumenta. A magnitude do expoente 1/n representa uma indicação da favorabilidade da adsorção e esse parâmetro indica a força da ligação e quanto maior for o valor de n, maior será a irreversibilidade do processo (MÜLLER et al, 2009). Valores de n>1 indicam a condição de adsorção favorável (MALIK, 2004). O expoente 1/n também fornece uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável, sendo valores de n no intervalo de 1 a 10 representativos de condições de adsorção favoráveis. A isoterma de Freundlich não prevê a saturação do adsorvente. Assim, o modelo

permite a existência de uma cobertura superficial infinita (BORBA, 2006 e TAGLIAFERRO et al. 2011). Quanto maior o valor de **n** maior a heterogeneidade dos sítios de adsorção, (LINHARES et al., 2008).

Ao analisar os dados de **n** obtidos na Tabela 9, de acordo com a variação do pH, podese concluir que em pH 6 o valor de **n** apresentou valor maior do que 1 quando comparado ao valor de **n** encontrado para o pH 7, indicando que a adsorção é favorável no pH 6. E também foi observado que o valor de K_f no pH 6 é maior do que no pH 7, sendo assim o indicativo da favorabilidade da adsorção em pH 6 quando aplicado ao modelo de Freundlich. Porém, observa-se que o fator de correlação R² foi baixo, menor do que 0,5. Em valores de pH 3 e 5, não foi possível determinar os valores de **n** e K_f, por que os dados experimentais aplicados ao modelo de Freundlich não se ajustaram. Conclui-se que os dados experimentais investigados nos pHs 3, 5, 6 e 7 não se adequaram ao modelo de Freundlich para o sistema resíduo e solução de MBT.

Dessa forma, pode-se inferir que o modelo de Langmuir se ajustou melhor aos dados experimentais e as condições em que foram submetidas o sistema MTB / Resíduo. Segundo Erdogan et al., 2005, o modelo de Langmuir, é que o modelo que considera a adsorção em monocamada superficial e retrata o parâmetro quantitativo (qm), que relaciona a capacidade de adsorção, enquanto o qualitativo expressa a energia de ligação.

Também foram avaliados, para questões de comparação, os modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich na condição em que a massa do adsorvente é fixa, no caso mantido em 3 g L⁻¹ de resíduo, variando-se a concentração do adsorbato (solução do MBT) de 0 a 100 mg L⁻¹ e sob as mesmas condições a que foram realizadas quando foram avaliados a variação da concentração do resíduo (pH= 3, [resíduo]= 3 g L⁻¹, T= 25°C, t= 41 h e 200 rpm). Conclui-se que o modelo de adsorção de Langmuir para o sistema com a variação da concentração do MBT também foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, podem serem observados no Apêndice 5A (Figuras 64 a 66).

5.4 – Potencial Zeta

A curva do potencial zeta em função do pH é apresentada na Figura 32 onde pode-se observar que nos valores de pH iguais a 2, 3 e 5, o resíduo contendo ferro (III) e o MBT apresentam cargas opostas, o que indica a possibilidade da ocorrência de adsorção do MBT na superfície do resíduo de ferro. Como conseqüência, na presença de peróxido de hidrogênio

promove a formação de radicais hidroxila possibilitando a oxidação do MBT. Observa-se, também, que em valores de pH 2, 3 e 5, o potencial zeta positivo do mineral tornou-se ligeiramente menor na presença da solução de MBT, indicando que, nesses valores de pH, pode ter ocorrido a adsorção do MBT em sítios positivos presentes em sua superfície. Essa diminuição do valor da carga superficial do mineral na presença do MBT sugere que ocorreu uma atração eletrostática entre a superfície o resíduo de minério de ferro carregado positivamente e os ânions de MBT presentes na solução, como relatada por Iwasaki et al. (1960), Lima (1997) e Lima e Brandão (1999). Também observou-se que a curva do resíduo cortou o eixo x em três pontos, que é conhecido como ponto isoelétrico, que pode ser visto na Figura 32. Como o resíduo da mineração de ferro do presente estudo apresentou uma composição mista, na qual a faixa granulométrica utilizada apresentou aproximadamente 58,9 % de hematita e 38,5% de quartzo, essa mistura pode ter proporcionado essa oscilação do ponto isoelétrico. Com base no estudo do potencial zeta do resíduo e do MBT, Figura 32, foi possível realizar o estudo do Fenton-Like na faixa de pH em que as cargas da superfície de ambos apresentavam cargas opostas, viabilizando a adsorção e também a oxidação. Logo, os estudos da reação de Fenton-like foram investigados nos valores de pH 3 e 5, apesar do pH 2 também o resíduo e o MBT apresentarem cargas opostas. Porém, segundo Araújo (2008), o processo Fenton-*like* pode ocorrer em uma ampla faixa de pH, que varia de 3 a 6. Para valores de pH superiores a 5 começa a ocorrer a precipitação dos íons ferro na forma de hidróxido (KWON, et. al 1999) e abaixo do pH 2 o peróxido de hidrogênio é protonado originando a espécie $H_3O_2^+$, que é mais estável, reduzindo a sua reatividade com os íons Fe⁺² (OLIVEROS, et al., 1997). Logo, essa pesquisa investigará as reações em pH 3 e 5.



Figura 32. Potencial Zeta do resíduo de minério de ferro, da solução de MBT (100 mg L^{-1}), e do resíduo de minério de ferro após a reação de Fenton-like em pH = 3, e T= 25°C.

5.5. Investigação da reação de Fenton-like

5.5.1. Cinética do MBT com o Peróxido de Hidrogênio

Nas Figuras 33 e 34, apresentam-se as cinéticas de reação do MBT com o peróxido de hidrogênio, em pH 3 e 5. Observa-se que o MBT não degradou completamente com o aumento da concentração do peróxido de hidrogênio, mesmo na proporção 1:1 de MBT e peróxido de hidrogênio (100 mg L⁻¹ de MBT para 100 mg L⁻¹ de H₂O₂), em ambos os valores de pH (3 e 5). Esse fato indica que somente o peróxido de hidrogênio não foi suficiente, nestas condições, para oxidar o MBT e, neste sentido, se justifica a investigação do processo oxidativo avançado para a degradação do MBT, uma vez que este é um composto persistente, como reportado pela literatura (BESS et al, 2001).

Nos ensaios cinéticos do MBT com o peróxido de hidrogênio foi observada que a degradação do MBT foi baixa, e que também apresentaram comportamentos similares quando utilizadas concentrações do peróxido de hidrogênio de 6,25 mg L⁻¹, 12,5 mg L⁻¹ e 25 mg L⁻¹ no pH 3 e no pH 5. Entretanto, em pH 5 obteve-se maior degradação de MBT, chegando a quase 40% em 1h de reação. Diante desta observação, avaliou-se a oxidação de MBT com concentração do peróxido de hidrogênio na presença de resíduo de minério de ferro em valores de pH 3 e 5, por reações conhecidas por Fenton-*like* e os resultados apresentados no item 5.5.2.



Figura 33. Potencial Zeta do resíduo de minério de ferro, da solução de MBT (100 mg L^{-1}), e do resíduo de minério de ferro após a reação de Fenton-like em pH = 3, e T= 25°C.



Figura 34. Cinética de reação do MBT com o peróxido de Hidrogênio em pH 5.

5.5.2. Influência da concentração do resíduo na reação Fenton-like

Neste item serão apresentados os resultados dos ensaios realizados pela reação de Fenton-*like*. Inicialmente será avaliada a quantidade de resíduo de ferro adicionado ao sistema, de 1 e 3 g L⁻¹.

Nas Figura 35 e 36, os estudos de oxidação do MBT foram realizados utilizando a concentração de peróxido de hidrogênio na concentração de 25 mg L⁻¹. Na Figura 37 pode-se verificar que a concentração de resíduo de Fe(III) apresenta efeito positivo no desempenho da reação de Fenton-*like*, onde pode ser observado que na concentração de resíduo de 3 g L⁻¹, a degradação do MBT é maior do que na de 1 g L⁻¹. Verificou-se que um aumento na concentração do resíduo de ferro (hematita) aumentou a quantidade de Fe envolvidos no processo, aumentando significativamente a quantidade de radicais hidroxil (HO•). Logo, conclui-se que quando a quantidade de catalisadores utilizados na degradação do MBT aumenta, a degradação também aumenta que deve estar associada ao aumento de sítios ativos para decompor o peróxido de hidrogênio, como reportado por Oliveira et al (2001).

Outro fator avaliado foi a influência do pH na reação de Fenton-*like* e observa-se que o pH é uma variável importante para a degradação do MBT e mais relevante que a concentração de resíduo na faixa estudada, já que em pH 3, a diferença da degradação do MBT entre as concentrações de resíduo de 1 g L⁻¹ e 3 g L⁻¹ foi mais expressiva quando são comparadas as curvas cinéticas das Figuras 35 (pH = 3) e 36 (pH = 5). A diminuição da taxa de oxidação do MBT com o aumento do pH poderia estar associada aos sequestros de radicais hidroxil pelos íons hidroxilas conforme relatados nas literaturas (LIU et al 2006, CALMON 2007, BAO et al 2014, SUMEGAVÁ et al 2015).

Uma possível explicação para o comportamento observado pode é que, no pH mais ácido (3), o ferro está em suas formas (Fe⁺² e Fe⁺³), estando assim mais disponíveis para a reação com o peróxido de hidrogênio, como apresentado nas reações de 4 a 9, que já foram apresentadas em Fenton-Heterogêneo (item 3.3.1). O símbolo \equiv se refere às espécies superficiais (KWAN e VOELKER, 2003).

$$\equiv \operatorname{Fe}^{3+}\operatorname{OH} + \operatorname{H}_{2}\operatorname{O}_{2} \leftrightarrow (\operatorname{H}_{2}\operatorname{O}_{2})_{s}$$

$$\tag{4}$$

$$(\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{2})_{\mathrm{s}} \rightarrow \equiv \mathrm{Fe}^{2+} + \mathrm{HO}_{2}^{+} + \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}$$
(5)

$$\equiv Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow \equiv Fe^{3+}HO + HO\bullet$$
(6)

$$HO_{2} \leftrightarrow H^{+} + O_{2}^{-}$$
(7)

$$\equiv \operatorname{Fe}^{3+}OH + HO_{2}^{\prime}/O_{2}^{\prime} \rightarrow \equiv \operatorname{Fe}^{2+} + H_{2}O/HO^{\prime} + O_{2}$$
(8)

$$H_2O_2 + HO \bullet \rightarrow H_2O + HO_2^{\bullet}$$
⁽⁹⁾

Esse mecanismo foi proposto por Kwan e Voelker (2003), para estudar a reação de Fenton-*like* utilizando óxidos de ferro como catalisador.

A reação 1 constitui o início de um processo conhecido como reação tipo Fenton (Fenton-*like*) e contribui indiretamente para o aporte de radicais hidroperoxil (HO₂[•]) no sistema. As reações 2 a 5 indicam a regeneração do Fe²⁺ no ciclo catalítico, o que dá sustentabilidade ao processo. Enquanto houver peróxido de hidrogênio disponível no sistema, as espécies de ferro serão continuamente cicladas entre o resíduo Fe²⁺ e Fe³⁺, a menos que reações adicionais resultem na formação de óxidos e hidróxidos insolúveis de ferro. A reação 6 representa o sequestro de radicais hidroxila por parte do peróxido de hidrogênio, geralmente quando este se apresenta em concentrações excessivas, o que causa efeito inibitório na degradação dos poluentes.



Figura 35. Razão C/Co de MBT da reação de Fenton-like em pH 3, [MBT]inicial=100 mg L⁻¹, [H₂O₂]inicial=25 mg L⁻¹ para avaliar a concentração ótima do resíduo.



Figura 36. Reação de Fenton-like em pH=5, $[MBT]=100 \text{ mg } L^{-1}$, $[H_2O_2]=25 \text{ mg } L^{-1}$, e investigando a concentração ótima do resíduo.

5.5.3. Avaliação da concentração do peróxido de hidrogênio associado ao resíduo na reação Fenton-*like*

Diante de alguns parâmetros pré definidos da reação Fenton-*like* por meio de ensaios experimentais, foi avaliada também, a influência da concentração de peróxido de hidrogênio nas concentrações de 6,25 mg L⁻¹, 12,5 mg L⁻¹ e 25 mg L⁻¹, visto que nos estudos cinéticos do MBT com o peróxido de hidrogênio, as curvas obtidas através dos ensaios experimentais se sobrepuseram, conforme mostrado na Figura 37. Tal fato indicou que o aumento da concentração do peróxido de hidrogênio, entre os valores citados, não influenciou na

degradação do MBT, no caso sem a presença de fonte de ferro (resíduo). Para avaliar a influência da concentração de peróxido de hidrogênio na reação de Fenton-*like*, foi utilizada uma quantidade de 3 g/L do resíduo, que foi a encontrada como ótima no estudo anterior (Figura 35). Os resultados das reações Fenton-*like* com a variação da concentração de peróxido são apresentados na Figura 37.



