



JÚLIA ALVARENGA RESENDE

**TRANSFORMAÇÃO DE SOLO RICO EM FERRO PARA
APLICAÇÃO EM REAÇÕES DE INTERESSE AMBIENTAL**

LAVRAS-MG

2021

JÚLIA ALVARENGA RESENDE

**TRANSFORMAÇÃO DE SOLO RICO EM FERRO PARA APLICAÇÃO
EM REAÇÕES DE INTERESSE AMBIENTAL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós Graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Fabiano Magalhães

Orientador

Dra. Pricila Maria Batista Chagas

Co-Orientadora

LAVRAS-MG

2021

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Resende, Júlia Alvarenga.

Transformação de solo rico em ferro para aplicação em reações
de interesse ambiental / Júlia Alvarenga Resende. - 2021.

62 p. : il.

Orientador(a): Fabiano Magalhães.

Coorientador(a): Pricila Maria Batista Chagas.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de
Lavras, 2021.

Bibliografia.

1. Processos Oxidativos Avançados. 2. Reações Redutivas. 3.
Contaminantes. I. Magalhães, Fabiano. II. Chagas, Pricila Maria
Batista.

JÚLIA ALVARENGA RESENDE

**TRANSFORMAÇÃO DE SOLO RICO EM FERRO PARA APLICAÇÃO EM
REAÇÕES DE INTERESSE AMBIENTAL**

**TRANSFORMATION OF RICH SOIL AND IRON FOR APPLICATION IN
REACTIONS OF ENVIRONMENTAL INTEREST**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós Graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 26 de novembro de 2021.

Dr. Jonas Leal Neto UFLA

Dra. Juliana Arriel Torres UFLA

Prof. Dr. Fabiano Magalhães

Orientador

Dra. Pricila Maria Batista Chagas

Co-Orientadora

LAVRAS-MG

2021

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós Graduação em Agroquímica da Universidade Federal de Lavras pela oportunidade oferecida.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Ao meu orientador Fabiano Magalhães e a co-orientadora Priscila Batista por terem feito parte deste desafio e pelo apoio, amizade, dedicação, conhecimentos construídos e confiança depositada na realização deste trabalho.

Ao Departamento de Química, em especial ao Laboratório de Inorgânica, pelo espaço concedido a realização da parte experimental deste trabalho.

Aos meus amigos, Pedro, Stéfany, Priscilla e Isabela.

Agradeço a Deus, por estar presente em cada momento da minha vida, me iluminando e me guiando para um futuro melhor.

Aos meus pais, meus agradecimentos por estarem ao meu lado e me apoiando sempre que preciso.

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

Os óxidos de ferro de origem natural têm sido utilizados na remediação ambiental e industrial por apresentarem características diversas que vão desde a sua abundância na crosta terrestre até sua aplicação em inúmeras reações. Neste trabalho, a amostra de solo (tipo plintossolo) foi modificada por tratamento térmico, na presença de H₂ ou carvão, em diferentes temperaturas (300, 400, 500 e 800 °C) durante 1 h. Os materiais obtidos foram caracterizados e utilizados em três tipos de reações: (i) reações Fenton heterogêneo para a degradação do corante têxtil preto remazol (PR) e decomposição do peróxido de hidrogênio, (ii) reações Foto-Fenton para a degradação do PR e (iii) redução de Cr⁺⁶ para Cr⁺³. Os resultados obtidos nos difratogramas de raios-X (DRX) permitiram identificar as seguintes fases de óxidos de ferro na amostra de solo sem tratamento térmico: gibbsita, goethita, hematita, magnetita e quartzo. Nas amostras de solo tratadas, os sinais referentes à goethita e hematita diminuem de intensidade, visto que com o aumento de temperatura, tem-se o aparecimento da fase de magnetita, bem como, a formação de ferro metálico. Os espectros de infravermelho (IV) identificaram vibrações referentes à goethita, hidroxilas ligadas à óxidos metálicos e também a presença de óxido de silício. A análise termogravimétrica (TG) mostra eventos de perdas de massa devido a desidratação da amostra, desidroxilação da goethita formando a hematita, oxidação do carbono presente na amostra, oxidação da magnetita formando hematita e um ganho de massa também confirma a presença de magnetita e ferro metálico. Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) observou-se uma morfologia semelhante entre as amostras, apresentando superfícies irregulares e com formação de aglomerados e pela espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foram encontradas nas amostras basicamente ferro, oxigênio, alumínio e silício. Nas reações de Fenton heterogêneo, o S-A300 mostrou-se melhor na degradação do PR, cerca de 61%, que pode estar relacionada a formação da fase Fe₃O₄ e das vacâncias de oxigênio. Reações de Fotólise do H₂O₂ e Foto-Fenton foram comparadas, à medida que se aumentou a concentração de peróxido de hidrogênio a Fotólise apresentou resultado melhor ou semelhante a Foto-Fenton, mostrando que a descoloração do PR se deve a reação de Fotólise. O S-A800 foi escolhido para reduzir o Cr⁺⁶ e, em 30 minutos de reação, sendo capaz de degradar todo o Cr⁺⁶ da solução.

Palavras-chave: Óxido de ferro, Corante, Cromo, Fenton Heterogêneo e Foto-Fenton.

ABSTRACT

Iron oxides of natural origin have been used in environmental and industrial remediation because they have different characteristics, ranging from their source in the earth's crust to their application in reactions. In this work, the soil sample (plintossolo type) was modified by heat treatment in the presence of H₂ or charcoal at different temperatures (300, 400, 500 and 800 °C) for 1 h. The materials obtained were characterized and used in three types of reactions: (i) heterogeneous Fenton reactions for the degradation of the black textile dye remazol (PR) and hydrogen peroxide decomposition, (ii) Photo-Fenton reactions for the degradation of PR and (iii) reduction of Cr⁺⁶ to Cr⁺³. The results obtained in X-ray diffractograms (XRD) allowed to identify the following phases of iron oxides in the soil sample without heat treatment: gibbsite, goethite, hematite, magnetite and quartz. In the treated soil samples, the signals referring to goethite and hematite decrease in intensity, since with the increase in temperature there is the appearance of the magnetite phase, as well as the formation of metallic iron. Infrared (IR) spectra identified vibrations related to goethite, hydroxyls linked to metallic oxides and also the presence of silicon oxide. Thermogravimetric analysis (TG) shows mass loss events due to sample dehydration, dehydroxylation of goethite forming hematite, oxidation of carbon present in the sample, oxidation of magnetite forming hematite and a mass gain also confirms the presence of magnetite and metallic iron. In Scanning Electron Microscopy (SEM) a similar morphology was observed between the samples, presenting irregular surfaces with formation of agglomerates and by energy dispersive spectroscopy (EDS) they were found in the samples basically iron, oxygen, aluminum and silicon. In heterogeneous Fenton reactions, S-A300 was better in PR degradation, about 61%, which may be related to the formation of the Fe₃O₄ phase. Photolysis Reactions of H₂O₂ and Photo-Fenton were compared, as the concentration of hydrogen peroxide was increased, Photolysis presented better or similar results to Photo-Fenton, showing that the PR discoloration is due to the Photolysis reaction. The S-A800 was chosen to reduce the Cr⁺⁶ and within 30 minutes of reaction, it was able to degradation all the Cr⁺⁶ from the solution.

Keywords: Iron Oxide, Dye, Chromium, Heterogeneous Fenton, Photo-Fenton.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DE LITERATURA	2
2.1 Amostra de solo rica em ferro	2
2.2 Óxidos de Ferro	5
2.2.1 Goethita (α -FeOOH)	5
2.2.2 Magnetita (Fe ₃ O ₄)	6
2.2.3 Maghemita (γ -Fe ₂ O ₃)	7
2.2.4 Hematita (α -Fe ₂ O ₃)	7
2.2.5 Wustita (FeO)	8
2.3 Processos Oxidativos Avançados	9
2.3.1 Processo Fenton	10
2.3.2 Processos <i>Fenton-like</i> e <i>Fenton-type</i>	12
2.3.3 Processo Foto-Fenton	12
2.4 Reações Redox: Redução do Cromo	13
2.5 Corantes	14
3 METODOLOGIA	15
3.1 Amostra de solo rica em ferro	15
3.2 Tratamento térmico para a obtenção dos catalisadores	16
3.3 Caracterização	17
3.4 Testes catalíticos	18
3.4.1 Reação de decomposição de H ₂ O ₂	18
3.4.2 Reações Fenton para oxidação do Preto Remazol	18
3.4.3 Reações Foto-Fenton	19
3.4.4 Reações para a redução do Cr ⁺⁶	19
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
4.1. Caracterização	21
4.1.1 Difração de Raios-X (DRX)	21
4.1.2 Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (IV)	24
4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	28
4.2 Testes Catalíticos	31
4.2.1 Decomposição do peróxido de hidrogênio	31
4.2.2 Reação Fenton Heterogêneo para descoloração do Preto Remazol	34
4.2.3 Reação Foto-Fenton e Fotólise do H ₂ O ₂	36
4.2.4 Remoção do Cromo hexavalente	40
5 CONCLUSÃO	41

1 INTRODUÇÃO

O ferro é um metal de transição e devido às suas características como seus diferentes estados de oxidação, estruturas cristalinas, baixo custo, propriedades magnéticas e ser considerado ambientalmente correto, este tem sido amplamente estudado (DEVI et al., 2019). Os óxidos de ferro podem ser encontrados em ambientes terrestres e aquáticos na forma de óxidos e oxihidróxidos devido sua abundância e combinação elementar do oxigênio, hidrogênio e ferro na superfície e na crosta terrestre (MAGGI et al., 2018).

Os óxidos de ferro estão sendo estudados por diferentes áreas de pesquisa, podendo-se citar algumas delas como no estudo com biofortificação de ferro em grãos de trigo (SUNDARIA et al., 2019); adsorventes magnéticos à base de óxido de ferro para a remediação de derramamentos de óleo (QIAO et al., 2019); usado como ânodo para baterias de íons sódio (QI et al., 2020); nanopartículas de óxido de ferro utilizadas na terapia do câncer (CURCIO et al., 2019). Outra aplicação dos óxidos de ferro é na área da catálise, sendo utilizado como catalisador em diferentes processos, por exemplo, redução catalítica seletiva a baixa temperatura de NO_x com NH_3 (HUSNAIN et al., 2018) e também na descontaminação de poluentes orgânicos por meio dos processos oxidativos avançados (LI et al., 2018) (ESPINOSA et al., 2017) (HUANG et al., 2018).

Embora existam muitas pesquisas utilizando os óxidos de ferro para a remediação em aplicações ambientais e industriais, poucas estão relacionadas com sua utilização a partir de fontes naturais. As vantagens em se utilizar os óxidos de ferro naturais são, sua abundância na crosta terrestre, diferentes estruturas e morfologias, controle de várias reações redox inorgânicas, orgânicas e microbiológicas, além de seu baixo custo (PIZARRO et al., 2018). Desta forma, este trabalho fará o uso de uma amostra de solo do tipo plintossolo, que é resultado do acúmulo de óxidos de ferro em ambientes de oscilação freática, encontrada em locais de clima tropical úmido os quais podem apresentar considerável diversidade morfológica (ZINN; CARDUCCI; ARAUJO, 2015).

A amostra de solo, que possui elevado teor de óxido de ferro, foi modificada por tratamento térmico na presença de H_2 ou carvão em diferentes temperaturas (300, 400, 500, 800 °C) para obter amostras ricas em Fe_3O_4 e Fe^0 . Os materiais obtidos foram caracterizados e utilizados como reagente ou catalisador em reações para descontaminação ambiental, tais como: reação tipo Fenton heterogêneo, Foto-Fenton e reação redox (redução do Cr^{+6} a Cr^{+3}). Os contaminantes abordados foram: o corante têxtil preto remazol o qual possui composição

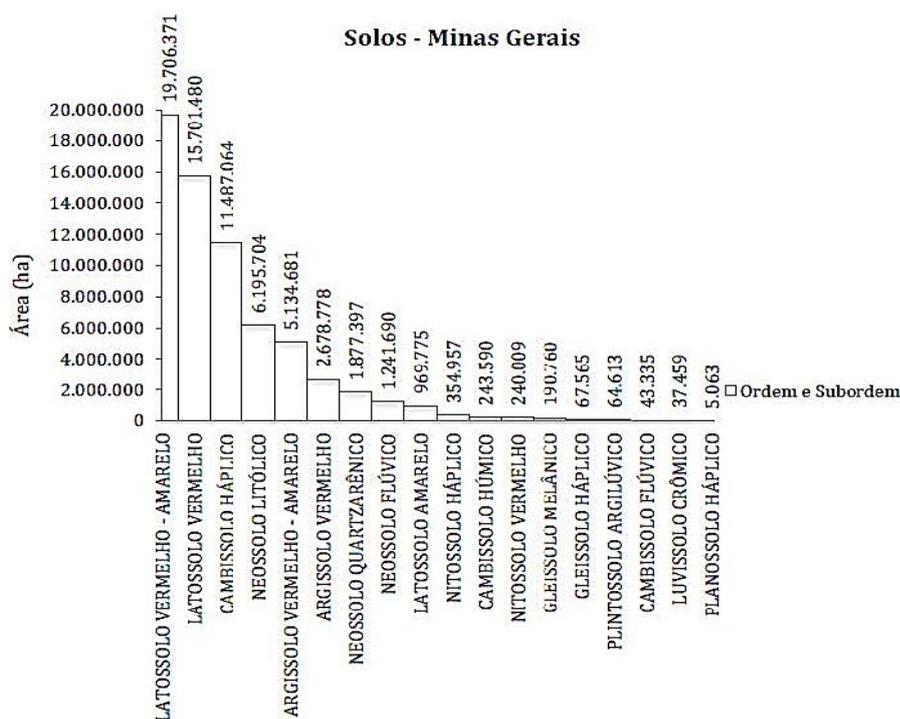
bastante complexa, de natureza estável e tóxica (SHI et al., 2018) e o cromo hexavalente, uma espécie altamente cancerígena (TOMASZEWSKI et al., 2017).

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Amostra de solo rica em ferro

O estado de Minas Gerais do ponto de vista pedológico é constituído de solos ácidos e pobres quimicamente e predominam, basicamente, os seguintes solos: Latossolos Vermelho-Amarelos, Latossolos Vermelhos, Cambissolos Háplicos e Neossolos Litólicos. Considerando a área ocupada por cada classe, os Latossolos compreendem, em torno de 53,5% do território mineiro. Na Figura 1, pode-se observar esses e outros tipos de solos presente em Minas Gerais (SILVA et al., 2018).

Figura 1 – Área (ha) ocupada pelas principais classes de solo em Minas Gerais.



Fonte: Silva et al. (2018).

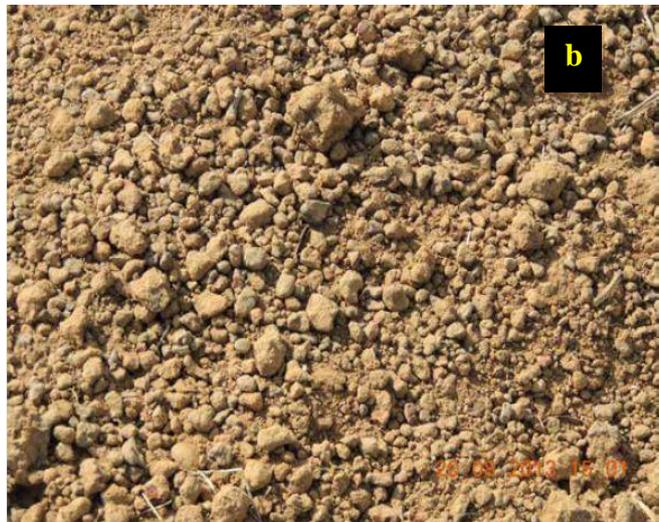
Os Latossolos formam coberturas estáveis, essencialmente, à base de caulinito-gibbsíticas, com estágio de intemperismo avançado, cuja evolução resulta de transformações intensas no material de origem. Definidos como solos profundos, com boas condições de drenagem, baixa capacidade de troca catiônica, baixa fertilidade e quase sempre ácidos. Tem

sua origem a partir de material de origens diversas e geralmente, localizam-se em amplas e antigas superfícies de erosão, pedimentos ou terraços fluviais antigos (SILVA et al., 2018).

A amostra de solo utilizada neste trabalho foi retirada na região de Bom Sucesso, Minas Gerais. A formação litológica deste solo é originada da rocha conhecida como serpentinito e o solo classificado como um plintossolo pétrico concrecionário típico (ARAUJO; ZINN; LAL, 2017).

Os plintossolos são definidos como solos que possuem concentração de ferro em algum horizonte e é por isso que há o endurecimento na forma de concreções cascalhentas (Figura 2a-b), ou de um horizonte endurecido por ferro e/ou alumínio que pode ser confundido com uma rocha (Figura 2c). Outras denominações para essa camada consolidada são canga, tapiocanga, laterita, dentre outras (LIMA, [s.n]).

Figura 2 – a) Perfil de plintossolo, com elevada quantidade de concreções endurecidas de ferro e b) Concreções endurecidas de ferro observadas em plintossolo c) Horizonte contínuo endurecido por ferro.





Fonte: Lima, [s.n].

Os plintossolos são, geralmente, encontrados em regiões de relevo plano, em que há dificuldade de escoamento de água, como, várzeas e depressões. Entretanto, podem ser localizadas em condições de melhor drenagem, com presença significativa de camadas endurecidas por ferro ou alumínio (LIMA, [s.n]).

Quanto ao significado agrícola, alguns fatores que limitam o uso na agricultura são, o excesso de água, camadas endurecidas no solo e sua baixa fertilidade química. Quando localizados em regiões alagadas, a retirada de água (drenagem) pode levar a um endurecimento da parte inferior do solo, criando dificuldade para a penetração de raízes e da água das chuvas (LIMA, [s.n]).

De acordo com ARAUJO et al. (2014), o plintossolo encontra-se sobre a rocha serpentinito. Segundo TEIXEIRA et al. (2010), os serpentinitos são rochas metamórficas ultrabásicas (pobres em sílica: 45%), formadas por óxidos de cálcio, magnésio e silício e pertencem ao grupo mineralógico da serpentina (TEIXEIRA et al., 2010).

A serpentina pertence ao subgrupo de minerais filossilicatos 1:1, com seus sítios trioctaedrais preenchidos por vários cátions como, Mg^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Mn^{+2} , Zn^{+2} , Cr^{+3} e Al^{+3} . Os minerais que compõem a serpentina são: a crisotila, lizardita e antigorita, todos com fórmula química básica de $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. Entretanto, podem ser encontrados outros minerais como a cromita ($FeCr_2O_4$) e magnetita (Fe_3O_4) (FERREIRA, 2017).

De acordo com os estudos realizados por ARAUJO et al. (2014), como caracterização da amostra foi observada a presença de óxidos de ferro diversos e também sua suscetibilidade magnética, isto será importante neste trabalho, pois, esta amostra de solo foi empregada como

catalisador nas reações Fenton, Foto-Fenton e como reagente nas reações redutivas, que serão a fonte de ferro para iniciar estas reações.

Algumas aplicações encontradas na literatura para óxidos de ferro são: a) utilização *in situ* de diferentes espécies de ferro como α -FeOOH (hematita), FeOOH (goethita), γ -Fe₂O₃ (maghemita), entre outros aplicadas simultaneamente como catalisadores em reações Fenton homogêneo e heterogêneo para a degradação de poluentes orgânicos (LI et al., 2020), b) catalisador Fe₂O₃/carbono aplicado na oxidação do corante azul de metileno por Fenton heterogêneo (AMELIA et al., 2019), c) oxidação de um fármaco (diclofenaco) utilizando um reator de membrana catalítica com nanopartículas de óxido de ferro (PLAKAS et al., 2019^a), d) uso de um core-shell Fe@Fe₂O₃ para a remoção do Cr⁺⁶ (SHI et al., 2019) e e) nano compósito híbrido de álcool polivinílico, óxido de ferro Fe₃O₄ e nanopartículas de prata usados na redução do nitrobenzeno (RAHIMI et al., 2020).

2.2 Óxidos de Ferro

Óxidos de ferro são compostos muito abundantes na natureza e possuem propriedades físicas e químicas específicas e ajustáveis e por esta razão, podem ser sintetizados em laboratório e nas indústrias. Os óxidos de ferro mais comuns são: maghemita (γ -Fe₂O₃), hematita (α -Fe₂O₃), magnetita (Fe₃O₄), wustita (FeO) e goethita (α -FeOOH).