Figura 37. Reação Fenton-like sob condições: [MBT]= 100 mg L⁻¹, T= 25°C, tempo= 60 minutos, [resíduo]= 3 g L⁻¹, pH= 3; 200 rpm, variando a concentração de H₂O₂ em 6,25 mg L⁻¹, 12,5 mg L⁻¹ e 25 mg L⁻¹

Na Figura 37, observa-se que a degradação do MBT, a partir de 30 minutos de reação, na concentração de peróxido de hidrogênio de 25 mg L⁻¹ apresentou melhor desempenho na reação do que a de 6,25 mg L⁻¹ seguido da de 12,5 mg L⁻¹ até o final dos 60 min de reação. Em 60 minutos, a concentração de peróxido de hidrogênio de 6,25 mg L⁻¹ e a de 12,5 mg L⁻¹ apresentaram o mesmo desempenho, porém a concentração de 25 mg L⁻¹ de peróxido de hidrogênio foi a que conseguiu a melhor degradação do MBT. Foi observado que a degradação do MBT utilizando a concentração de peróxido de hidrogênio de 25 mg L⁻¹ foi melhor do que as demais concentrações de peróxido de hidrogênio, porém também foram investigados nesse estudo as reações Fenton-*like* utilizando a concentração de peróxido de hidrogênio de 80% de MBT, o que possilita o tratamento da solução de MBT remanescente por tratamento biológico, de acordo com o trabalho de Bani et al. 2010, que investigou a biotransformação dos derivados de benzotiazol por bactérias *Pseudomonas Putida*.

5.5.4. Dissolução do Ferro

A fim de avaliar se a reação de degradação do MBT está ocorrendo por meio de reação de Fenton homogêneo ou heterogêneo foram realizados ensaios para avaliar a ocorrência de lixiviação do ferro o resíduo, na ausência da solução de MBT. As determinações do teor de ferro (Fe^{2+} , Fe^{3+} e Fe total) dissolvido no meio reacional foram realizadas pelo método da *orto*-fenantrolina e por espectrometria de absorção atômica. Ao observar as Tabelas 10 e 11, onde pode-se avaliar as concentrações de Fe(II), Fe(III) e Fe(total) dissolvidos dos para a solução, verifica-se que não ocorreu aumento das concentrações de Fe(II) e Fe(III) com o aumento na concentração de peróxido de hidrogênio, como corroborado por Lu et al. (2002) cujo trabalho utilizou goetita para degradar 2- Clorofenol.

Na Tabela 10, também foram apresentados resultados na ausência de peróxido de hidrogênio (oxidante) e foi observado que as concentrações de ferro foram mais elevadas do que na presença de peróxido de hidrogênio indicando a dissolução de ferro da superfície do resíduo para a solução. Na presença de peróxido de hidrogênio, a dissolução do ferro da superfície é minimizada parecendo ocorrer a reação do peróxido de hidrogênio pelo ferro, na superfície do catalisador. Com base nesse estudo, o presente trabalho avaliou os estudos adsortivos-oxidativos com a concentração mínima de peróxido de hidrogênio (6,25 mg L⁻¹) para a degradação do MBT.

Ausência de H2O2				Presença de H2O2 (6,25 mg L ⁻¹)			
Tempo (minutos)	Fe (total)	Fe(II) mg L ⁻¹	Fe(III) mg L ⁻¹	Fe (total)	Fe(II) mg L ⁻¹	Fe(III) mg L ⁻¹	
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
10	0,03	0,02	0,01	0,08	0,07	0,01	
20	0,06	0,06	0,00	0,02	0,01	0,01	
30	0,05	0,04	0,01	0,02	0,01	0,00	
40	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00	
50	0,01	0,01	0,00	0,04	0,01	0,03	
60	0,05	0,02	0,03	0,13	0,03	0,10	

Tabela 10. Dissolução do resíduo de Ferro na ausência e presença de peróxido de hidrogênio em pH igual a 3, sob as condições: 200 rpm, 25°C, 3 g L^{-1} de resíduo e 6,25 mg L^{-1} de H₂O₂.

Presença de H ₂ O ₂ (12,5 mg L ⁻¹)				Presença de H ₂ O ₂ (25 mg L ⁻¹)			
Tempo (minutos)	Fe (total)	Fe(II) mg L ⁻¹	Fe(III) mg L ⁻¹	Fe (total)	Fe(II) mg L ⁻¹	Fe(III) mg L ⁻¹	
0	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	
10	0,03	0,03	0,00	0,03	0,03	0,00	
20	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	
30	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	
40	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,00	
50	0,01	0,01	0,00	0,04	0,03	0,01	
60	0,02	0,02	0,00	0,01	0,01	0,00	

Tabela 11. Dissolução do resíduo de Ferro na presença de peróxido de hidrogênio em pH igual a 3, sob as condições: 200 rpm, 25°C, 3 g L⁻¹ de resíduo e H₂O₂ nas concentrações de 12,5 mg L⁻¹ e 25 mg L⁻¹.

5.5.5. Reações Adsortiva-Oxidativas

O objetivo deste estudo foi verificar se a reação de oxidação do MBT é homogênea ou heterogênea, e também observar se ocorre à dissolução do íon ferro da superfície do resíduo para a solução e se o ferro III dissolvido na solução é suficiente para que ocorra a degradação do MBT utilizando o processo Fenton-*like*, como proposto nas equações de 1 a 6. Para se realizar o estudo oxidativo, a solução de MBT (100 mg L⁻¹) ficou em contato com o minério de ferro por um período de 41 h, sob a agitação de 200 rpm, em pH 3, T= 25°C. Somente após 41h adicionou-se o peróxido de hidrogênio para dar início a reação de oxidação, sob as condições ótimas acima apresentadas. Um detalhe importante do ensaio é que a adição do peróxido de hidrogênio foi realizada em amostra filtrada e não filtrada, após 41h de tempo de contato da solução de MBT com o resíduo de ferro.

Na Figura 38, pôde-se observar que o resíduo exerceu a função de catalisador na reação de oxidação do MBT, pois quando o efluente não foi filtrado (sistema heterogêneo), observou-se que a degradação do MBT foi mais significativa do que a reação ocorrida com o efluente filtrado (sistema homogêneo), mostrando que o resíduo participou efetivamente na reação, possibilitando a geração de radicais essenciais quando em contato com o peróxido de hidrogênio para a reação de oxidação do MBT. Segundo Lu (2000), o mecanismo do processo Fenton-*like* se inicia pela dissolução redutiva do óxido de ferro (III), em presença de peróxido de hidrogênio, a qual produz íon Fe²⁺ para iniciar a reação de Fenton e a produção de radicais hidroxila (HO•), e que essa reação é favorecida pelo meio fortemente ácido (pH = 3). Segundo

Lu (2000) e Lu et al (2002), nesse pH com a adição de peróxido de hidrogênio ocorre a dissolução do óxido mineral, liberando Fe⁺² e Fe⁺³ para a solução. Entretanto, os ensaios mostraram que a reação heterogênea favoreceu fortemente na oxidação do MBT, indicando que a degradação do peróxido de hidrogênio para a formação de radical hidroxila foi preferencialmente catalisada na superfície do resíduo sólido de ferro. Pelos dados mostrados na Figura 38, a degradação do MBT ocorreu no máximo 10% após 30 minutos de reação sob as condições de cinética homogênea.



Figura 38. Reações de adsorção e oxidação sob as condições de [MBT]= 100 mg L⁻¹, $[H_2O_2] = 6,25$ mg L⁻¹, [resíduo] = 3 g L⁻¹, em pH= 3, tempo= 1 h de agitação com 200 rpm.

Para a situação em que o efluente foi filtrado após o período de adsorção de 41 h (sistema homogêneo), foi verificado na Figura 39, que as concentrações dos íons Fe(II), Fe(total) e Fe(III) na solução foram baixas, mostrando que o correu uma baixa dissolução do Fe(III) da superfície do resíduo para a solução, mostrando que o ferro foi o fator limitante da reação de oxidação do MBT. E também foi observado na Figura 40, que a concentração de peróxido de hidrogênio residual (H₂O₂) na solução é alta, havendo pouco ou nenhum consumo do peróxido de hidrogênio e sim um pequeno aumento quando comparado a concentração inicial, justificando assim a geração do radical hidroperoxil (HO₂•) enquanto havia o íon Fe(III) na solução, por isso o aumento da curva de peróxido de hidrogênio residual. Também, o aumento do peróxido de hidrogênio pode ser justificado pois quando este se apresenta em

excesso, reagem formando mais peróxido de hidrogênio, conforme a equação 6 (H₂O₂ + HO• \rightarrow H₂O + HO₂), citada anteriormente.



Figura 39. Curvas de Ferro da reação Fenton-*like* filtrada, sob as condições de [MBT]= 100 mg L⁻¹, $[H_2O_2] = 6,25$ mg L⁻¹, [resíduo]= 3 g L⁻¹, em pH= 3, tempo= 1 h de agitação com 200 rpm.



Figura 40. Curva de peróxido de hidrogênio residual reação Fenton-*like* filtrada, sob as condições de [MBT]=100 mg L⁻¹, $[H_2O_2] = 6,25$ mg L⁻¹, [resíduo]=3 g L⁻¹, em pH=3, tempo=1 h de agitação com 200 rpm.

Na Figura 38, a reação de Fenton-*like* com o resíduo (sem filtrar), foi mais favorável por que há presença do catalisador ferro, como apresentado nas curvas de ferro na Figura 41, possibilitou a geração dos radicais hidroxil (HO•) e hidroperoxil (HO₂•) através da degradação do peróxido de hidrogênio, favorecendo à degradação do MBT. Um indicativo que o peróxido de hidrogênio participou na degradação de MBT pela reação de Fenton-*like* pode ser visto na Figura 342 onde houve consumo total do peróxido de hidrogênio.



Figura 41. Curva de Ferro reação Fenton-*like* sem filtrar, sob as condições de [MBT]= 100 mg L⁻¹, $[H_2O_2] = 6,25$ mg L⁻¹, [resíduo] = 3 g L⁻¹, em pH= 3, tempo= 1 h de agitação com 200 rpm.



Figura 42. Curva de peróxido residual reação Fenton-*like* sem filtrar, sob as condições de [MBT]= 100 mg L⁻¹, $[H_2O_2] = 6,25$ mg L⁻¹, [resíduo]= 3 g L⁻¹, em pH= 3, tempo= 1 h de agitação com 200 rpm.

Na Figura 43, observa-se que em pH igual a 5, a degradação do MBT é baixa e isso pode estar associado à quantidade de ferro, a qual não está disponível na forma de íons Fe(II) e Fe(III) e sim na forma complexada, tanto no efluente filtrado (sistema homogêneo) e sem filtrar (sistema heterogêneo). Segundo Kwan e Voelker (2003), se o sistema for operado em pH maior ou igual a 4, a presença de ferro dissolvido é mínima devido à baixa solubilidade do Ferro (III) nesta faixa de pH e que a quantidade de radicais hidroxila (HO•), gerada na fase aquosa, é insignificante frente a produzida na superfície do resíduo de minério de ferro.

Na reação sem filtrar, Figura 43, mesmo o resíduo estando presente conclui-se que em pH igual 5, os íons Ferro (III) e Ferro (total) na solução não estão disponíveis e que concentração dos íons Fe(II) foram diminuindo ao longo dos 60 minutos, não havendo assim a ciclagem entre os íons Fe (III) e Fe(II), como mostrado na Figura 44, não desencadeando as reações de oxidação necessárias para a degradação do MBT. Em pH maior ou igual a 5, não só ocorre desestabilização do H₂O₂, mas também há desativação do catalisador ferroso através da formação de hidróxido férrico (OLIVEROS, et al. 1997).



Figura 43. Reações de adsorção e oxidação sob as condições de [MBT]= 100 mg L⁻¹, $[H_2O_2]$ = 6,25 mg L⁻¹, [resíduo]= 3 g L⁻¹, em pH= 5, tempo= 1 h de agitação com 200 rpm e T= 25°C.



Figura 44. Curvas de Ferro da reação Fenton-*like* sem filtrar em pH 5, reações de adsorção e oxidação sob as condições de [MBT]= 100 mg L⁻¹, $[H_2O_2] = 6,25$ mg L⁻¹, [resíduo]= 3 g L⁻¹, em pH= 5, tempo= 1 h de agitação com 200 rpm.