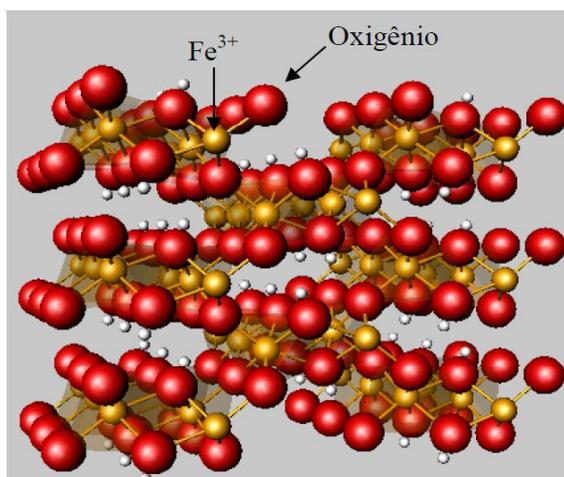
2.2.1 Goethita (α -FeOOH)

Segundo Cornell e Schwertmann (1996), a goethita é um mineral antiferromagnético pertencente ao grupo dos oxi-hidróxidos de ferro. Possui uma estrutura ortorrômbica (Figura 3) com cada íon Fe³⁺ coordenado com três íons O²⁻ e três íons OH⁻, formando octaedros. É um dos óxidos de ferro mais estáveis à temperatura ambiente. Entretanto, quando aquecida em temperaturas superiores a 200 °C, sofre desidroxilação para formar hematita, α -Fe₂O₃ (Equação 1) (CORNELL; SCHWERTMANN, 1996).



Cornell e Schwertmann (1996) relataram que catalisadores contendo goethita são utilizadas em reações Fenton. Como a goethita possui uma estrutura menos compacta que outros óxidos de ferro, como a magnetita ou hematita, isso permite um favorecimento para a substituição isomórfica na sua estrutura, o que contribui para um considerável aumento na atividade catalítica em sistemas “Fenton-like” (CORNELL; SCHWERTMANN, 1996).

Figura 3 - Representação da estrutura cristalina da goehtita.

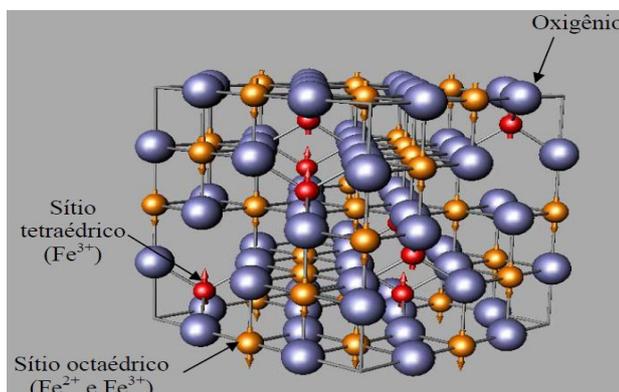


Fonte: Magalhães (2008).

2.2.2 Magnetita (Fe₃O₄)

A magnetita é quimicamente definida como um óxido misto de ferro, cuja fórmula é Fe₃O₄. Sua estrutura se apresenta na forma de um espinélio invertido com sistema cristalográfico cúbico, como pode ser observado na Figura 4. Desta forma, os átomos de oxigênio formam uma célula unitária na forma cúbica e os cátions de ferro ocupam os espaços intersticiais. Nas posições tetraédricas encontram-se os cátions Fe³⁺ e nas posições octaédricas, tem-se a presença dos dois cátions (Fe³⁺ e Fe²⁺) (NOVAL, VIRGINIA E., PUENTES, CRISTIAN O., CARRIAZO, 2017).

Figura 4 – Representação da estrutura da magnetita.



Fonte: Magalhães (2008).

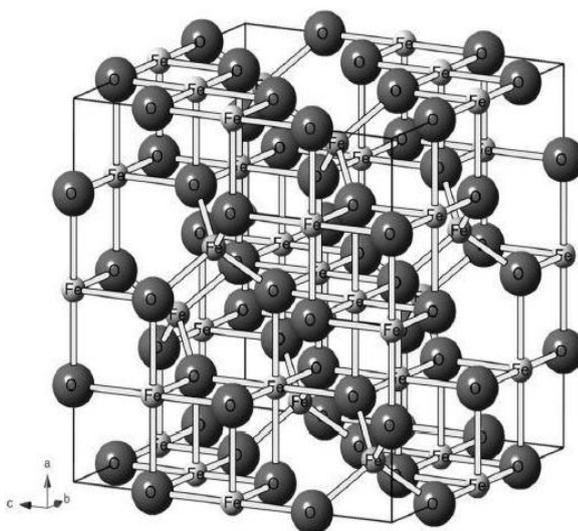
Muitos trabalhos da literatura mostram que a magnetita é um interessante catalisador em reações Fenton (GIRALDI et al., 2009) (USMAN et al, 2018), uma vez que os íons Fe²⁺

presentes na superfície do óxido, exercem papel de doador de elétrons para iniciar as reações Fenton. Além disso, os sítios octaédricos na estrutura da magnetita podem acomodar os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} e, por isso, o Fe^{2+} pode ser facilmente oxidado de forma reversiva (COSTA, LELIS, OLIVEIRA, FABRIS, ARDISSON, RIOS, LAGO, 2006).

2.2.3 Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

A maghemita (Figura 5) é um óxido ferrimagnético à temperatura ambiente e o tamanho das partículas define suas propriedades magnéticas. Possui estrutura cúbica de espinélio invertido, porém, apresenta em sua estrutura somente cátions Fe^{3+} . Cada célula unitária (cúbica) contém uma média de 32 íons O^{2-} , 21,33 íons Fe^{3+} e 2,66 vacâncias, sendo que os cátions estão distribuídos em 8 sítios tetraédricos e 16 octaédricos. As vacâncias estão localizadas apenas nos sítios octaédricos (CORNELL; SCHWERTMANN, 1996).

Figura 5 – Representação da estrutura cristalina da maghemita.

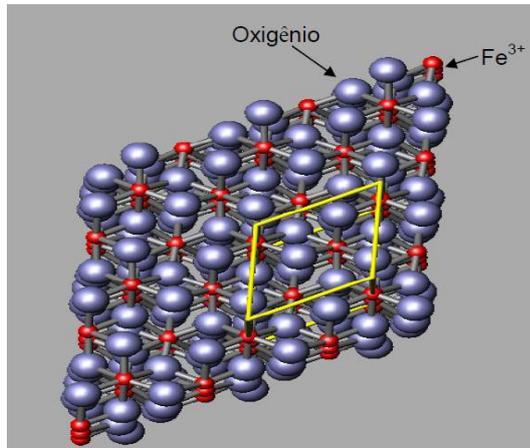


Fonte: Cornell; Schwertmann (1996).

2.2.4 Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Outro óxido de ferro é a hematita, sendo esta conhecida há mais tempo pelo homem e sendo muito encontrada em rochas e no solo. Sua estrutura consiste de lâminas de octaedros compartilhando arestas, seus sítios são ocupados por dois terços de Fe^{3+} e o restante arranjado regularmente, formando anéis hexagonais de octaedros (Figura 6) (CORNELL; SCHWERTMANN, 1996).

Figura 6 – Representação da estrutura cristalina da hematita.



Fonte: Magalhães (2008).

A hematita é utilizada em vários campos como a catálise, fotoeletroquímica, detecção de gás, na oxidação de álcoois, entrega direcionada de medicamentos, aplicações biomédicas, produção de baterias de íons de lítio. Isto ocorre porque é um óxido muito abundante, de baixo custo, apresenta alta estabilidade, entre outros (RUFUS et al., 2017).

2.2.5 Wustita (FeO)

Um outro óxido de ferro é a wustita que ocorre na natureza como mineral, possui coloração preta, é formada por cristais cúbicos e possui densidade de $5,7 \text{ g.cm}^{-3}$ e ponto de fusão de $1369 \text{ }^\circ\text{C}$. É insolúvel em água, álcool ou meio alcalino e é solúvel em ácidos. Uma vantagem é poder ser preparada sinteticamente a partir da decomposição térmica do oxalato de Fe^{+2} à vácuo. Como a sua composição verdadeira varia de $\text{Fe}_{0,90}\text{O}$ a $\text{Fe}_{0,96}\text{O}$, com uma pequena presença de Fe^{3+} , esse tipo de óxido apresenta propriedades semicondutoras (LEITE, 2008).

A magnetita, wustita e ferro metálico podem ser obtidos a partir da hematita, com um tratamento térmico em atmosfera redutora (H_2 ou carvão – redução carbotérmica), em que a temperatura e tempo de aquecimento determinam as fases a serem obtidas (Equação.2 a 4).



O tratamento térmico da magnetita em atmosfera oxidante pode ser realizado para a obtenção de maghemita e hematita (Equações 5 e 6):

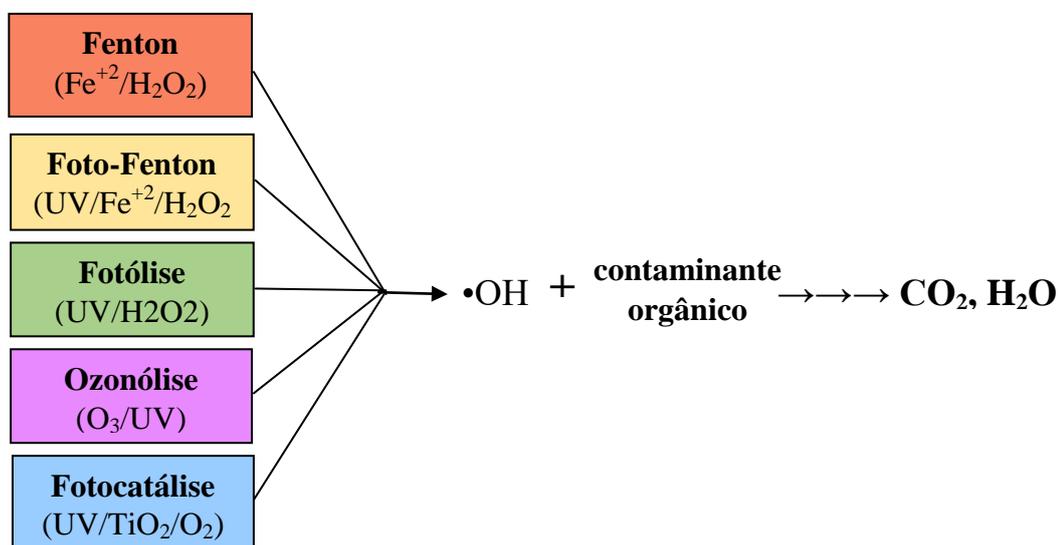


Os óxidos de ferro são compostos que possuem baixo custo e que são encontrados em abundância, principalmente no estado de Minas Gerais. Estes são constituintes de rochas, solos e estão presentes em diferentes tipos de resíduos siderúrgicos e de mineradoras. Tais materiais têm sido muito estudados como catalisadores para reações Fenton heterogêneo (MOURA et al., 2005) e fotocatalíticas (JALLOULI et al., 2018) como reagentes em reações para degradação redutiva de compostos orgânicos (DE PAULA et al., 2015) (PIÑA et al., 2014) e redução do Cr^{+6} a Cr^{+3} (TOMASZEWSKI et al., 2017) (YANG; ZHONG; LIU, 2017).

2.3 Processos Oxidativos Avançados

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são baseados na geração do radical hidroxila $\text{HO}\cdot$ (Figura 7), espécie altamente reativa e oxidante (Tabela 1), capaz de oxidar uma grande variedade de contaminantes orgânicos (TARKWA et al., 2019) (PEREIRA, 2009). Os POAs apresentam algumas vantagens como a degradação de contaminantes por meio de uma série de reações químicas, não havendo a transferência do contaminante para outra fase, além disso, os processos podem promover a completa mineralização de compostos orgânicos tóxicos e recalcitrantes em CO_2 , H_2O e sais inorgânicos (SHI et al., 2018).

Figura 7 - Esquema representativo dos POA utilizados para a oxidação de contaminantes orgânicos.



Fonte: Magalhães (2008).

Tabela 1 - Potencial padrão de redução de alguns agentes oxidantes.

Agente Oxidante	Potencial padrão de redução (V)
Radical hidroxila (OH•)	2,80
Oxigênio atômico (O ₂)	2,42
Ozônio (O ₃)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,77
Permanganato (MnO ₄ ⁻)	1,67
Radical Superóxido (HOO•)	1,36

Fonte: Pereira (2009).

As reações envolvidas nos processos oxidativos avançados para geração do radical HO•, utilizam oxidantes como ozônio, oxigênio, peróxido de hidrogênio, bem como catalisadores como óxidos de ferro e semicondutores (TiO₂, ZnO, CdS, Fe₂O₃, etc) (SHI et al., 2018) (ARAÚJO et al., 2021).

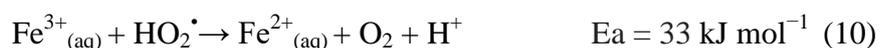
Dentro os processos oxidativos avançados, o processo Fenton e o Foto-Fenton foram abordados neste trabalho.

2.3.1 Processo Fenton

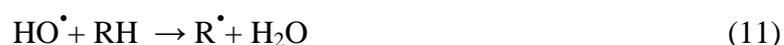
O processo Fenton clássico consiste na oxidação do composto orgânico pela combinação do Fe⁺² com o peróxido de hidrogênio para geração do radical hidroxila (Equação 7).



As equações a seguir mostram como o Fe^{2+} pode ser regenerado (Equações 8 a 10) (XU et al., 2015).



A seguir tem-se um mecanismo simplificado de oxidação do composto orgânico (RH) pelo radical hidroxila HO^\bullet (GÖDE et al., 2019).



Pode-se observar que na Equação 11 o radical hidroxila (HO^\bullet) retira o hidrogênio do composto orgânico, tendo como produto radicais orgânicos. Estes por sua vez, em uma reação de adição de oxigênio molecular produzem radicais peróxido (RO_2^\bullet) (Equação 12). Para que o dióxido de carbono e água sejam formados é necessário que estes intermediários, citados acima, participem da reação de degradação oxidativa. A Equação 13 ilustra outra reação que pode ocorrer com o radical HO^\bullet , onde um composto orgânico transfere um elétron para a espécie radicalar formando a hidroxila (RIOJA, 2009).

Existem dois tipos de processo Fenton utilizados na degradação de poluentes: i) homogêneo e ii) heterogêneo. O Fenton heterogêneo possui algumas vantagens quando comparado ao homogêneo como: taxa mais baixa e controlável de produção de lodo por conta de uma leve lixiviação do íon do metal do catalisador, a fonte de HO^\bullet no processo homogêneo refere-se aos íons ferrosos adicionadas à solução, enquanto que no processo heterogêneo, além da lixiviação do metal, os íons ferrosos e férricos superficiais contribuem na geração de radicais reativos que promovem a eficiência de degradação, por fim, o Fenton heterogêneo opera em uma faixa de pH mais ampla. Já as vantagens do Fenton homogêneo são: necessita de apenas sais ferrosos e peróxido de hidrogênio na reação, opera em condições ambiente e não tem limitação de transferência de massa (REGGIANE DE CARVALHO COSTA; GUERRA PACHECO NUNES; AMARAL FÉRIS, 2021).

Entretanto, o processo Fenton possui uma série de desvantagens devido a i) perda de oxidantes gerado pela eliminação de radicais de peróxido de hidrogênio e sua auto decomposição, por isso, o excesso de peróxido de hidrogênio e de Fe^{+2} diminui a quantidade de HO^\bullet em solução, ii) perda de íons ferro e formação de lodo sólido e iii) produção de grandes quantidades de ânions no efluente (REGGIANE DE CARVALHO COSTA; GUERRA PACHECO NUNES; AMARAL FÉRIS, 2021).

2.3.2 Processos Fenton-like e Fenton-type

Além dos processos Fenton clássico em sistema homogêneo e o Fenton em sistema heterogêneo, também são conhecidos outros dois processos heterogêneos que são “Fenton-like” e o “Fenton-type”.

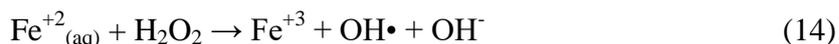
No processo “Fenton-like”, o Fe^{+2} é substituído por um catalisador sólido insolúvel, sua vantagem é operar em ampla faixa de pH e o catalisador pode ser recuperado e reutilizado (PLAKAS et al., 2019b). Um dos catalisadores mais utilizados neste processo são os catalisadores à base de ferro.

No processo “Fenton-type”, pouco descrito na literatura, ao invés de se utilizar os íons ferro e o peróxido de hidrogênio como oxidante padrão, utiliza por exemplo, cério trivalente (Ce^{3+}), cromo trivalente (Cr^{3+}), cromo tetravalente (Cr^{4+}), cobre monovalente (Cu^+) e o ácido hipocloroso (HOCl) (AL, 2019).

2.3.3 Processo Foto-Fenton

O processo Foto-Fenton heterogêneo tem se destacado como um processo de oxidação avançado no tratamento de águas residuais. Nesse POA, utiliza-se espécies sólidas de ferro sob irradiação ultravioleta, na presença de H_2O_2 . A vantagem da reação Foto-Fenton heterogênea é a utilização do ferro no estado sólido como catalisador, já que ele pode ser facilmente removido e recuperado ao final do sistema reacional, enquanto que, em processos homogêneos é necessária a remoção do precipitado $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Além disso, a luz solar pode ser utilizada para ativar o processo e torná-lo energeticamente eficiente (CHANGOTRA et al., 2018).

As Equações 14 e 15 representam o uso da radiação UV-vis na redução de íon Fe^{+3} em Fe^{+2} , criando uma sequência $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ no processo Foto-Fenton, e também leva à geração de OH^\bullet (AHILE et al., 2021):



Desta forma, como a amostra de solo apresenta ferro no estado sólido, ele foi utilizado como catalisador na reação Foto-Fenton e analisado o seu comportamento catalítico em diferentes condições reacionais, onde variou-se as concentrações de H_2O_2 e massa do catalisador.

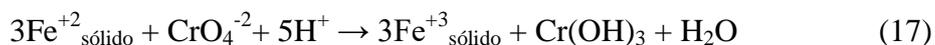
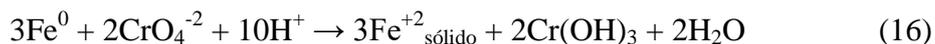
2.4 Reações Redox: Redução do Cromo

Durante décadas, a poluição ambiental causada pelo Cr^{+6} no solo recebeu muita atenção, pois descobriu-se que ele é um agente carcinogênico, usados frequentemente em processos industriais, incluindo a metalurgia, curtimento de peles de animais, revestimento e tintas (SILVA-CALPA et al., 2020) (DENG et al., 2020).

O cromo possui vários estados de oxidação, entretanto, somente o Cr^{+3} e o Cr^{+6} estão presentes no meio ambiente, sendo o cromo hexavalente a principal forma descartada pelas indústrias (YANG; ZHONG; LIU, 2017) (TOMASZEWSKI et al., 2017). O Cr^{+6} é uma das espécies mais nocivas, solúvel em água e mais ativa no meio ambiente. Pode acumular-se no corpo, causando danos ao fígado, rim, e outros órgãos. Além disso, o Cr^{+6} pode causar problemas ambientais, sendo tóxico para os organismos aquáticos mesmo em baixas concentrações (MOHAN; PITTMAN, 2006) (MYSTRIOTI et al., 2021).

Muitos estudos têm buscado desenvolver materiais funcionais, como fotocatalisadores, que pudessem reduzir o Cr^{+6} a Cr^{+3} , entretanto, a inviabilidade de custo e a restrição das condições reacionais foram questionadas. Solos que continham compostos ricos em elétrons como Fe^{+2} , S^{-2} ou matéria orgânica, apresentaram elevada capacidade de redução e limpeza de sítios contaminados de Cr^{+6} .

Outros métodos convencionais em meios aquosos que têm sido utilizado na remoção do cromo hexavalente são precipitação química, extração com solvente, permuta iônica, as tecnologias de membranas, adsorção, redução química (JIANG et al., 2013; WANG et al., 2013). Trabalhos da literatura utilizam ferro metálico ou até mesmo compósitos óxidos de ferro/ Fe^0 ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$, FeO/Fe) para redução do Cr^{+6} a Cr^{+3} (Equações 16 e 17) (MAGALHÃES, 2014) (MAGALHÃES, et. al, 2009) (DENG et al., 2020)



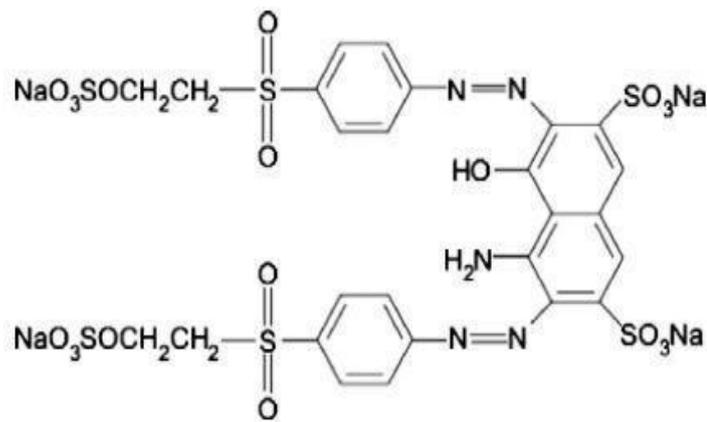
2.5 Corantes

Os corantes orgânicos são amplamente utilizados por diferentes indústrias, tais como: têxteis, curtumes, papel, alimentícia, agrícola e cosmético, entre outras (ZHANG et al., 2020). Os corantes possuem grupos cromóforos que são responsáveis pelas transições eletrônicas, resultando em absorção de luz no espectro do visível conferindo cor a um determinado material (SOUZA; CUNHA; SOUZA, 2015).