Na Figura 45, a concentração de peróxido de hidrogênio manteve-se constante, considerando a barra de erro, e o leve acréscimo da concentração de peróxido ocorrida pode ser justificado pelo o próprio peróxido residual em excesso pode ter gerado o radical OH[•].



Figura 45. Curva de Peróxido Residual reação Fenton-*like* sem filtrar em pH 5, reações de adsorção e oxidação sob as condições de [MBT]= 100 mg L⁻¹, $[H_2O_2]$ = 6,25 mg L⁻¹, [resíduo]= 3 g L⁻¹, em pH= 5, tempo= 1 h de agitação com 200 rpm.

Na Figura 46, observa-se que existe a presença de ferro na solução de MBT devido a dissolução do ferro da superfície do resíduo. Entretanto, como o pH se encontra em 5, o ferro

estará na forma complexada e não estando disponível para a reação química, apesar das curvas da Figura 46 mostrarem a presença de ferro em baixa concentração, verifica-se que esses não contribuiram para a ocorrência da degradação do MBT e que as curvas de Ferro não conseguiram informar o que realmente está ocorrendo, devido a inconstância dos dados. Isso ocorreu devido a presença de íons hidroxila e também por estar associada a desativação do catalisador ferroso através da formação de hidróxido férrico. Na Figura 47 é apresentada a curva de peróxido de hidrogênio, que apresentou um acréscimo acentuado nos 10 primeiros minutos e logo em seguida acompanhada de declive até atingir aproximadamente a concentração inicial de peróxido de hidrogênio.



Figura 46. Curva de Peróxido Residual reação Fenton-*like* sem filtrar em pH 5, reações de adsorção e oxidação sob as condições de [MBT]= 100 mg L⁻¹, [H₂O₂]= 6,25 mg L⁻¹, [resíduo]= 3 g L⁻¹, em pH= 5, tempo= 1 h de agitação com 200 rpm.


Figura 47. Curva de peróxido de hidrogênio residual, reação Fenton-*like* filtrada em pH 5, reações de adsorção e oxidação sob as condições de [MBT]= 100 mg L⁻¹, [H₂O₂]= 6,25 mg L⁻¹, [resíduo]= 3 g L⁻¹, em pH= 5, tempo= 1 h de agitação com 200 rpm.

Vale ressaltar que as dosagens de ferro em tratamentos de efluentes são orientadas pela legislação e deve-se trabalhar com baixas concentrações. Na Resolução Conama 430, a concentração residual máxima desse poluente em lançamentos de efluentes é 15 mg.L⁻¹. Porém em todos os ensaios de degradação do MBT por reação de Fenton-*like* utilizando o resíduo da mineração apresentaram a concentração de ferro abaixo do valor permitido para o lançamento do efluente, como pode ser observado nos gráficos de curvas de ferro na solução para todos os ensaios realizados nesse estudo, mostrados nas Figuras 39, 41, 44 e 46.

5.5.6. Efeito da rotação na reação Fenton-like

Na Figura 48, foi avaliada a rotação de agitação do sistema nas condições em pH 3, concentração inicial de MBT de 100 mg L⁻¹, concentração de peróxido de hidrogênio de 6,25 mg L⁻¹, quantidade de resíduo de ferro de 3 mg L⁻¹ e temperatura da reação de 25°C. A velocidade de mistura foi de 50 a 240 rpm. Observa-se que a partir de 200 rpm a cinética de reação de degradação de MBT não se alterou. Por esta razão, os ensaios de Fenton-*like* foram realizados com uma rotação de mistura de 200 rpm.



Figura 48. Curva de peróxido de hidrogênio residual, reação Fenton-*like* filtrada em pH 5, reações de adsorção e oxidação sob as condições de [MBT]= 100 mg L⁻¹, [H₂O₂]= 6,25 mg L⁻¹, [resíduo]= 3 g L⁻¹, em pH= 5, tempo= 1 h de agitação com 200 rpm.

O radical hidroxila é geralmente conhecido por reagir com os compostos orgânicos através de um mecanismo controlado pela difusão. Assim, uma forte agitação pode aumentar a taxa de reação do radical hidroxila e acelerar a degradação dos poluentes. O aumento da agitação da reação permite que o radical hidroxila vença as barreiras das etapas de difusão e da camada de Stern alcançando assim a superfície das partículas aonde ocorre a oxidação do poluente em estudo. Não foi observado aumento da degradação do MBT quando se aumentou a rotação de 200 rpm para 240 rpm, logo a rotação para os estudos de Fenton-*like* foi de 200 rpm, de acordo com Amorim (2007).

5.5.7. Efeito da temperatura na reação Fenton-like

A avaliação cinética da reação de degradação do MBT foi investigada variando-se a temperatura de 25°C a 35°C, onde as reações foram conduzidas sob as condições de 100 mg L⁻¹ de MBT, 3 g L⁻¹ de resíduo, $[H_2O_2]=6,25$ mg L⁻¹, 200 rpm e pH igual a 3. Os comportamentos cinéticos em cada temperatura podem ser verificados na Figura 44. Verificou-se que o aumento da temperatura de 25°C para 30°C favoreceu a cinética da reação. A cinética da reação foi favorecida pelo aumento da temperatura, em todo o período da reação.



Figura 49. Reação Fenton-*like* em pH 3. Condições: [MBT]= 100 mg L⁻¹, [H₂O₂]= 25 mg L⁻¹, [resíduo]= 3 g L⁻¹, 200 rpm e com variação de temperatura em 25°C, 30°C e 35°C.

Na temperatura de 35°C, a cinética da reação foi mais intensa nos 10 primeiros minutos de reação, apresentando uma velocidade maior e ao atingir os 20 minutos de reação a velocidade manteve-se constante até 60 minutos de reação. A temperatura tem um impacto positivo na degradação do MBT em 10 minutos de reação, variando a eficiência de degradação de 40 % para aproximadamente 98% com o aumento da temperatura. Isto pode ser explicado pelo fato da temperatura mais elevada, aumentar a velocidade de reação entre o peróxido de hidrogênio e o resíduo, aumentando assim a taxa de geração das espécies oxidantes. Além disso, a temperatura mais elevada pode fornecer mais energia para que as moléculas do reagente superem a energia de ativação da reação.

Resultados similares foram encontrados por Hashemian (2013) no estudo de descoloração do corante verde Malaquita (MAG) por oxidação via Fenton-*like*, em que foi realizado uma varredura na temperatura de 20°C a 70°C, e constatou-se que houve um aumento na descoloração do corante nos 10 primeiros minutos, atingindo uma eficiência de descoloração de 78% para 95% nas diferentes temperaturas.

5.6. Velocidade Inicial e Energia de Ativação

Os valores de velocidade inicial (r_0) foram calculados através dos dados obtidos da Figura 44 e a energia de ativação para a degradação do MBT foi calculada através da equação de Arrhenius, onde plotou-se um gráfico $ln(r_0) \ge 1/T$ (Kelvin), mostrado na Figura 45. Os valores correspondentes a esses cálculos podem ser encontrados na Tabela 12.

Há uma regra prática que estabelece que a velocidade de reação dobra para a cada 10°C de aumento na temperatura, mas em nosso estudo não foi verificado isso para o intervalo de temperaturas de 25°C para 35°C, que corresponde a 10°C. Talvez pode ser aplicado, segundo Fogler (2014), a intervalos do gênero por exemplo de 300 K para 310 K. Quanto maior for a energia de ativação, mais sensível à temperatura é a velocidade de reação (FOGLER, 2014).



Figura 50. Gráfico para o cálculo da Energia de ativação aparente. Condição: [MBT]= 100 mg L⁻¹, [resíduo]= 3 g L⁻¹, [H₂O₂]= 6,25 mg L⁻¹, T= 25°C, t= 60 minutos e pH= 3.

Tabela 12. Velocidades iniciais obtidas através da variação da temperatura. Condições: [MBT]= 100 mg L^{-1} , [resíduo]= 3 g L^{-1} , 200 rpm e pH= 3.

Т	ro	Ea
(°C)	(minutos)	(Kcal mol ⁻¹)
25	0,044	
30	0,056	10,48
35	0,125	

Pode-se verificar na Tabela 12 que o valor encontrado para a reação de Fenton-*like* de degradação do MBT sob as condições de 100 mg L⁻¹ de MBT, 3 g L⁻¹ de resíduo, utilizando 6,25 mg L⁻¹ de peróxido de hidrogênio em pH igual a 3 foi 10,48 Kcal mol⁻¹. Esse valor de energia de ativação está de acordo com Levenspiel (1972), de diz que valores de energia de ativação iguais ou maiores que 10 Kcal mol⁻¹ é indicativo de que processo controlado por reação química e valores em torno de 5 Kcal mol⁻¹ são associados a processos difusivos; e valores de energia de ativação entre 5 e 10 Kcal mol⁻¹ estão associados a processos mistos (difusivo e de reação química).

O valor de energia de ativação obtido para a degradação do MBT via Fenton-*like* é um indicativo de que a etapa lenta do processo ocorre por meio de reações químicas dentre elas temos: reações que ocorrem desde a ciclagem do íon Fe(III) a Fe(II) para a degradação do Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂) e formação do radical hidroxil (OH•) até a degradação da molécula de MBT.

Também encontraram processos controlados por reação química, Araújo et al (2011) que encontrou a energia de ativação igual a 10,5 Kcal mol⁻¹ para a degradação do corante vermelho Drimaren X-6BN pelo processo Fenton com hematita em pH 2,5 para reação com 200 mg L⁻¹ de peróxido de hidrogênio e 10 g L⁻¹ de hematita, Makhotkina *et al* (2006) estudaram a degradação do composto orgânico dimetilhidrazina por Fenton Heterogêneo utilizando ferro suportado em zeólitas (FeZSM-5) e encontraram energia de ativação de 9,7 Kcal mol⁻¹ (41 kJ mol⁻¹).

5.7. Produtos Intermediários da Degradação do MBT por Reação de Fenton-like na solução

Para identificar se houve a formação dos intermediários da degradação do MBT foram realizadas as leituras das absorbâncias de cada intermediário para quantificação das espécies, após o término da reação de Fenton-*like* ou seja após 1 hora de reação. As concentrações de cada espécie intermediária são apresentadas na Figura 46.



Figura 51. Intermediários da degradação do MBT presentes na solução pós Fenton-*like*. Condição: (**a**) $[H_2O_2] = 6,25 \text{ mg } L^{-1}, pH= 3, [MBT] = 100 \text{ mg } L^{-1}, [resíduo] = 3 \text{ g } L^{-1}, 200 \text{ rpm}, T= 25^{\circ}C, 1 \text{ hora de reação e ($ **b** $) } [H_2O_2] = 25 \text{ mg } L^{-1}, pH= 3, [MBT] = 100 \text{ mg } L^{-1}, [resíduo] = 3 \text{ g } L^{-1}, 200 \text{ rpm}, T= 25^{\circ}C, 1 \text{ hora de reação e ($ **b** $) } [H_2O_2] = 25 \text{ mg } L^{-1}, pH= 3, [MBT] = 100 \text{ mg } L^{-1}, [resíduo] = 3 \text{ g } L^{-1}, 200 \text{ rpm}, T= 25^{\circ}C, 1 \text{ hora de reação e ($ **b** $) } [H_2O_2] = 25 \text{ mg } L^{-1}, pH= 3, [MBT] = 100 \text{ mg } L^{-1}, [resíduo] = 3 \text{ g } L^{-1}, 200 \text{ rpm}, T= 25^{\circ}C, 1 \text{ hora de reação e ($ **b** $) } [H_2O_2] = 25 \text{ mg } L^{-1}, pH= 3, [MBT] = 100 \text{ mg } L^{-1}, [resíduo] = 3 \text{ g } L^{-1}, 200 \text{ rpm}, T= 25^{\circ}C, 1 \text{ hora de reação e ($ **b** $) } [H_2O_2] = 25 \text{ mg } L^{-1}, pH= 3, [MBT] = 100 \text{ mg } L^{-1}, [resíduo] = 3 \text{ g } L^{-1}, 200 \text{ rpm}, T= 25^{\circ}C, 1 \text{ hora de reação e ($ **b** $) } [H_2O_2] = 25 \text{ mg } L^{-1}, pH= 3, [MBT] = 100 \text{ mg } L^{-1}, [resíduo] = 3 \text{ g } L^{-1}, 200 \text{ rpm}, T= 25^{\circ}C, 1 \text{ hora de reação e ($ **b** $) } [H_2O_2] = 25 \text{ mg } L^{-1}, pH= 3, [MBT] = 100 \text{ mg } L^{-1}, [resíduo] = 3 \text{ g } L^{-1}, 200 \text{ rpm}, T= 25^{\circ}C, 1 \text{ hora de reação e ($ **b** $) } [H_2O_2] = 25 \text{ mg } L^{-1}, 200 \text{ rpm}, T= 25^{\circ}C, 1 \text{ hora de reação e ($ **b** $) } [H_2O_2] = 25 \text{ mg } L^{-1}, 200 \text{ rpm}, T= 25^{\circ}C, 1 \text{ hora de reação e ($ **b** $) } [H_2O_2] = 25 \text{ mg } L^{-1}, 200 \text{ rpm}, T= 25^{\circ}C, 1 \text{ hora de reação e ($ **b** $) } [H_2O_2] = 25 \text{ mg } L^{-1}, 200 \text{ rpm}, T= 25^{\circ}C, 1 \text{ hora de reação e ($ **b** $) } [H_2O_2] = 25 \text{ mg } L^{-1}, 200 \text{ rpm}, T= 25^{\circ}C, 1 \text{ hora de reação e ($ **b** $) } [H_2O_2] = 25 \text{ mg } L^{-1}, 200 \text{ rpm}, T= 25^{\circ}C, 1 \text{ hora de reação e ($ **b** $) } [H_2O_2] = 25 \text{ mg } L^{-1}, 200 \text{ rpm}, T= 25^{\circ}C, 1 \text{ hora de reação e ($ **b** $) } [H_2O_2] = 25 \text{ mg } L^{-1}, 200 \text{ rpm}, T= 25^{\circ}C, 1 \text{ hora de reação e (b) } [H_2O_2] = 25 \text{ mg } L^{-1}, 200 \text{ rpm} = 25 \text{ mg } L^{-1}, 200 \text{$

Observou-se na Figura 51 que o aumento da concentração do peróxido de hidrogênio de 6.25 mg L⁻¹ para 25 mg L⁻¹ na reação de Fenton-*like* sob as condições de pH= 3. [MBT]= 100 mg L⁻¹, [resíduo]= 3 g L⁻¹, 200 rpm, T= 25°C e 1 hora de reação, foi relevante para a redução da concentração dos derivados do MBT, ficando estes com a concentração abaixo de 1 mg L⁻¹. Os derivados do MBT detectados na solução pós-Fenton-like através do espectrofotômetro de foram: o 2-mercaptobenzimidazol (MBI), 2-mercaptobenzoxazol (MBO), UV 2mercaptopiridina (MP), para-tolilmercaptan (PTM). Também foram analisados se haviam a presença dos produtos (intermediários) da oxidação do MBT, como: 2-hidroxi benzotiazol (OBT), benzothiazol (BT), e benzothiazol-2-sulfonato (BTSO3). Não foram detectados vestígios dos intermediários OBT e BT na solução pós Fenton-like, porém o intermediário BTSO₃ foi detectado e apresentou uma concentração de aproximadamente 1 mg L⁻¹, mesmo aumentando concentração do peróxido de hidrogênio em 4 vezes (de 6,25 para 25 mg L⁻¹), provando assim a sua persistência. Resultados semelhantes quanto a geração do BTSO₃ foram encontrados na literatura. Habibi et al (2001) obtiveram o BTSO₃ através da degradação do MBT por oxidação fotocatalítica usando TiO2; Li et al. (2005) encontraram como intermediário o BT, OBT e BTSO3 através da degradação do MBT por irradiação usando o TiO2 dopado com Neomídio, Cério ou Lantânio; Bao et al (2014) detectaram a formação dos intermediários BT e OBT (a fórmula molecular foi apresentada na Figura 52), na degradação do MBT por irradiação gama, porém observaram que esses produtos são facilmente mineralizados por tratamentos biológicos. Esses trabalhos apenas identificaram a presença dos intermediários mas não os quantificaram.

A oxidação dos compostos heterocíclicos geralmente inclui quatro etapas (Homlok et al., 2011): oxidação de anéis, abertura de anel, transformação em ácidos carboxílicos e finalmente transformação em moléculas inorgânicas (mineralização). Na Figura 52 é mostrada as fórmulas moleculares do BT e OBT após a oxidação do MBT.



Figura 52. Fórmula molecular dos produtos BT e OBT, respectivamente, da oxidação do MBT formados do POA (BAO, et al 2014).

Estudos realizados por Liu et al. (2012) em compostos mercaptobenzoheterociclicos: 2mercaptobenzotiazol (MBT), 2-mercaptobenzoxazol (MBO) e 2-mercaptobenzimidazol (MBI), avaliaram a atividade e seletividade de adsorção a superfícies sólidas por meio da teoria e cálculos de densidade funcional (DFT). Os resultados teóricos de relações estrutura-reatividade forneceram um nível atômico de compreensão da atividade e seletividade pela investigação experimental da adsorção de MBO, MBI e MBT em metal e sulfureto de superfícies. Os estudos indicaram que a reatividade dos três compostos na superfície do metal (pirita) e mineral está previsto para ser MBT > MBI ≥ MBO. Então na Figura 51 (a e b) pode-se associar a redução da concentração do MBT na solução após o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio para 25 mg L⁻¹ a maior reatividade do MBT em relação ao MBI e seguida do MBO na superfície do resíduo.

5.8. Avaliação do resíduo filtrado após a reação Fenton-like

O estudo do resíduo pós-reação de Fenton-*like*, nas condições: pH= 3, T= 25°C, [H₂O₂]= 6,25 mg L⁻¹, [resíduo]= 3 g L⁻¹, 200 rpm, tem como objetivo verificar a existência do MBT retido no resíduo e de substâncias intermediárias. A Figura 53 representa o resíduo proveniente da etapa de filtração da solução pós reação Fenton-*like*. Ao realizar uma análise comparativa visual da Figura 54 (a e b) do resíduo antes da reação e do resíduo pós-reação Fenton-*like* não se observa alterações superficiais do resíduo pós reação. O resíduo continuou apresentando partículas de hematita (Fe₂O₃), que são as partículas de resíduo na coloração cinza clara e de

SiO₂, que são as partículas de resíduos na coloração cinza escuro. Logo, será necessário análises mais detalhadas para avaliar a presença de compostos retidos no interior do resíduo.



Figura 53. Foto do resíduo de mineração pós-reação Fenton-like.



Figura 54. (a) Microscopia eletrônica de varredura do resíduo peneirado antes da reação de Fenton-*like* (Fe₂O₃), ampliação de 2,0k e amostra de hematita com visualização de 30 μ m, (b)Microscopia eletrônica de varredura do resíduo pós-reação de Fenton-*like* (Fe₂O₃).

Pelas imagens apresentadas na Figura 54, não foi possível verificar alterações na morfologia da superfície do catalisador (resíduo de ferro – Fe_2O_3), depois de submetido às condições de reação Fenton-*like* já citadas. Resultado similar também foi encontrado por Araújo (2008), que utilizou hematita como catalisador para reação de Fenton-*like*. Porém na literatura, Ramirez *et al.* (2006) relataram que o depósito de outras substâncias na superfície do

catalisador, pode impedir a passagem do H['] e do peróxido de hidrogênio quando utilizado numa segunda etapa de oxidação. Um catalisador com sítios ativos impregnados de substâncias pode acarretar a perda da atividade catalítica, diminuindo assim os sítios ativos.

Como através das imagens não foi possível detectar a presença de substâncias impregnadas no catalisador, então foi necessário comparar o difratograma do MEV- EDS do resíduo antes da reação com o resíduo pós-reação Fenton-*like*, conforme apresentado na Figura 55.



Figura 55. Difratograma do MEV-EDS resíduo. (a) Difratograma do MEV-EDS do resíduo antes da reação Fenton*like*, (b) Difratograma do resíduo pós-reação Fenton-Like nas condições: pH= 3, T= 25°C, $[H_2O_2]$ = 6,25 mg L⁻¹, [resíduo]= 3 g L⁻¹, 200 rpm já mencionadas no texto.

Na Figura 55 ao comparar o gráfico (a) com o gráfico (b), pode-se constatar que ocorreu redução do teor dos elementos oxigênio (O), silício (Si), alumínio (Al) e do Ferro (Fe) na superfície da partícula que podem ser observados através da redução dos picos apresentados para cada elemento. Aqui será discutido a redução do Fe pois nesse estudo é o mais importante pelo fato de servir como catalisador para a reação de Fenton-*like*. Antes da reação o resíduo apresentou um teor de 8,5 Cps/ev (Figura 55(a)) de Fe enquanto que pós-reação o teor reduziu para 5,5 Cps/ev (Figura 55(b)). A redução do ferro na superfície do resíduo pode ser justificado pela ocorrência da reação Fenton-*like* na superfície do catalisador e também da lixiviação do ferro da superfície do catalisador para a solução. Além disso, observou-se traços do elemento carbono (C), que pode ser indícios do MBT e/ou seus intermediários.

5.9. Reutilização do resíduo

Para avaliar se o resíduo pode ser reutilizado em uma segunda reação Fenton-*like*, o resíduo foi submetido a um tratamento de lavagem para a retirada de possíveis substâncias adsorvidas. Foram testadas a lavagem com uma solução ácida (solução de ácido sulfúrico a 0,1 N) e com água pura em pH neutro. Na Figura 56 é mostrado o aspecto do resíduo após as lavagens. E em seguida, filtrou-se e secou-se o resíduo para posterior reutilização em uma reação de Fenton-*like* e avaliar a eficiência na degradação do MBT (100 mg L⁻¹), nas condições da reação Fenton-*like* usadas anteriormente.



(a) (b) Figura 56. (a) resíduo lavado com água e (b) resíduo lavado com ácido

Na Figura 56 (a) e (b), verifica-se que o resíduo que recebeu o tratamento de lavagem com água apresenta vestígios de uma coloração avermelhada que é característico da presença de hematita enquanto que na Figura 56(b) o resíduo apresentou um aspecto mais brilhante, de tonalidade cinza escuro e isento da coloração avermelhada. Na Figura 57, apresenta-se os gráficos obtidos pela análise por espectrometria de infravermelho do resíduo de ferro original, do resíduo após o tratamento de lavagem com solução ácida e lavagem com água.



Figura 57. Análise vibracional no infravermelho do resíduo após o tratamento de lavagem com água e com ácido, em pH 3.

As curvas dos resíduos pós-reação Fenton-*like* sofreram alterações em sua transmitância comparados com o resíduo peneirado original, porém continuam indicando a presença de hematita e quartzo (SiO₂) em todas as amostras. A hematita apresentou absorção de menor intensidade em comprimento de onda abaixo de 750 cm⁻¹ (vibrações de estiramento Fe-O) para ambos resíduos tratados se comparado com o resíduo peneirado original. O quartzo apresentou absorção intensa na região de 1200 cm⁻¹ a 950 cm⁻¹ (vibrações de estiramento Si-O-Si) e em 780 cm⁻¹ ocorreu uma redução na intensidade de absorção, em relação ao resíduo peneirado original.

Pode-se notar os estiramentos Al-OH entre 3700-3620 cm⁻¹ característicos do mineral caulinita, e também essa banda larga referente a –OH, sugere a presença de água, o que pode ser confirmado por picos discretos em 1650 cm⁻¹.

Observou-se também que ocorreu um aumento na absorção do resíduo com lavagem ácida na faixa de comprimento de onda 1200 a 4000 cm⁻¹em relação aos resíduos original e com lavagem com água.

Na Figura 57 não foram encontrados nos resíduos tratados com a lavagem ácida e com água, picos de outro tipo de ligação além do que já haviam sido encontrados no resíduo original.

Logo, pode-se concluir que não há substâncias adsorvidas nos sítios ativos do resíduo a ser reutilizado na reação Fenton-*like*.

Após esta etapa, ensaiou-se novos experimentos com os resíduos lavados com ácido e água pura na reação de Fenton-*like* na tentativa de reutilização dos resíduos. Os resultados são apresentados na Figura 58.



Figura 58. Análise vibracional no infravermelho do resíduo após o tratamento de lavagem com água e com ácido, em pH 3.

Na Figura 58, ao comparar a reutilização do resíduo após tratamentos de lavagem, pôde se verificar que a lavagem do resíduo não foi fator determinante para melhorar a eficiência do catalisador na reutilização na reação de Fenton-*like*. No ensaio de reutilização do resíduo, a eficiência na degradação do MBT foi de 45% enquanto o primeiro ensaio, a eficiência de degradação do MBT atingiu 80%. Com este resultado, não é recomendável a reutilização do resíduo visto que a eficiência de degradação do MBT foi menor do que a eficiência de degradação do primeiro ensaio da reação Fenton-*like*. Porém, o MBT é uma substância persistente quando apresenta sua concentração maior ou igual a 80 mg L⁻¹, logo se houver a associação da reação Fenton-*like* com a reutilização do catalisador a um processo de tratamento biológico, seria válido o reaproveitamento visto que a mineralização do MBT não seria afetada.