A presença de corantes na água pode alterar a sua aparência, pois mesmo em pequenas concentrações (1 mg.L^{-1}) eles podem levar a coloração visível da água e alteração de sua pureza. O impacto e toxicidade destes corantes no meio ambiente vem sendo estudados, entretanto, o conhecimento no que se refere às propriedades carcinogênicas, mutagênicas e bactericidas ainda são um problema devido à variedade de corantes que são produzidos. Isto porque, eles apresentam alta estabilidade sob a luz solar e resistência a ataques microbianos e a temperatura. Em estações de tratamento de águas residuais convencionais a grande maioria destes compostos não são biodegradáveis (ZHENG; ZHANG, 2018).

O corante utilizado nas reações Fenton deste trabalho foi o preto remazol B (reactive black B MM = 991,8 g/mol) (Figura 8). Este corante pertencente a classe reativo é utilizado em grande escala pelas indústrias têxteis devido a sua reatividade com as fibras e estabilidade da cor (OHASHI, 2012). As duas estruturas mais presentes nos grupos reativos são estruturas anelares heterocíclicas carbono-nitrogênio e vinil sulfônicos, $\text{SO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OSO}_3^-$ (H^+ ou Na^+). A presença dos íons H^+ ou Na^+ dependerá do pH da solução (OHASHI, 2012).

Figura 8 - Estrutura química do corante preto remazol B.



Fonte: Ohashi (2012).

As moléculas dos corantes reativos são definidas pelo seu sistema estrutural, sendo dividido pelo (OHASHI, 2012):

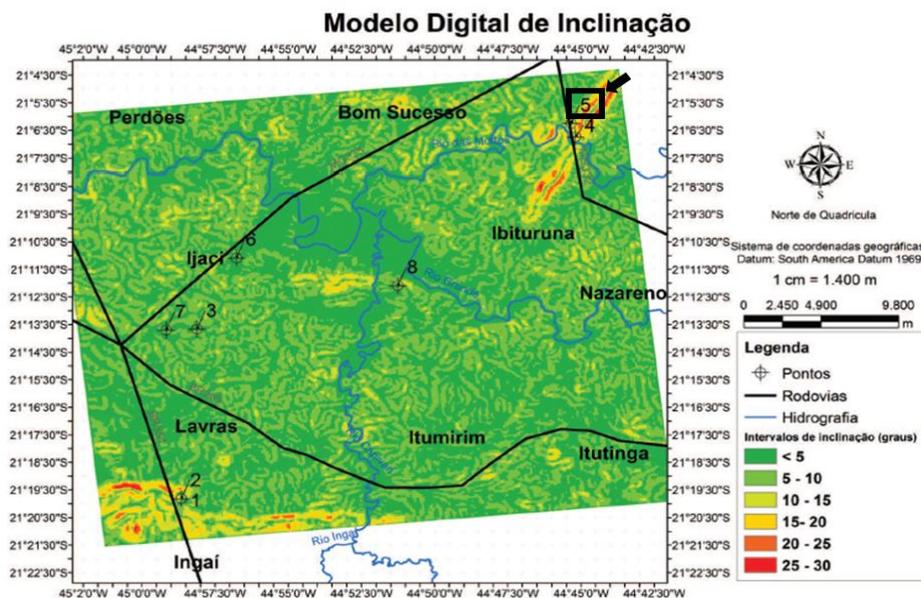
- Sistema cromofórico: parte responsável pela cor;
- Grupo sulfonato: responsável pela solubilidade e caráter aniônico;
- Grupo reativo: responsável pela ligação covalente com as fibras de celulose, por meio de reações de adição ou substituição nucleofílica.

3 METODOLOGIA

3.1 Amostra de solo rica em ferro

As amostras de solo utilizadas neste trabalho foram retiradas na região de Bom Sucesso, Minas Gerais, conforme apresentado na Figura 9 (ARAUJO; ZINN; LAL, 2017). A localização do ponto amostral possui as seguintes coordenadas: latitude :21°06'15", longitude: 44°45'20", altitude: 909 m e declive: 9° (Ponto 5 – Figura 9). Foram coletadas duas amostras em dois horizontes: A de 0 a 8 cm e B de 8 a 100 cm de profundidade. As amostras coletadas foram nomeadas de S-A e S-B, conforme o horizonte de coleta. As amostras foram secas ao ar e peneiradas em malha com abertura de 2 mm, obtendo-se a terra fina seca ao ar (ARAUJO et al., 2014).

Figura 9 - Modelo digital de inclinação da região de Bom Sucesso, evidenciando o declive e a localização do ponto amostral.



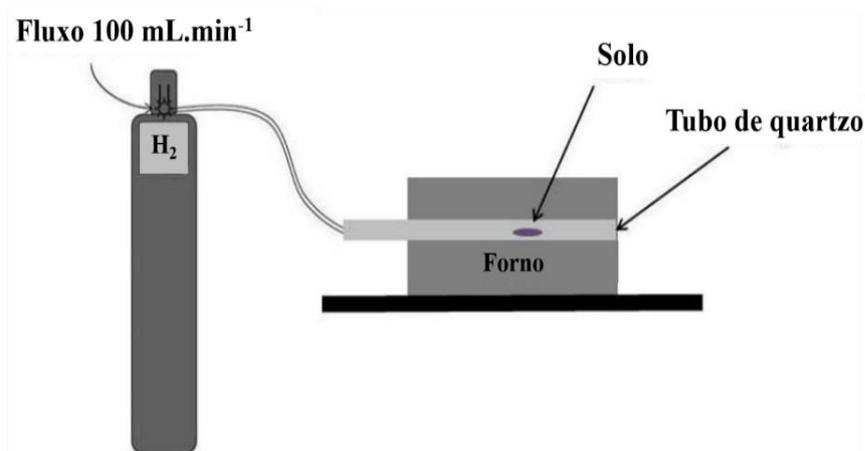
As amostras coletadas (S-A e S-B) foram submetidas à separação magnética. Neste processo foram feitas várias lavagens com água destilada, sendo o imã utilizado para separar a fração magnética da não magnética. A fração não magnética foi reservada em outro recipiente e a parte magnética submetida à outras lavagens. Esse processo se findava quando a parte não magnética estivesse a mais límpida possível, e, por último, realizou-se uma única lavagem com acetona. Por fim, as duas frações foram colocadas na mufla a 80 °C para a secagem.

As amostras foram nomeadas como fração magnética do solo A ou B (FMS-A e FMS-B) e fração não magnética do solo A ou B (FNMS-A e FNMS-B).

3.2 Tratamento térmico para a obtenção dos catalisadores

Os catalisadores foram obtidos pelo tratamento térmico da amostra de solo natural (ponto amostral 5, horizonte A (S-A)), que foi realizada em diferentes temperaturas (300, 400 e 500 °C – durante 1h) sob fluxo do gás H₂ (agente redutor, 100 mL.min⁻¹). A escolha de diferentes temperaturas é para observar quais as fases do óxido de ferro serão formadas em cada uma delas e garantir a presença de Fe⁺² para sua aplicação como catalisador em reações Fenton e Foto-Fenton. No tratamento térmico utilizou-se 2 g da amostra a qual foi inserida em um tubo de quartzo e aquecida nas temperaturas mencionadas. O experimento foi realizado utilizando um forno tubular com rampa de aquecimento igual à 10 °C.min⁻¹.

Figura 10 - Esquema do sistema utilizado para o tratamento térmico do solo.



Em seguida, as amostras foram retiradas do forno e mantidas em atmosfera redutora até resfriamento a temperatura ambiente. Os catalisadores obtidos foram nomeados de acordo com a temperatura do tratamento, da seguinte forma: S-A300, S-A400, S-A500.

Outro catalisador foi preparado na temperatura de 800 °C utilizando a redução carbotérmica, visto que nesta temperatura seria extremamente perigoso utilizar o gás H₂, com riscos de explosão. Desta forma, 2 g de carvão vegetal, previamente triturado com a ajuda de almofariz e pistilo, foram misturados com 1 g da amostra de solo. Em seguida a mistura foi colocada em tubo de quartzo e aquecida a 800 °C (10 °C.min⁻¹) por 1 hora sob fluxo de N₂ (20 °C.min⁻¹). Ao final, a amostra foi separada magneticamente, lavada com água e por último acetona, em seguida seca na estufa a 40 °C por 2h. Esta amostra foi chamada de S-A800.

3.3 Caracterização

As análises de Infravermelho foram conduzidas em um espectrômetro FTIR IRAFFINITY-1 da Shimadzu com 16 scans, resolução de 4 cm⁻¹ e com faixa espectral de 400 a 4.000 cm⁻¹ do Centro de Prospecção e Análises Químicas (CAPQ) da UFPA. A análise termogravimétrica (TG) foi realizada sob fluxo de ar a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, partindo da temperatura de aproximadamente 30 °C até 900 °C, utilizando um Equipamento Mettler Toledo TG/DSC1 da Shimadzu. Os materiais foram caracterizados quanto às suas propriedades estruturais, as quais foram avaliadas por difração de raios X (DRX) (Rigaku, Ultima IV, CuK igual a 1,540051 Å, velocidade de varredura igual a 4 min⁻¹ e empregando uma variação angular de 10 a 80 graus). A morfologia foi obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão de Elétrons (MEV) (Leo Evo 4XVP, Carl Zeiss SMT, 25 kV), as amostras foram fixadas em tiras de carbono e posteriormente banhadas a ouro.

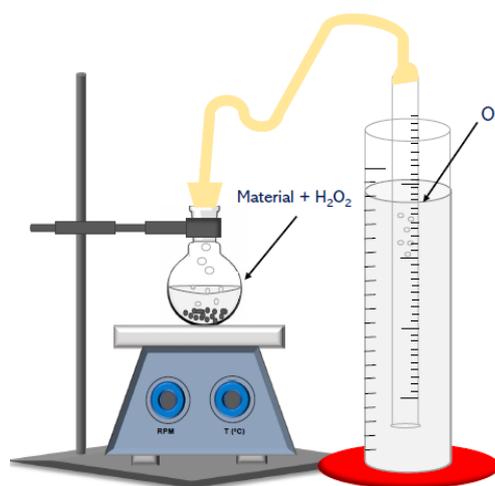
3.4 Testes catalíticos

3.4.1 Reação de decomposição de H₂O₂

Os testes de decomposição do peróxido de hidrogênio foram realizados em um sistema simples de laboratório observando a quantidade volumétrica de O₂ formado na reação (Equação 18). Em um sistema fechado (Figura 11), adicionou-se 2 mL de solução 30% de H₂O₂, 30 mg de catalisador (S-A, S-A300, S-A400 ou S-A800) e 5 mL de água destilada. O processo de decomposição foi mantido em temperatura ambiente e sob agitação magnética.