6 CONCLUSÕES

No presente trabalho o resíduo testado, pó da etapa de deslamagem, é um resíduo da indústria siderúrgica, foi considerado eficiente para utilização como catalisador na peroxidação catalítica através da reação Fenton-*like*, na degradação do MBT, amplamente utilizado na indústria de borracha. Apresentam-se as seguintes conclusões:

- Na caracterização do resíduo ficou constatado a elevada presença de óxido de silício e óxido de ferro (na forma de hematita) em menor quantidade e para aumentar o teor de óxido de ferro no resíduo, este passou por uma etapa de peneiramento, de forma a classificá- lo em frações granulométricas e a fração que apresentou elevado teor de óxido de ferro foi a fração de 77 mm a < 44 mm;
- O resíduo não apresentou taxas elevadas de adsorção; sua utilização para este fim exige grandes quantidades de resíduo (> 50 g L⁻¹) e elevados tempos de contato, 41 horas, tornando-a inviável;
- A adsorção do MBT no resíduo de minério de ferro da etapa de deslamagem (peneirado) foi favorecida para valores de pH igual a 3,0 e para concentração de resíduo maior ou igual a 20 g L⁻¹;
- A cinética de adsorção do MBT no resíduo seguiu o modelo de pseudo-primeira ordem;
- A isoterma Langmuir foi o modelo que melhor se ajustou aos dados de equilíbrio de adsorção, para o sistema MBT + resíduo;
- A degradação do MBT (solução de 100 mg L⁻¹) através da reação somente com peróxido de hidrogênio não foi considerada eficiente, obtendo valores menores que 10% de degradação do MBT mesmo após 1 hora de reação, confirmando a persistência do MBT em solução de 100 mg L⁻¹;

- As reações Fenton-*like* utilizando o resíduo como catalisador, apresentaram melhores resultados em pH ácido (igual a 3). Sendo assim, uma das vantagens do processo heterogêneo de operar em pH próximo ao neutro não foi aplicável no sistema estudado;
- A lixiviação de ferro do resíduo para a solução aquosa isenta de peróxido de hidrogênio apresentaram concentrações mais elevadas do que a solução aquosa com peróxido de hidrogênio nas concentrações de 6,25 mg L⁻¹, 12,5 mg L⁻¹ e 25 mg L⁻¹;
- As reações de Fenton-like estudadas seguem um modelo cinético de pseudo-segunda ordem;
- A reutilização do resíduo na reação Fenton-*like* apresentou eficiência menor (45%) se comparado com a reação Fenton-*like* utilizando o resíduo peneirado original, que atingiu 80% de eficiência, ambas na condição ótima investigada no atual trabalho;
- A reutilização do resíduo na reação Fenton-*like* pode ser associada a outro tratamento como por exemplo ao tratamento biológico para a completa mineralização do MBT;
- A utilização prática do resíduo mostrou-se bastante promissora, possibilitando fácil separação sólido-líquido devido a alta densidade do resíduo. Sendo assim, a utilização do resíduo no tratamento de efluentes caracteriza uma alternativa promissora;
- As dosagens de ferro no efluente de MBT após o tratamento com Fenton-*like* ficaram abaixo da concentração máxima de lançamento de efluente contendo ferro, que é de 15 mg L⁻¹ (Resolução Conama 430).

7 SUGESTÕES FUTURAS

• Realizar testes com efluentes reais da indústria de borracha em escala de bancada;

• Avaliar o resíduo em uma coluna e passar a solução de MBT com peróxido de hidrogênio em pH igual a 3 e avaliar a degradação do MBT;

• Após a degradação do MBT pelo POA, associar o tratamento biológico para mineralizar os intermediários gerados após o POA;

• Utilizar resíduos da mineração de ferro de outras etapas de beneficiamento do ferro;

• Realizar o estudo econômico do processo POA utilizando o resíduo da mineração de ferro;

• Dopar o minério de ferro com outras substâncias ou outros metais na tentativa de acelerar o processo de degradação;

8 REFERÊNCIAS

AGUIAR, A.; FERRAZ, A.; CONTRERAS, D. *et al.* Mecanismo e aplicações da Reação de Fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro. **Química Nova**, v.30, n. 3, 623-628, 2007.

ANGLADA, A. URTIAGA, I. ORTIZ, D. MANTZAVINOS, E. DIAMADOPOULOS, Treatment of municipal landfill leachate by catalytic wet air oxidation: assessment of the role of operating parameters by factorial design, Waste Manage. 31 (2011)1833–1840.

AKHTAR, M.; HASANY, S. M.; BHANGER, M. I.; IGBAL, S. Low cost sorbents for the removal of methyl parathion pesticide from aqueous solutions.*Chemosphere*, v. 66, p. 1829-1838, 2007.

ALATON, I. A.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W. - Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O_3 , H_2O_2/UV -C and TiO_2/UV -A processes. Water Research.v.36, 1143-1154, 2002.

ALLAOUI, A., MALOUKI, M.A., WONG-WASH-CHUNG, P. Homogeneous photodegradation study of mercaptobenzothiazole photocatalysed by sodium decatungstate salts: kinetics and mechanistic pathways. Journol of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 212, 153-160, 2010.

AL-HAYEK, N. e. DORE, D M. Oxydation des phenols par le peroxyde d'hydrogene enmilieu aqueux en presence de fer supporte sur alumine: en Oxidation of phenols in water by hydrogen peroxide on alumine supported iron. *Water Research*, v. 24, n. 8, p. 973-982, 1990.

AMORIM, C.C. Avaliação do uso de Resíduo da Indústria Siderúrgica na Descolorização de Efluentes Têxteis através de Processos Oxidativos Avançados – Belo Horizonte: UFMG, 2007. Dissertação de Mestrado.

AMORIM, C.C., LEÃO, M. M. D., MOREIRA, R. F. P. M., Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo, Engenharia Sanitária e Ambiental, vol. 14, nº 4, pp. 543-550, 2009.

ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., MAROTTA, R., 2002a. Oxidation of Benzothiazole Mercaptobenzothiazole and 2- Hydroxybenzothiazole in aquous solution by 2-dihydroxybenzoic acid by means of H_2O_2/UV or Photoassistesd Fenton System. J. Chem Technol. Biotechnol. V.76, p.196, 2001.

ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., MAROTTA, R., 2002a. Oxidation of 3, 4-dihydroxybenzoic acid bymeans of hydrogen peroxide in aqueous goethite slurry. Water Res. 36, 2761–2768.

ANDREOZZI, R., D'APUZZO, A., MAROTTA, R., 2002b. Oxidation of aromatic substrates in water/goethite slurry by means of hydrogen peroxide.Water Res. 36, 4691–4698.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A. *et al.* Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. Catalysis Today, v. 53, 51-59, 1999

APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.*, 21th Edition. American Public Health Association, Whashington, DC, 2005.

ARAUJO, A. C.; PERES, A. E. C. A flotação como operação unitária no tratamento de minerios. In: CHAVES, A. P. (org.) *Teoria e prática do tratamento de minérios*: flotacao: o estado-da-arte no brasil. Sao Paulo: Signus, 2006. v. 4, p. 1-29.

ARAÚJO, F. V. F., Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (Fe₂O₃) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo – Rio de Janeiro: Escola de Química/UFRJ, 2008. Tese de doutorado.

ARAUJO, F.V.F, YOKOYAMA, L., A. C. TEIXEIRA L. A. C., AND CAMPOS, J. C. Braz. J. Chem. Eng., 2011, 28, 605–616.

BABUPONNUSAMI, A., MUTHUKUMAR, K., 2011. Degradation of phenol in aqueous solution by Fenton, Sono-Fenton and Sono-photo-Fenton methods. Babuponnusami, A., Muthukumar, K., 2011. Degradation of phenol in aqueous solution by Fenton, Sono-Fenton and Sono-photo-Fenton methods. Clean Soil, Air, Water 39, 142 e 147

BALDRIAN, P., MERHAUTOVÁ, V., GABRIEL, J., NERUD, F., STOPKA, P., HRUBÝ, M., BENES, M.J., 2006. Decolorization of synthetic dyes by hydrogen peroxide with heterogeneous catalysis by mixed iron oxides. Appl. Catal. B: Environ. 66, 258–264.

BAO, Q., CHEN, L., TIAN, J., WANG, J. Degradation of 2-mercaptobenzothiazolein aqueous solution by gamma irradiation Radiation Physics and Chemistry. 103, 198–202, 2014.

BAO, Q., CHEN, L., TIAN, J., WANG, J. Gama Irradiation of 2-mercaptobenzothiazole aqueous solution in the presence of persulfate. Journal of Environmental Sciences 46, 252–258, 2016.

BASSI, L.E., HIROSUKE, H., SHINZATO, O. N., MATSUI, T. Biotransformation of benzothiazole derivatives by the *Pseudomonas putida* strain HKT554. Chemosphere 81 (2010) 109–113.

BARBARO, M. e PIGA, L. Comparison of Pb--Zn selective collectors using statistical methods. Minerals Engineering, Rome, Italy, v. 12, n. 4, p. 355-366, 1999.

BARREIRO, J.C., CAPELATO, M.D., MARTIN-NETO, L., HANSEN, H.C.B., 2007. Oxidativedecomposition of atrazine by a Fenton-like reaction in a H_2O_2 /ferrihydrite system. Water Res. 41, 55–62.

BESS, P., COMBOURIEU, B., BOYSE, G., SANCELME, M., DEWEVER, H., 2001. From benzothiazole to 2-hydroxybenzothiazole. Appl. Environ. Microbiol. 67 (4), 1412–1417.

BOKARE, A.D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H_2O_2 in advanced oxidation processes. Journal of Hazardous Materials 275 (2014) 121–135.

BORBA, C. E. Modelagem da remoção de metais pesados de adsorção de leito em coluna fixo. Campinas: Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, 2006. 145 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).

BORGES, A. M. *Utilização do resíduo do processamento de camarão na adsorção de anions*. 2002. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Meio Metalúrgica e de Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

BOSCOV, M. E. G. "Geotecnia Ambiental". São Paulo: Oficina de Textos, 2008. p. 185-207.

BOZZI, A., YURANOVA, T., MIELCZARSKI, E., MELCZARSKI, J., BUFFAT, P. A., LAIS, P., KIWI, J. Superior biodegradability mediated by immobilized Fe- fabrics of waste waters compared to Fenton homogeneous reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, v 42, n 3, p 289-303, 2003.

BROWNLEE, B. G., CAREY, J. H., MACLNNIS, G. A., PELLIZZARI, I. T. Aquatic environmental chemistry of 2-(thiocyanomethylthio)benzothiazole and related benzothiazoles, Environ. Toxicol. Chem. 11 (1992) 1153–1168.

CALMON, J.L. Resíduos Industriais e Agrícolas. In:Materiais da Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais, 1, 2007. São Paulo, pp. 1591-1627.

CAO, J., WEI L., HWANG, Q., WANG, L, HAN, S. Reducing degradation of azo dye by zero-valent iron in aqueous solution. *Chemosphere*, v 38, n 3, p 565-571, 1999.

CAO, Z.; QIN, M.; JIA, B.; GU, Y.; CHEN, P.; VOLINSKY A.; AND QU,X.; Ceram. Int., 41, 2806–2812, 2015.

CARVALHO, C. G., CURI, A., SILVA, J.A., FLORES, J.C.C. A Dependência da Arrecadação do Município de Ouro Preto do Setor Mineral. Rem: Revista da Escola de Minas, Ouro Preto, 65(3), 385-392, jul-set/2012.

CASES, J.M., Adsorption et condensation des chlorydrates d'alkylamine interface solideliquide. Proc. of the 8th Int. Min. Proc. Congress, Leningrad (1968). Considerations for air flotation: water type, coagulants and flocculation. In: IVES, K. L. 1995.

CENTI, G., PERATHONER, S., TORRE, T., VERDUNA, M. G. Catalytic wet oxidation with H₂O₂ of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts. *Catalysis Today*, v 55, n 1-2, p 61-69, 2000.

CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPLUGAS, S. Use of Fenton Reagent to improve organic chemical biodegrability. *Water Research*, v. 35, n.4, p. 1047-1051, 2001.

CHOU, S. e HUANG, C. Application of a supported iron oxyhydroxide catalyst in oxidation of benzoic acid by hydrogen peroxide.*Chemosphere*, v 38, n 12, p 2719-2731, 1999.

CHOU, S. S., HUANG, C. P. *et al.* Heterogeneous and homogeneous catalytic oxidation by supported gamma-FeOOH in a fluidized bed reactor: Kinetic approach. *Environmental Science* & *Technology*, v 35, n 6, p 1247-1251, 2001.

CHOU, S. S., HUANG, Y. H., LEE, S.-N., HUNG, G.-H., HUANG, C. Treatment of high strength hexamine-containing wastewater by Electro-Fenton method.*Water Research*, v 33, n 3, p 751-759, 1999.

CIOLA, R. Fundamentos da Catálise. São Paulo: Edusp, 1981, 377 p.

COELHO, E.M. (1984). Separação de Minerais de Rochas Fosfatáticas e de Minérios deFerro por Flotação e Agregação Seletiva. Tese de Concurso para Professor Titular doDepartamento de Engenharia Química da UFMG, Belo Horizonte, 232 p.

COSTA, R. C. C., LELIS, M. F. F., OLIVEIRA, L. C. A., FABRIS, J. D., ARDISSON, J. D., RIOS, R. R. V. A., SILVA, C. N., LAGO, R. M. Novel active heterogeneous Fenton system based on Fe3-xMxO4 (Fe, Co, Mn, Ni): The role of M₂₊ species on the reactivity towards H₂O₂ reactions. *Journal of Hazardous Materials*, v 129, n 1-3, p 171-178, 2006.

CRINI, G.; BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. Progress in Polymer Science, v. 33, n. 4, p. 399-447, 2008.

CROMIERES, L., MOULIN, V., FOUREST, B. & GIFFAUT, E. Physico-chemical characterization of the colloidal hematite/water interface: experimentation and modelling, Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng Aspects 202, p.101-115, 2002.

DANTAS, T. L. P. Decomposição de peróxido de hidrogênio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de efluente têxtil por reagente Fenton modificado. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

DANTAS, T. L. P., MENDONÇA. V.P., JOSE, H. J., RODRIGUES, A. E., MOREIRA, R. F. P. M. Treatment of textile Wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite Fe2O3/carbon. *Chemical Engineering Journal*, v 118, n 1-2, p 77-82, 2006.

DELGADO, A. V., GONZÁLEZ-CABALLERO F., HUNTER R. J., KOOPAL L. K., LYKLEMA J., Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena, Journal of Colloid and Interface Science, Volume 309, Issue 2, p. 245-252, 2007.

DELGADO, A.V., GONZÁLEZ-CABALLERO F., HUNTER R.J., KOOPAL L.K.& LYKLEMA J., Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena, (IUPAC Technical Report), Pure Appl. Chem., V.77: 10, p.1754-1805, 2005.

DEWEVER, H., VEREECKEN, K., STOLZ, A., VERACHTERT, H., 1998. Appl. Environ. Microbiol. 64 (9), 3270–3274.

DEZOTTI, M. Apostila do Curso da Escola Piloto: Técnicas de Controle Ambiental em efluentes líquidos – Processos Oxidativos Avançados. Escola Piloto Virtual, PEQ, COPPE, UFRJ, 2003.

DROGUETT, S. E. 1983. Elementos de Catalisis Heterogênea. Monografia – Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciências Físicas y matemáticas, Universidad de Chile. Santiago, Chile.

DROTAR, A., BURTON, G.A., TAVERNIER, J.E., FALL, R. Widespread occurrence of bacterial thiol methyltransferases and the biogenic emission of methylated sulfur gases, Appl. Environ. Microbiol. 53 (1987) 1626–1631.

ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, p.211-215, Recife-PE, Brasil, 2002.

ENSING, B., BUDA, F., AND BAERENDS, E. J., "Fenton-like chemistry in water: oxidation catalysis by Fe(III) and H₂O₂," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 107, no. 30, pp. 5722–5731, 2003.

ERDOGAN, S. Y. et al. Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation. *Applied Surface Science*, v. 252, p. 1324-1331, 15 dez. 2005.

EUROPEAN COMMISSION HEALTH & CONSUMER PROTECTION DIRECTORATE-GENERAL Directorate C - Public Health and Risk Assessment C7 - Risk assessmen, SCCP/0883/05. Adopted by the SCCP during the 4th plenary of 21 June 2005.

FARIAS, C. E. G. Mineração e meio ambiente no Brasil. In: Econômia Mineral do Brasil – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos/CGEE, 2002, Brasília, Brasil. Anais. 2002. p. 40.

FENG, J., X. HU, YUE, P. L, ZHU, H. Y., LU, G. Q. Discoloration and mineralization of Reactive Red HE-3B by heterogeneous photo-Fenton reaction. *Water Research*, v 37, n 15, p 3776-3784, 2003.

FERNADES, F. L., 2008. Carvão de Endocarpo de Coco da Baía Ativado Quimicamente com ZnCl₂ e Fisicamente com Vapor d'Água: Produção, Caracterização, Modificações Químicas e Aplicação na Adsorção de Íon Cloreto. Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação em Química – Centro de Ciências Exatas e da natureza. Universidade Federal da Paraíba.

FIEHN, O.,WEGENER, G., JOCHIMSEN, J., JEKEL, M. Analysis of the ozonation of mercaptobenzothiazole in water and tannery wastewater using sum parameters, liquid- and gas chromatography and capillary electrophoresis, Wat. Res. 32 (1998) 1075–1084.

FIGUEIREDO, J. L., RIBEIRO, F. R. Catálise Heterogênea. Fundação Calouste Gulbenkian – Lisboa, 1987.

FINK, L.; DROR, I; BERKOWITZ, B. Enrofloxacin oxidative degradation facilitated by metal oxide nanoparticles, Chemosphere 86 (2012) 144–149.

FOGLER, H. SCOTT, 1939 – Elementos de engenharia das reações químicas. Tradução: Flávio Faria de Moraes, Luismar Marques Porto. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

GHOSE, M.K. E SEM, P.K. Characteristics of iron ore tailing slime in India and its test for required pond size.Environmental Monitoring and Assessment, 68, p.51-61, 2001.

GLAZE, W.H.; KANG, J.W.; CHAPIN, D.H. The Chemistry of water treatment involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. Ozone Sci & Technol., v.9, p.335, 1987.

OSE Y. and YOSHIOKA Y. A quantitative structure-activity relationship study and ecotoxicological risk quotient for the protection from chemical pollution. *Environmental Toxicology and Water Quality*. 1993;8(1):87–101.

GOLD, L. S., SLONE, T. H., STERN, B.R., BERNSTEIN, L. Comparison of target organs of carcinogenity for mutagenic and non-mutagenic chemicals, Mutat. Res. 296 (1993) 75–100.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W.; 1982. Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press 2, p. 40-48. 1982.

HABIBI, M.H., TANGESTANINEJAD, S., YADOLLAHI, B. Photocatalytic mineralisation of mercaptans as environmental pollutants in aquatic system using TiO2 suspension, Appl. Catal. B: Environ. 33 (2001) 57–63.

HAMDAOUI, O. Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedarSawdust and crushed brick. Journal of Hazardous Materials, v. 135, n. 1-3, p. 264-273, 2006.

HANNA, K., KONE, T., MEDJAHDI, G., 2008.Synthesis of the mixed oxides of iron and quartzand their catalytic activities for the Fenton-like oxidation.Catal.Commun. 9, 955–959.

HAROUNE, N., COMBOURIEN, B., BESSE, P., SANCELME, M., KLOEPFER, A., REEMTSMA, T., DEWEVER, H., DELORT, A., 2004. 2-Mercaptobenzothiazoleto 2-mercaptobenzothiazole-cis-6, 7- dihydrodiol. Appl.Environ. Microbiol. 70 (10), 6315–6319.

HAROUNE, N., COMBOURIEU, B., BESSE, P., SANCELME, M., KLOEPFER, A., REEMTSMA, T., WEVER, H. DE., DELORT, A. M. Metabolism of 2-mercaptobenzothiazole by Rhodococcus rhodochrous, Appl. Environ.Microbiol. 70 (2004) 6315–6319.

HASHEMIAN, S. Fenton-Like Oxidation of Malachite Green Solutions: Kinetic and Thermodynamic Study. Journal of Chemistry, Volume 2013, Article ID 809318, 7 pages, http://dx.doi.org/10.1155/2013/809318. 2013.

HENRIQUES, A. B., Caracterização e Estudo das Propriedades Eletrocinéticas dos Minerais de Ferro: hematita, goethita e magnetita. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 223 p (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas), 2012.

HERRERA, F.; LOPEZ, A.; MASCOLO, G. *et al.* Catalytic decomposition of the reactive dye uniblue A on hematite. Modeling of the reactive surface.Water Research, v. 35, 750-760, 2001.

HSUEH, C. L.; LU, Y. W.; HUNG, C. C.; HANG, Y. H.; CHEN, C. Y. Adsorption kinetic, thermodynamic and desorption studies of C.I. Reactive Black 5 on a novel photoassisted Fenton catalyst. *Dye and Pigments*, v. 75, p. 130-135, 2007.

HSUEH, C.-L., HUANG, Y.-H., WANG, C.-C., CHEN, C.-Y. Photoassisted fenton degradation of nonbiodegradable azo-dye (Reactive Black 5) over a novel supported iron oxide catalyst at neutral pH. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v 245, n 1-2, p 78-86, 2006.

HSUEH, C.-L., HUANG, Y.-H., WANG, C.-C., CHEN, C.-Y.Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton- like system.*Chemosphere*, v 58, p 1409-1414, 2005.

HUANG, C. P., DONG, C., TANG, Z.; Advanced Chemical Oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment; Waste Management, v. 31, pp. 361-377, 1993.

HUANG, H-H.; LU, M-C.; CHEN, J-N.Catalytic decomposition of hidrogen peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides.*Water Research*, v. 35, p. 2291-2299, 2001.

HUANG, H.; BRIGANTE, M.; WU, F.; HANNA, K. AND MAILHOT, G. Environ. Sci. Pollut. Res., 2013, 20, 39–50.

HUANOSTA-GUTIÉRREZ, T; DANTAS, R.F; RAMÍREZ-ZAMORA, R.M; ESPLUGAS, S. Evaluation of copper slag to catalyze advanced oxidation processes for the removal of phenol in water, J. Hazard. Mater. 213–214 (2012) 325–330.

HUNTER, R. J., Introduction to Modern Colloid Science, Oxford University Press, Oxford, NY, 1993.

ISAIA, C.G. A Ciência e a Engenharia de Materiais na Construção Civil. In: ISAIA, C.G.A. Materiais da Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais, 1, pp.1-36, 2007.

IWASAKI, I., COOKE, S. R. B., COLOMBO, A F. Flotation characteristics of goethite. Washington, United States of Interior, Bureau of Mines, *Report of Investigations*5593, 1960. 25p.

JING, P., HOU, M., ZHAO, P., TANG, X., WAN, H. Adsorption of 2-mercaptobenzothiazole from aqueous solution by organo-bentonite, Journal of Environmental Sciences 2013, 25(6) 1139–1144.

KLEME S, J.J., VARBANOV, P.S., HUISINGH, D., 2012.Recent cleaner production advances in process monitoring and optimisation. J. Clean. Prod. 34, 1 e 8.

KONG, S.-H., WATTS, R.J., CHOI, J.-H., 1998. Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide. Chemosphere 37, 1473–1482.

KUSIC, H.; KOPRIVANAC, N.; SELANEC, I. Fe – Exchanged zeolite as the effective heterogeneous fenton-type catalyst for the organic pollutant minimization: UV irradiation assistance. Chemosphere. v. 65, 65-73, 2006.

KWAN, W. P.; VOELKER, B. M. M. Decomposition of Hydrogen peroxide and organic compounds in the presence of dissolved iron and ferrhydrite. Environ. Sci. Technol. v. 36, 1467-1476, 2002.

KWAN, W. P.; VOELKER, B. M. M. Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation im mineral-catalyzed Fenton-like systems. Environ. Sci. Technol. v. 37, 1150-1158, 2003.

KWON, B.G., LEE, S.D., KANG, N. and YOON, J., Characteristics of p-clorophenol oxidation by Fenton reagent, Wat. Res., 33, 9, p. 2110-2118, 1999.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical Process for Water Treatment Chemical Rev., n.93, 671-698, 1993.

LEVENSPIEL, O. Chemical Reaction Engineering, Wiley, New York, 1962.

LI, F.B., LI, X.Z.,NG, K.H., HOU, M.F. Photocatalytic degradation of odorous pollutant: 2mercaptobenzothiazole in aqueous suspension using Nd3+-TiO2 catalysts, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 1–7.

LI, F.B., LI, X.Z.,NG, K.H., HOU, M.F. Enhanced photocatalytic activity of Ce³⁺–TiO₂ for 2mercaptobenzothiazole degradation in aqueous suspension for odour control. Applied Catalysis A: 181–189, 2005.