Figura 11 - Sistema utilizado no estudo da atividade dos catalisadores na decomposição de H₂O₂.



Fonte: Chagas (2019).

Também foi realizada a decomposição do peróxido de hidrogênio nas amostras de solo (S-A) e dos catalisadores sintetizados na presença de matéria orgânica. Para isso, utilizou-se 30 mg os solos (S-A, S-A300, S-A400, S-A500 ou S-A800), 5 mL do corante preto remazol na concentração de 50 mg.L⁻¹ e 2 mL solução 30% de H₂O₂ (DE PAULA, 2013).

3.4.2 Reações Fenton para oxidação do Preto Remazol

O corante preto remazol (PR) foi escolhido como molécula modelo nos testes de oxidação da matéria orgânica em meio aquoso. Entretanto, previamente, realizou-se o teste de adsorção, para isso, foi utilizado 25 mL da solução do corante PR (50 mg.L⁻¹) com 30 mg do

catalisador durante 4 h. Em seguida a reação Fenton foi iniciada com a adição de 0,1 mL de H₂O₂ 30% (concentração de 0,04 mol.L⁻¹ no meio reacional).

As medidas de absorvância foram realizadas em diferentes tempos de reação para a adsorção (0, 40, 90, 120, 220, 240 min) e para o Fenton (5, 10, 20, 30, 45, 60, 75, 90, 120 e 180 min). A cada instante de tempo, a reação foi interrompida e feita a separação do catalisador/solução com o auxílio de um ímã, em seguida foram retiradas alíquotas que passaram por centrifugação por 5 min para garantir total separação do catalisador/solução e, por último, foram realizadas as leituras de absorvância em um espectrofotômetro UV-visível (Shimadzu, UV-2600) no comprimento de onda $\lambda = 598$ nm (DE PAULA, 2013). Após leitura da absorvância, a solução de corante foi novamente misturada ao catalisador e a reação foi reiniciada.

3.4.3 Reações Foto-Fenton

Antes de iniciar as reações Foto-Fenton, 30 mg das amostras S-A, S-A300, S-A400 e S-A800 foram deixadas em contato com 20 mL da solução de PR (50 mg.L⁻¹) durante 30 minutos para adsorção.

Em seguida foram realizadas as reações Foto-Fenton, utilizando-se 20 mL de preto remazol (50 mg.L⁻¹) e 30 mg dos catalisadores S-A, S-A300, S-A400 e S-A800, submetidos a uma radiação ultravioleta (lâmpada de Hg de 15 W) e, para algumas reações, variou-se a concentração de H₂O₂ (1, 5, 10, 50, 100, 1510 mg.L⁻¹). Leituras foram realizadas em diferentes tempos (5, 10, 20, 30, 45, 60, 90 e 120 min). Para realizar as leituras da absorvância, o mesmo procedimento de separação dos materiais foi conduzido como descrito no item 3.4.2 (DE PAULA, 2013). Após a leitura da absorvância a solução do corante foi novamente misturada ao catalisador para continuar a reação.

Este mesmo procedimento foi realizado sem a presença dos catalisadores, com a finalidade de avaliar a Fotólise do corante com o agente oxidante (H₂O₂ em diferentes concentrações: 1, 5, 10, 50, 100 e 1510 mg.L⁻¹).

3.4.4 Reações para a redução do Cr⁺⁶

Para os testes de redução do Cr⁺⁶ em solução aquosa, utilizou-se 5 mL de solução de K₂Cr₂O₇, cuja concentração do Cr⁺⁶ foi de 50 mg.L⁻¹ misturados com 60 mg da amostra S-A800. Em diferentes intervalos de tempo a concentração de Cr⁺⁶ foi determinada por

espectroscopia de adsorção na região do visível, empregando 1,5-difenilcarbazida e leitura em 540 nm (APHA, 2012 com modificações). Esta metodologia consiste em adicionar 0,5 mL da amostra em 100 μL de H_2SO_4 10% e 100 μL da solução de difenilcarbazida, posteriormente o volume é completado para 5 mL com água destilada e realizadas as leituras no espectrofotômetro. Também foi realizada a dosagem de cromo total (Cr_{total}) da seguinte forma: 0,5 mL da amostra com 50 μL H_2SO_4 10% e 1 μL de permanganato (uma gota, a coloração rosa bem clara), foram mantidas em aquecimento à 105 °C por 5 min. Após o resfriamento da solução colocou-se 100 μL de solução de azida sódica e manteve-se a fervura mais um minuto. Logo em seguida adicionou-se 50 μL H_3PO_4 . Por fim adicionou-se 100 μL de H_2SO_4 10% e 100 μL da solução de difenilcarbazida e completou o volume de 5mL com água destilada. Realizou-se a leitura do espectrofotômetro à 540 nm. O Cr^{+3} foi calculado pela diferença entre $\text{Cr}_{\text{(total)}}$ e Cr^{+6} na solução.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Segundo ARAUJO et. al (2014), as caracterizações realizadas mostram que os solos possuem composições químicas semelhantes com as que foram feitas neste trabalho, encontrando-se fósforo, potássio, cálcio, magnésio, alumínio e também monóxido de carbono, em diferentes concentrações.

De acordo com a caracterização por difração de raios-X (Tabela 2), nota-se que o Plintossolo/Serpentinito é formado majoritariamente por óxido de ferro, sendo o horizonte A e B formados respectivamente de 72 e 71% em massa de Fe_2O_3 . Além disso, é um solo com alta suscetibilidade magnética, 2747 e 1916 $\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$, para os respectivos horizontes A e B (ARAUJO et al., 2014). Ambas características são importantes na sua aplicação em reações Fenton e Foto-Fenton. Nota-se também grande semelhança na composição desses solos, em que os teores de Al_2O_3 e SiO_2 são iguais.

Tabela 2 - Suscetibilidade magnética e principais fases presentes nas amostras de plintossolo sobre serpentinito coletadas nos horizontes A e B.

Amostra	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	MgO	Suscetibilidade
						magnética ($\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$)
% em massa						

S-A	21	13	72	-	2,5	2747
S-B	21	13	71	1	2	1917

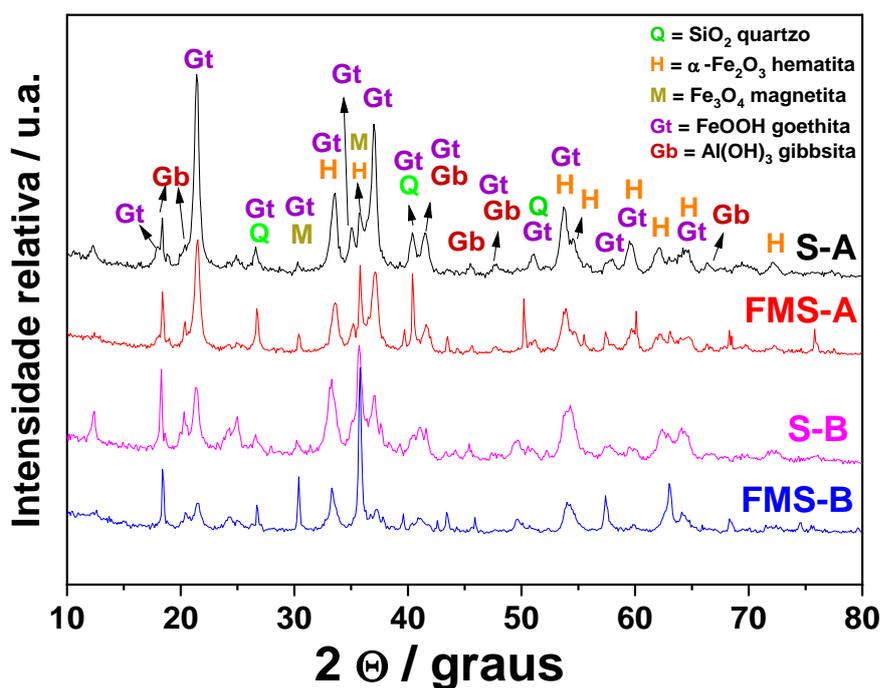
Fonte: Araujo et al. (2014).

4.1. Caracterização

4.1.1 Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 12 apresenta os difratogramas obtidos para as amostras de solo A e B e de suas frações magnéticas.

Figura 12 - Difratograma de Raio-X das amostras de solo A e B e de suas frações magnéticas.

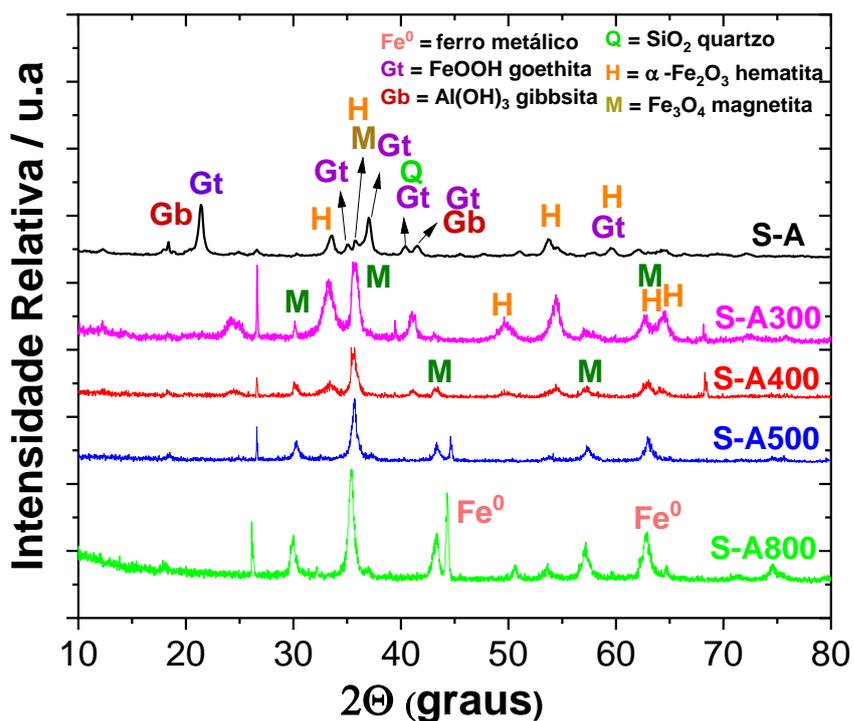


A partir dos difratogramas obtidos para as amostras de solo e suas frações magnéticas, observa-se que elas são muito semelhantes e possuem as mesmas fases, ou seja, gibbsita (JCPDS, 1-264), goethita (JCPDS, 2-272), hematita (JCPDS, 1-1053), magnetita (JCPDS, 1-1111) e quartzo (JCPDS, 2-458). Com exceção do quartzo, as demais fases também foram identificadas no trabalho de ARAUJO, et al. (2014). Ao comparar os difratogramas das amostras de solo com as frações magnéticas, nota-se que a intensidade dos principais sinais da

fase goethita (21,3; 33,3 e 36,9°) diminuem, enquanto que os sinais da magnetita aumentam (30,1 e 35,5°). Esses resultados mostram que após os processos de lavagem e separação magnética, os teores de magnetita nas amostras aumentaram. Entretanto, apenas este processo de separação não é eficiente para obter uma única fase (magnetita), uma vez que fases não magnéticas, tais como hematita, goethita, gibbsita e quartzo permanecem na amostra. Desta forma, a partir da análise acima de que não houve muitas diferenças entre as amostras e suas frações magnéticas, decidiu-se não realizar a separação magnética. Entre as amostras S-A e S-B, a primeira foi selecionada para preparar os catalisadores, uma vez que possui maior susceptibilidade magnética.