LI, Y. S., LIU, C. C. *et al.* Decolorization of dye wastewater by hydrogen peroxide in the presence of basic oxygen furnace slag. *Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, v 34, n 5, p 1205-1221, 1999.

LIMA, R. M. F. Adsorção de amido e de amina na superfície da hematita e do quartzo e sua influência na flotação. Belo Horizonte: UFMG, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, 1997. 238p. (Tese de Pós- Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas - Tecnologia Mineral).

LIMA, R. M. F., BRANDÃO, P. R. G. Flotabidade da hematita e do quartzo com alquileteramina na ausência e presença de amido In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MINÉRIOS DE FERRO, Ouro Preto, 1999. p.172-185.

LIN, S.S.; GUROL, M.D. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxides: kinetics, mechanism and implication. Environmental Science and Technology, v. 32, 1417-1423, 1998.

LINHARES, L. A.; Filho, F. B. E.; Ianhez, R.; Dos Santos, E. A. Rev. Tecnológica., 2008, 17, 50.

LIOU, M.-J., LU, M.-C., 2008.Catalytic degradation of explosives with goethite and hydrogen peroxide. J. Hazard. Mater.151, 540–546.

LIU, C., LI, F., LI, X., ZHANG, G., KUANG, Y. The effect of iron oxides and oxalate on the photodegradation of 2-mercaptobenzothiazole. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2006; 252:40–48.

LIU, Z.; MA, L.; JUNAID, A.S.M. NO and NO₂ Adsorption on Al₂O₃ and Ga modified Al₂O₃ surfaces: a density functional theory study, J. Phys. Chem. C114 (2010).

LIU, G., ZENG, H., LU, Q., ZHONG, H., CHOI, P., XU, Z. Adsorption of mercaptobenzoheterocyclic compounds on sulfide mineral surfaces: A density functional theory study of structure–reactivity relations, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 409 (2012) 1-9.

LU, M.C. Oxidation of chlorophenols with hydrogen peroxide in the presence of goethite. **Chemosphere**, v.40, pp.125-130, 2000.

LU, M. C., CHEN, J.N., HUANG, H.H., Role of goethite in the oxidation of 2-chlorophenol with hydrogen peroxide. Chemosphere, v.46, pp.131-136, 2002.

LÜCKING, F., KÖSER, H., JANK, M., RITTER, A. Iron powder, graphite and activated carbon as catalysts for the oxidation of 4-chlorophenol with hydrogen peroxide in aqueous solution. *Water Research*, v 32, n 9, p 2607-2614, 1998.

LUZ, A. B., et al. Tratamento de Minérios. Edição - Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004, capítulo 10 – Flotação.

LV, X., XU, Y., LV, K., ZHANG, G. Photo-assisted degradation of anionic and cationic dyes over iron (III) - loaded resin in the presence of hydrogen peroxide. *Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v 173, n 2, p 121-127, 2005.

MAIER, G. S.e B. DOBIA, 2-Mercaptobenzothiazole and Derivates in the Flotation of Galena, Chalcocite and Sphalerite: A Study of flotation, Adsorption and Microcalorimetry. Minerals Engineering, Vol. 10, No. 12, pp. 1375-1393, 1997.

MALIK, P. K. Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*. v. B113, p. 81-88, 2004.

MALOUKI, M. A., RICHARD, C., ZERTAL, A. Photolysis of 2-mercaptobenzothiazole in aqueous medium. Laboratory and field experiments, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 167 (2004) 121–126.

MANAHAN, STANLEY E. "Environmental Science, Technology, and Chemistry "Environmental Chemistry, 2000.

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

MARABINI, A.M., CIRIACHI, M., BARBARO, M. Thermodynamic approach for the evaluation of the reactivity of mercaptobenzothiazole reagents with Pb and Zn cations; correlation with results of flotation, Miner. Process. Extr.Metall. (Trans. Inst. Min. Metall. Sect. C) 117 (2008) 43.

MARTINS, J., LIMA, R.M.F., BORGES, A.A.M., BORGES, A.A. E JUNIOR, G.G.O. O aproveitamento de lamas de minério de ferro por flotação colunar. Anais do XIX.

MARTINS, F.G. Estudo espectrofotométrico do sistema Ferro(II)/Tiocianato e seu aproveitamento analítico. 2002. 108f. Dissertação (Mestrado em Química). Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, USP, Ribeirão Preto, SP.

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, 242-251, 2007.

MECHAKRA, H., SEHILI, T., KRIBECHE, M.A., AYACHI, A. A., ROSSIGNOL, S., GEORGE, C. Use of natural iron oxide as heterogeneous catalyst in photo-Fenton-like oxidation of chlorophenylurea herbicide in aqueous solution: Reaction monitoring and degradation pathways. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 317 (2016) 140–150.

MENDES, R. M., ALBUQUERQUE, Y.D.T., CARRIJO, R.M.C.Investigação de métodos de tratamento de soluções residuais de DQO para a recuperação de Hg^{2+} e Cr^{3+} Horizonte Científico, v.03, n.02, 2009.

MENG, X. Y.; QIN, G. W.; Li, S.; WEN, X. H.; REN, Y. P.; PEI, W. L.; ZUO, L.; *Appl. Phys. Lett.* 98, 112104, 2011.

METCALF & EDDY, Wastewater Engineering Treatment and Reuse, 4^a ed., ed. Mc Graw Hill, 2004.

METCALF e EDDY. Wastewaster Engineeer: treatment and reuse. McGraw-Hill Inc., 4 ed., New York, 2003.

MOHANTY, K. NAIDU, J. T.; MEIKAP, B. C.; BISWAS, M. N. Removal of crystalviolet from wastewater by activated carbons prepared from rice husk. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 45, n. 14, p. 5165-5171, 2006.

MOURA, F.C.C.; ARAUJO, M. A.; COSTA, R.C. *et al.* Efficient use of Fe metal as na electron transfer agent in a heterogeneous Fenton system based on Fe⁰/Fe3O4 composites. Chemosphere. v. 60, 1118-1123, 2005.

NTAMPEGLIOTIS, K.; RIGA, A.; KARAYANNIS, V. et al. Decolorization kinetics of Procion H-exl dyes from textile dyeing using Fenton-like reactions. **Journal of Hazardous Materials**. v.136, 75–84, 2006.

NAWROCKI ST, DRAKE KD, WATSON CF, FOSTER GD, MAIER KJ. Comparative aquatic toxicity evaluation of 2 (thiocyanomethylthio) benzothiazole and selected degradation products using *Ceriodaphnia dubia*. Arch Environ Contam Toxicol 48(3): 344-50. 2005.

NIDHEESH, P. V. Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: a review. RSC ADVANCES., 2015, 5, 40552. DOI: 10.1039/c5ra02023a NUMATA, Y.; TAKAHASHI, K.; LIANG, R.; WAKAMATSU, T.; Adsorption of 2-mercaptobenzothiazole onto pyrite. Int. J. Miner. Process. 53 (1998) 75-86.

OLIVEROS, E., LEGRINI, O., HOHL, M., MUILLER, T.; BRAUN, A.M. Large Scale Development of the light enhanced Fenton reaction by optimal Experimental Design. Wat. Sci. Tech, 35 p.223-230, 1997.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M.C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: Uma revisão. *Quim. Nova,* Vol. 36, No. 1, 123-130, 2013.

OLIVEIRA, M. C.; Nogueira, R.F.P.; Neto, J.A.G. *et al.* [System for injection spectrophotometric flow to monitor the residual hydrogen peroxide in the photodegradation process for photo-Fenton reaction]. Química Nova. 2001; 24(2):188-190. Portuguese.

OLIVEIRA, P. S. Rotas para Recuperação de Ferro Fino Contido no Underflow do Espessador de Lama da Usina da Usina de Conceição. Dissertação de Mestrado. Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), 113p., 2006.

ORTIZ DE LA PLATA, G.B., ALFANO, O.M., CASSANO, A.E., 2010. Decomposition of 2chlorophenol employing goethite as Fenton catalyst. I. Proposal of a feasible, combined reaction scheme of heterogeneous and homogeneous reactions. Appl. Catal. B: Environ. 95, 1 e 13.

PAPIC, S.; VUJEVI, D.; KOPRIVANAC, N.; SINKO, D. Decolourization and mineralization of commercial reactive dyes by using homogeneous and heterogeneous Fenton and UV/Fenton processes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, p. 1137-1145, 2009.

PARKS, G. A. Adsorption in the Marine Environment. In: Riley, J., Skirrow, F. Editors, Chemical Oceanography, Academic Press, London, p.244-265, 1975.

PARSONS, S. Advanced Oxidation processes for water and wastewater treatment. IWA Publishing. 2005.

PARSONS, S., Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, IWA Publishing, 2004.

PASHLEY, R. M., KARAMAN, M. E., Applied colloid and surface chemistry, John Wiley & Sons. Ltd., Chichester, 188 p., 2004.

PEREIRA, R.L. Resíduos Sólidos Industriais: Uma fonte Alternativa na Elaboração de Materiais Cerâmicos de Baixa Densidade. Tese de Mestrado, DEM, UDESC, Joinville, 2001, pp.106.

PEREIRA, W.; FREIRE, R.S. Estudos da degradação do Corante Preto Reativo 5 por Esferas de Acetato de Celulose/Fe via Processo Fenton. v.28, p.130-136, 2005.

PREDALI, J. J. Flotation of carbonates with salts of fatty acids, Trans. IMM, v. 77, p.140-147, 1968.

QUEIROZ, L.A., PERES, A.E.C., FERREIRA, A.D., PADOVEZI, A.D. Influência da mineralogia na deslamagem e flotação de minérios itabiríticos. Anais do XX Encontro Nacional

de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, vol 2, p.95-102, Florianópolis-SC, Brasil, 2004.

RAMIREZ, J.H.; COSTA, C.A.; MADEIRA, L. Experimental design to optimize the degradation of the synthetic dye Orange II using Fenton's reagent **Catalysis Today**, v. 107-108, 68-76, 2005.

RATANATAMSKUL, C.; CHINTITANUN, S.; LU, M. C., Catalytic degradation of anilina by iron oxide in the presence of hydrogen peroxide. IN: 4° International conferences on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment. CUTEC, n. 68, 2006.

REDDY, C.M., QUINN, J.G. Environmental chemistry of benzothiazoles derived from rubber, Environ. Sci. Technol. 31 (1997) 2847–2853.

REEMTSMA,T., FIEHN, O., KALNOWSKI, G., JEKEL, M., 1995. Microbial transformations and biological effects of fungicide-derived benzothiazotes determined in industrial waste water. Environ. Sci.Technol. 29 (2), 478–485.

REINOSO, F. R. & SOLANO, A.L. (1989). In 'Chemistry and Physics of Carbon', P. A. Thrower (ed), Dekker, Vol. 21, New York, p.1, ISBN 0824781139

REYNOLDS, T. and RICHARDS, P. Unit Operations and Processes in Environmental Engineering. PWS Publishing Company. Boston, Massachusetts, 1996.

RIOJA, J.D.C.C. Uso do Resíduo Siderúrgico na Adsorção e Peroxidação Catalítica de Surfactante Aniônico – Belo Horizonte: UFMG, 2009. Dissertação de Mestrado.

RIVERA-UTRILLA, J., BAUTISTA-TOLEDO, I., FERRO-GARCIA, M.A., MORENOCASTILLA, C. Journal of Chemistry Technology Biotechnology. 76, p 1209, 2001.

ROCHA, E.M.R., VILAR, V.J.P., FONSECA, A., SARAIVA, I., BOAVENTURA, R.A.R., 2011. Land fill leachate treatment by solar-driven AOPs. Solar Energy 85, 46 e 56.

RUTHVEN, D.M., Principles of Adsorption and Adsorption Process. Ed. John Wiley and Sons., New York, 1984. pp. 55-58.

SANTOS, D.A.M., CURI, A., SILVA, J.M., Técnicas para a disposição de rejeitos de minério de ferro, Escola de Minas/UFOP.

SARASA, J., LLABRÉS, T.; ORMAD, P., MOSTEO, R., OVELLEIRO, J. L. Characterization and photo-Fenton treatment of used tires leachate. Journal of Hazardous Materials B136 (2006) 874–881.

SCHMAL, M. Catálise Heterogênea. Aplicação na Engenharia Química. 1ª edição, 2011. Editora Sinergia

SCHNEIDER, E. L., 2008. 93f. Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado. Dissertação de Mestrado. Centro de Engenharia e Ciências exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, PR.

SCHRANK, S.G. Tratamento de efluentes da indústria de couros através de Processos Avançados de Oxidação.2003. 206 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

SCOTT, J. P.; OLLIS, D. F. Integration of chemical and biological oxidation process for wasterwater treatment: Review and recommendations. Environ. Progress. v. 14, p.88-103, 1995.