Posteriormente foram realizados tratamentos térmicos em diferentes temperaturas (300, 400, 500 e 800 °C) e também foram conduzidas as caracterizações por difração de raios-X das amostras (Figura 13).

Figura 13 – Difratoograma de Raio-X da amostra solo e dos solos tratados termicamente.



Nota-se na Figura 13, que os sinais referentes à goethita (22° e 37°) desaparecem em todas as amostras após o tratamento térmico devido a transformação para a fase hematita (α - Fe_2O_3), conforme Equação 19.



No difratograma da amostra S-A300 o aumento da intensidade dos sinais da hematita e magnetita, relacionados com a decomposição da goethita e redução da hematita pelo hidrogênio (Equação 20).



Após tratamento térmico acima de 300°C, os sinais referentes à hematita diminuem de intensidade até desaparecer nos difratogramas das amostras S-A500 e S-A800, enquanto que os sinais da fase magnetita aumentam de intensidade. Esses resultados mostram que a formação da magnetita aumenta com a temperatura do tratamento térmico. Nos difratogramas das amostras S-A500 e S-A800, nota-se o aparecimento do sinal em 44,6° e 65,1° o que confirma a formação do ferro metálico (Equação 21), que está mais intenso na amostra tratada a 800 °C. A formação do ferro metálico ocorreu por meio de duas reações distintas, conforme agente redutor utilizado nas reações, sendo S-A500 conforme a Equação 21 e S-A800, Equação 22.



A partir dos padrões de DRX e considerando as reflexões mais intensas conforme as fases identificadas, o tamanho de cristalito (D) dos materiais foi calculado a partir da equação de Scherrer, dada por:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Em que K é o fator de forma, em geral, considerado 0,89; λ é o comprimento de onda utilizado na análise; β é a largura à meia altura do pico mais intenso e θ é o ângulo de difração. Os valores calculados indicam a presença de partículas nanométricas (Tabela X).

Tabela 3 - Valores de tamanho médio de cristalito calculados a partir da Equação de Scherrer.

Material	2 θ	D (nm)
SA	21,40°	14,38
S-A300	35,73°	10,44

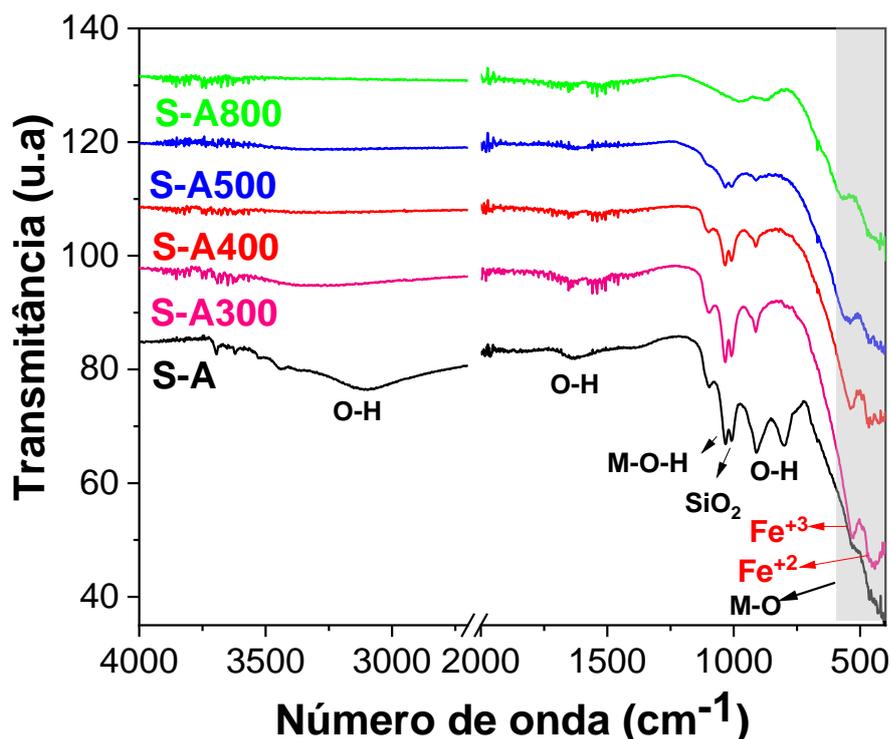
S-A400	35,63°	12,94
S-A500	35,66°	12,35
S-A800	35,39°/44,32°	13,43/34,16

O material S-A apresentou um tamanho de partícula de 14,38 nm, calculado pelo sinal mais intenso ($2\theta = 21,40^\circ$) identificado como a presença de fase goethita. Nota-se que após o tratamento térmico nas diferentes temperaturas o sinal mais intenso nestes materiais passa a ser o ângulo em aproximadamente $35,6^\circ$ sendo característico da fase magnetita. Desta forma é possível perceber uma ligeira redução no tamanho de partículas nos materiais tratados termicamente, principalmente o material S-A300 que apresentou o menor tamanho de cristalito (10,44 nm). Para o material S-A800, além do sinal da magnetita, o tamanho do cristalito também foi calculado para a reflexão intensa em $2\theta = 44,32^\circ$ referente a presença de ferro metálico. Nesta reflexão o tamanho do cristalito obtido foi bem maior (34,16 nm) que para fase magnetita (13,43 nm), provavelmente na temperatura de 800 °C as partículas podem começar a fundir, aumentando a cristalinidade deste material.

4.1.2 Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (IV)

A Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho foi utilizada como uma técnica de análise qualitativa visando a identificação de grupos funcionais presentes nos materiais sintetizados. Os espectros obtidos para as amostras de óxidos de ferro estão apresentados na Figura 14.

Figura 14 - Espectros no infravermelho obtidos para os solos S-A, S-A300, S-A500 e S-A800.



No espectro da amostra S-A a banda larga em torno de 3118 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações de O-H referente as fases de ferro como goethita (fórmula geral FeOOH). Nesta região também pode ser condizente as vibrações de O-H de moléculas de água adsorvida na superfície. As vibrações assimétricas do grupo O-H aparecem em regiões de menores frequência, próximas a 1635 cm^{-1} . A banda evidente em torno de 1000 cm^{-1} e que está presente em todos os materiais é referente ao grupo siloxano (Si-O-Si), o que caracteriza a presença do óxido de silício (SiO_2), conforme também identificado nos resultados de DRX (GIUSTO, 2015). As bandas em 1028 cm^{-1} e 1011 cm^{-1} , pode-se inferir que sejam características estiramento de O-H de grupos hidroxilas ligadas à óxidos metálicos (M-OH, M = Fe ou outro metal como Al). Já em relação as bandas conjugadas em 905 e 805 cm^{-1} podem estar relacionadas a deformação angular de O-H dentro e fora do plano características da fase goethita. Na literatura a distância entre essas bandas conjugadas é aproximadamente de 100 cm^{-1} , desta forma estes resultados corroboram com o difratograma de raio-X. Na região de menor frequência a banda em 461 cm^{-1} é referida a vibrações de Metal-O, como Fe-O (SCHWERTMANN, U.; CORNELL, 2003).

Em relação aos tratamentos térmicos realizados (300, 400, 500 e $800\text{ }^\circ\text{C}$) percebe-se que à medida que aumentou a temperatura de redução das amostras, as bandas foram reduzindo a intensidade, e aquelas referentes as vibrações O-H estruturais da fase goethita,

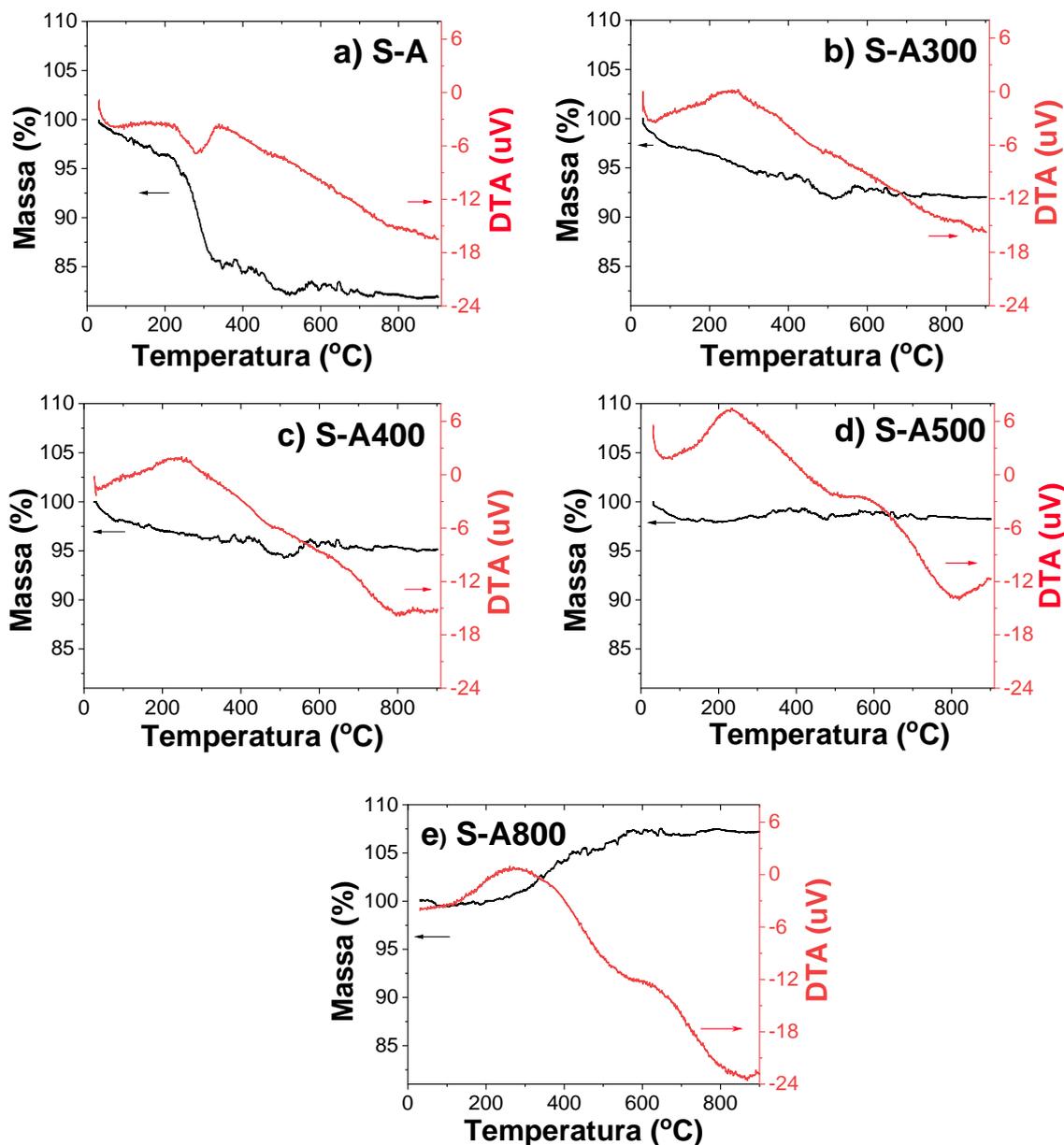
desaparecem. Nota-se que para os materiais S-A300 e S-A400 que na região de menor frequência aparecem duas bandas em 530 cm^{-1} e 450 cm^{-1} pode ser atribuídas as vibrações de Fe-O, sendo provavelmente distintas pelos diferentes estados de oxidação Fe^{3+} e Fe^{2+} da fase magnetita. Estes resultados também estão coerentes com os resultados obtidos pela análise de raios-X.