SHAW, D.J. Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies. Ed. Edgard Blucher Ltda – USP, SP 1975.

SILVA, A. C.; CEPERA, R. M.; PEREIRA, M. C.; LIMA, D. Q.; FABRIS, J. D.; OLIVEIRA, L. C. A.; Appl. Catal., B, 107, 237 /2011.

SILVA, A.M.T., ZILHÁO, N.R., R.A., AZENHA, M., FIDALGO, F., SILVA, A.F., FARIA, J.L., TEIXEIRA, J.,2012. Photo-Fenton plus Solanum nigrum L. weed plants integrated process for the abatement of highly concentrated metalaxyl on waste waters. Chem. Eng. J. 184, 213 e 220.

SOMASUNDARAN, P., HEALY, T.W. e FUERSTENAU, D. W. Surfactant adsorption at he solid-liquid interface. Dependence of mechanism on chain length.J. Phys. Chem, v. 68, p. 3562-3566, 1964.

SRIVASTAVA, M.P., PAN, S.K., PRASAD, N. E MISHRA, B.K. Characterization and processing of iron ore fines of Kiriburu deposit of India. International Journal of Mineral Processing.61, p. 93-107, 2001.

STUMM, W. & O'MELIA, C.H. Stoichiometry of coagulation. Journal AWWA. 60 (5), p. 514-539, May, 1968.

SUMEGOVÁ, J. DERCO, J., MELICHER, M. Degradation of Benzothiazole by Ozonation and Adsorptive Ozonation. Chem. Biochem. Eng. Q. 2015; 29(1):63–66.

SUN, S. P.; LI, C. J.; SUN, J. H.; SHI, S. H.; FAN, M. H.; ZHOU, Q. Descolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, v. 161, p. 1052-1057, 2009.

SUTERLAND, K.L. Collector- Depressant Equilibria in Flotation. J. Phys Chem, 63 (10), p 1717-720, 1959.

Tagliaferro, G. V.; Pereira, P. H. F.; Rodrigues, L. A.; Silva, M. L. C. P. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. Química nova, v.34, p.101, 2011.

TANG, W. Z. e. CHEN, R. Z. Decolorization kinetics and mechanisms of commercial dyes by H2O2/iron powder system. Chemosphere, v 32, n 5, p 947-958, 1996.

TARR, M. A. Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants – Environmental and Industrial Applications. New York, Marcel Dekker, 2003.

TEIXEIRA, C. P. A. B., JARDIM, W. F. *Processos Oxidativos Avançados: Conceitosteóricos*. Caderno Temático Volume 3 - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004, 83 p.

TEIXEIRA, C. P. A. B. Estudo comparativo de diferentes tipos de processos oxidativos avançados. 2002. 191f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). UNICAMP. Campinas, SP.

TOTOU, A.R., PEREIRA, C.A., MACHADO, P.G.F., BALTAR, C.M.B. Efeito da dispersão em polpas de minérios itabiríticos. R EM: R. Esc. Minas, Ouro Preto, 64(2), 227-232, abr. jun. /2011.

VALCÁRCEL, Y., MARTÍNEZ, F., GONZALEZ-ALONSO, S., SEGURA, Y., CATALÁ, M., MOLINA, R., MONTERO-RUBIO, J.C., MASTROIANNI, N., LOPEZ DE ALDA, M., POSTIGO, C., BARCELO, D.,2012. Drugs of abuse in surface and tap waters of the Tagus River basin: heterogeneous photo-Fenton process is effective in their degradation. Environ. Int. 41, 35 e 43.

VALDES, H., SANCHES-POLO, M., ZAROR, C.A., 2003. Effect of ozonization on the activated carbon surface chemical properties an on 2-mercaptobenzthiazol adsorption. Lat. Am. Appl. Res.33, 219–223.

VALENTINE, R. L.; WANG, H. C. A. Iron oxide surface catalyzed oxidation of quinoline by hydrogen peroxide. Journal of Environmental Engineering, v.124, 31-38, 1998.

VIERA, A. J. R. Aplicação de Processos Oxidativos Avançados em Resíduos contendo Hidroquinona. 2006. 63 f. Dissertação (Mestrado em Ciências - Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006

VIJAYARAGHAVAN, K. et al. Continuous sorption of copper and cobalt by crab shell particles in a packed column. *Environmental Technology*, v. 26, p. 267-276, 2005. Disponível em:<<u>http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09593332608618566</u>

VIZCARRA, C. A. 2007. Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola. Dissertação de Mestrado. Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

VOGT, S.F. 2-Mercaptobenzothiazole: final test rule, Fed. Regist.53 (1988) 34514-4521.

Wang, X. J.; Song, Y.; Mai, J. S. Combined Fenton oxidation and aerobic biological processes for treating a surfactant wastewater containing abundant sulfate. Journal of Hazardous Materials. 2008; 160:344-388.

WHITTAKER MH, GEBHART AM, MILLER TC, HAMMER F. Human health risk assessment of 2-mercaptobenzothiazoe in drinking water. Toxicol Ind Health, 20(6-10):149-63, 2004.

Wikipedia, http://en.wikipedia.org/wiki/Hematite, Contents acessed on 3.12.2014.

WU, J.J., MURUGANANDHAM, M., YANG, J.S., LIN, S.S. Oxidation of DMSO on goethite catalyst in the presence of H₂O₂ at neutral pH. Catal.Commun.7, 901–906, 2006.

X. ZHANG, Y. CHEN, N. ZHAO, H. LIUAC AND Y. WEI, RSC Adv., 2014, 4, 21575-21583.

YEH, C.K.-J., HSU, C.-Y., CHIU, C.-H., HUANG, K.-L., 2008.Reaction efficiencies and rate constants for the goethite-catalyzed Fenton-like reaction of NAPL-form aromatic hydrocarbons and chloroethylenes. J. Hazard. Mater. 151, 562–569.

YOSHIOKA, Y., OSE, Y. A quantative structure–activity relationship study and ecotoxicology risk quotient for the protection from chemical pollution, Environ. Toxicol. Water Qual. 8 (1993) 87–1001.

YURANOVA, T., ENEA, O., MIELCZARSKI, E., MIELCZARSKI, J., ALBERTS, A., KIWI, J. Fenton immobilized photo-assisted catalysis through a Fe/C structured fabric *Applied Catalysis B: Environmental*, v 49, n 1, p 39-50, 2004.

ZHOU, T.; LU, X.; WANG, J.; WONG, F. S.; LI, Y. Rapid decolourization and mineralization of simulated textile wastewater in a heterogeneous Fenton like system with/ without external energy. *Journal of Hazardous Materials*, v.165, p.193-199, 2009.

PÊNDICE 1 - CONCENTRAÇÕES DE FERRO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO RESIDUAL PARA A REAÇÃO FENTON-LIKE COM $[H_2O_2] = 12,5 \text{ mg L}^{-1}$.



Figura 59. Concentração de ferro (mg L⁻¹) para a reação Fenton-Like, sob condições: [MBT]= 100 mg L⁻¹, [resíduo]= 3 g L⁻¹, T= 25°C, tempo= 60 minutos, [resíduo]= 3 g L⁻¹, [H₂O₂] = 12,5 mg L⁻¹ e pH= 3 e 200rpm.



Figura 60. Concentração de peróxido residual (mg L⁻¹) para a reação Fenton-Like, sob condições: [MBT]= 100 mg L⁻¹, [resíduo]= 3 g L⁻¹, T= 25°C, tempo= 60 minutos, [resíduo]_{inicial} = 3 g L⁻¹, [H₂O₂] = 12,5 mg L⁻¹ e pH= 3 e 200 rpm.

APÊNDICE 2 - ORDEM DA REAÇÃO FENTON-LIKE



Figura 61. Reação Fenton-Like pseudo-segunda, sob condições: [MBT]= 100 mg/L, [resíduo]= 3 g L⁻¹, T= 25°C, tempo= 60 minutos, [resíduo]₀= 3 g L⁻¹, [H₂O₂] = 6,25 mg L⁻¹ e pH= 3 e 200 rpm.

Ordem da Reação	K	\mathbf{R}^2
Zero	-0,8572	0,8816
Primeira	0,0169	0,8779
Segunda	0,0003	0,9955

Tabela 19. Parâmetros da ordem da reação Fenton-Like. Condição: [MBT]= 100 mg L⁻¹, [resíduo]= 3 g L⁻¹, T= 25°C, t= 60 minutos, [resíduo]₀ = 3 g L⁻¹, [H₂O₂] = 6,25 mg L⁻¹ e pH= 3 e 200 rpm.





Figura 62. Curva de absorbância do MBT.

APÊNDICE 4 - PONTO DE CARGA ZERO DO RESÍDUO PENEIRADO



Figura 63. Ponto de Carga Zero do resíduo de minério de ferro

APÊNDICE 5A

 Cinética e Isotermas de Adsorção do resíduo com MBT, a variando a concentração do MBT (0 a 100 mg L⁻¹).



Figura 64. Cinética de adsorção do resíduo com variação da concentração do MBT de 0 a 100 mg L⁻¹. [resíduo]= 3 g L⁻¹, T= 25°C, tempo= 41 horas, pH= 3 e 200 rpm.



Figura 65. Isoterma de Langmuir para o sistema resíduo e MBT (com concentração variando de 0 a 100 mg L⁻¹). [resíduo]= 3 g L⁻¹, T= 25°C, tempo= 41 horas, pH= 3 e 200 rpm.



Figura 66. Isoterma de Freundlich para o sistema resíduo e MBT (com concentração variando de 0 a 100 mg L⁻¹). [resíduo]= 3 g L⁻¹, T= 25°C, tempo= 41 horas, pH= 3 e 200 rpm.

APÊNDICE 5B

 Isotermas de Adsorção do resíduo com MBT, variando a concentração do resíduo (0 a 100 g L⁻¹).



Figura 67. Modelo de Langmuir, condições do sistema: pH 3, T=25°C, 200 rpm, [resíduo] = 100 g L⁻¹, [MBT]= 100 mg L⁻¹.



Figura 68. Modelo de Freundlich, condições do sistema: pH 3, T=25°C, 200 rpm, [resíduo] = 100 g L^{-1} , [MBT]= 100 mg L^{-1} .



Figura 69. Modelo de Langmuir, condições do sistema: pH 5, T=25°C, 200 rpm, [resíduo] = 100 g L^{-1} , [MBT]= 100 mg L^{-1}


Figura 70. Isoterma de Freundlich, condições do sistema: pH 5, T=25°C, 200 rpm, [resíduo] = 100 g L^{-1} , [MBT]= 100 mg L^{-1} .



Figura 71. Isoterma de Langmuir, condições do sistema: pH 6, T=25°C, 200 rpm, [resíduo] = 100 g L^{-1} , [MBT]= 100 mg L^{-1} .



Figura 72. Isoterma de Freundlich, condições do sistema: pH 6, T=25°C, 200 rpm, [resíduo] = 100 g L^{-1} , [MBT]= 100 mg L^{-1} .



Figura 73. Isoterma de Langmuir, condições do sistema: pH 7, T=25°C, 200 rpm, [resíduo] = 100 g L⁻¹, [MBT]= 100 mg L⁻¹.



Figura 74. Isoterma de Freundlich, condições do sistema: pH 7, T=25°C, 200 rpm, [resíduo] = 100 g L^{-1} , [MBT]= 100 mg L⁻¹.

APÊNDICE 6. REAÇÃO FENTON-like HETEROGÊNEO EM PH ALCALINO



Figura 75. Reação Fenton-*like*, sob condições: [MBT]= 100 mg L⁻¹, [resíduo]= 3 g L⁻¹, T= 25°C, tempo = 60 minutos, [resíduo]= 3 g L⁻¹, [H₂O₂] = 6,25 mg L⁻¹ e pH= 11 e 200 rpm.



Figura 76. Concentração de Ferro, sob condições: [MBT]= 100 mg L⁻¹, [resíduo]= 3 g L⁻¹, T= 25°C, tempo = 60 minutos, [resíduo]= 3 g L⁻¹, [H₂O₂] = 6,25 mg L⁻¹ e pH= 11 e 200 rpm.



Figura 77. Concentração de Peróxido, sob condições: [MBT]= 100 mg L⁻¹, [resíduo]= 3 g L⁻¹, T= 25°C, tempo = 60 minutos, [resíduo]= 3 g L⁻¹, [H₂O₂] = 6,25 mg L⁻¹ e pH= 11 e 200 rpm.

APÊNDICE 7 - DIFRAÇÃO DE RAIO X (DRX) DO RESÍDUO DE MINÉRIO DE FERRO



Figura 78. DRX da amostra bruta

APÊNDICE 8 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO



Figura 79. Curva de calibração do Peróxido de Hidrogênio