4.1.3 Análise Termogravimétrica (TG)

A termogravimetria foi utilizada para verificar a variação de massa sofrida pelas amostras em função da temperatura. A análise térmica diferencial (DTA) foi utilizada para identificar fenômenos químicos ou físicos que ocasionassem variação de entalpia (MARTINS MONTEIRO LIMA et al., 2020). A Figura 15 apresenta as curvas TG e DTA obtidas para as amostras estudadas.

Na Figura 15a, nota-se quatro eventos de perda de massa da amostra de solo. A primeira perda que ocorre até aproximadamente $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ é devida a desidratação. O segundo evento, que ocorre entre 200 e $330\text{ }^{\circ}\text{C}$, certamente é dexidroxilação da goethita formando hematita. Neste evento houve uma perda de massa de $11,03\%$, valor próximo ao teórico ($10,1\%$). Esta perda de massa é acompanhada por um sinal endotérmico centrado em $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ observado na DTA. Os outros dois eventos podem estar relacionados com outras etapas de dexidroxilação ou oxidação do carbono presente na amostra, conforme determinado por ARAUJO et al., (2014) – $3,5\%$ m/m. Magalhães (2008), obteve resultado de análise térmica para amostra de FeOOH muito semelhante ao obtido para a amostra S-A.

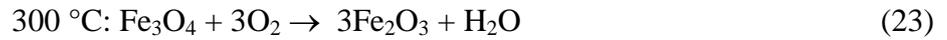
Figura 15 - Curvas TG e DTA obtidas para amostras de solo em atmosfera de ar.



As demais amostras também apresentaram pequena perda de massa até aproximadamente 100 °C, devido a desidratação. As amostras S-A300 e S-A400 também apresentaram perda de massa entre 420 e 550 °C, que pode estar relacionada com a oxidação do carbono presente na amostra. A lenta perda de massa observada ao longo da curva TG dessas amostras pode estar relacionada com a dioxidação de grupos OH presentes na superfície dos óxidos presentes na amostra. Os resultados de DTA apresentaram evento exotérmico centrado em aproximadamente 250 °C, que certamente é pertinente à oxidação da magnetita formando hematita (Equação 23).

Os resultados obtidos por DTA para as amostras S-A500 e S-A800, apresentaram evento exotérmico em aproximadamente 600 °C, além do sinal em 300 °C. Estes eventos

podem ser relativos à oxidação das fases FeO e Fe₃O₄ para Fe₂O₃, conforme as seguintes equações:

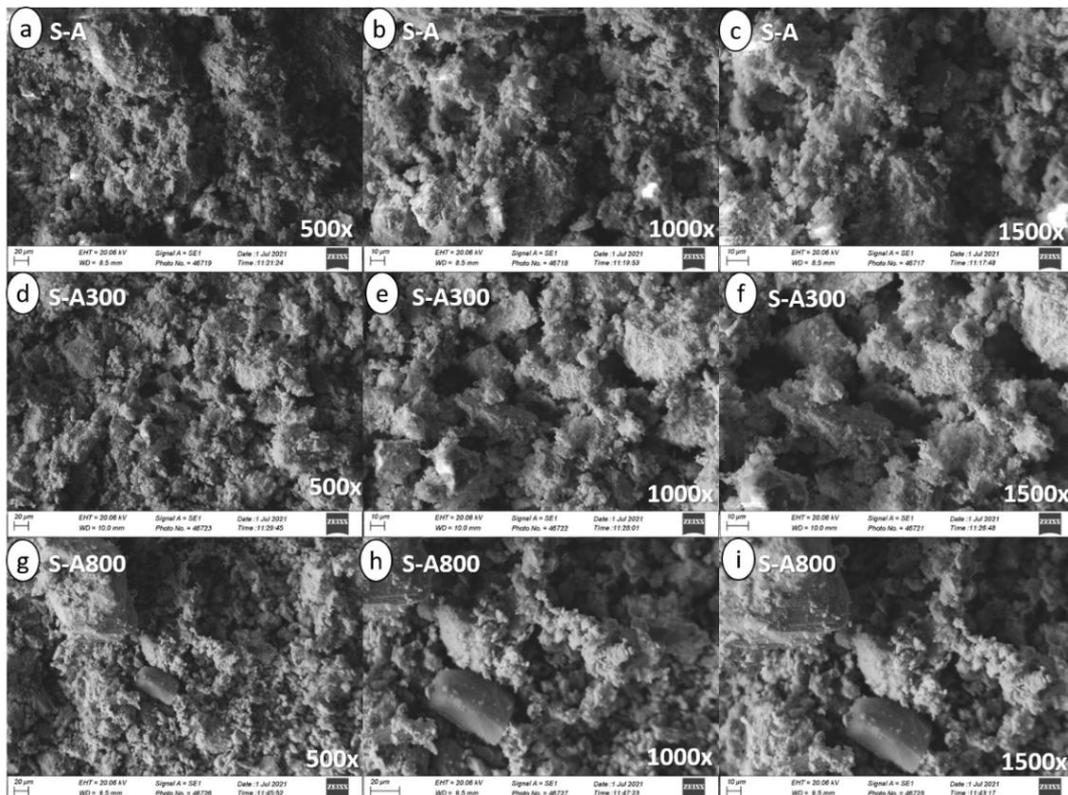


Na curva TG da amostra S-A800, que possui maior teor de ferro metálico e magnetita, apresenta ganhos de massa entre 200 e 480 °C e 480 °C até o final da análise. Esses ganhos de massa confirmam a oxidação das fases magnetita e ferro metálico, respectivamente. Conforme Magalhães (2018), resultados semelhantes também foram obtidos.

4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A morfologia do solo e dos materiais obtidos após a redução térmica a 300 e 800 °C foram analisadas pelo MEV, e a composição dos materiais por EDS. As imagens obtidas por MEV são apresentadas na Figura 16.

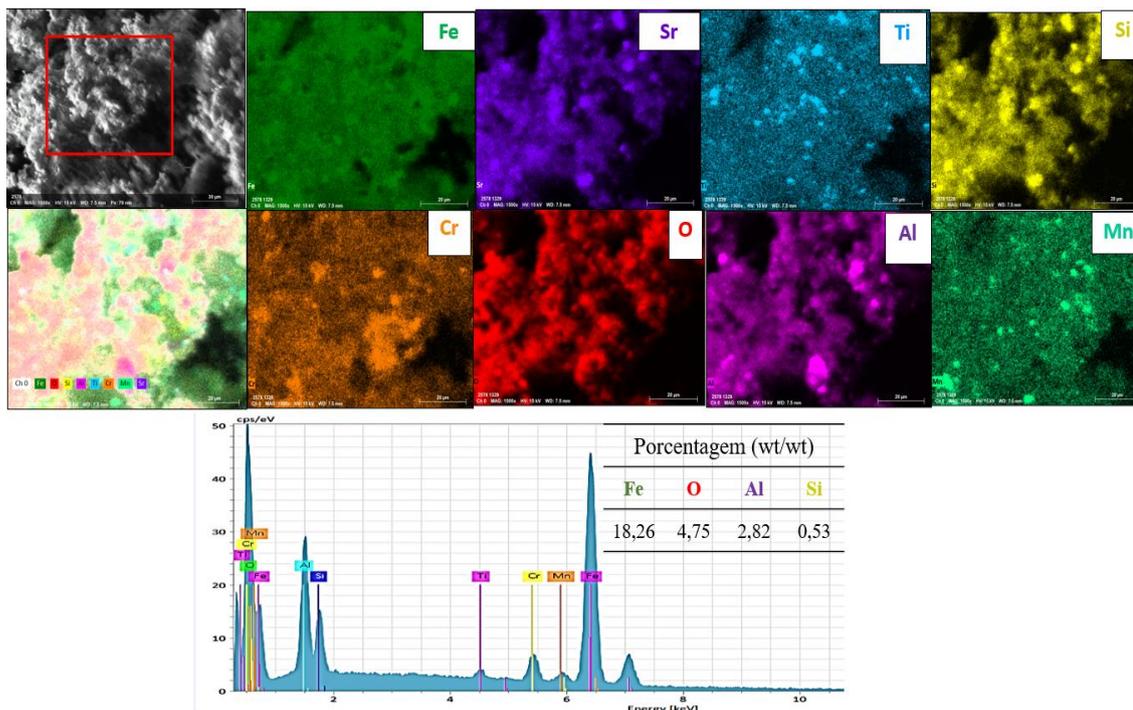
Figura 16 – Imagens obtidas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) das amostras de solo sem tratamento térmico (S-A) e tratadas à 300°C (S-A300) e 800°C (S-A800).



Observa-se que a morfologia presente nas imagens de ‘a-c’ do solo e d-f do S-A300 são muito semelhantes. Os materiais apresentam superfície irregular e com formação de aglomerados. No material S-A300 estas rugosidades são ainda mais acentuadas, com tamanhos maiores. As imagens de ‘g-i’ referente ao S-A800, mostra uma superfície irregular, na qual se formaram aglomerados quase esféricos com distribuição granulométrica homogênea. A formação do aglomerado pode estar relacionada às propriedades magnéticas do ferro, que estão associadas às interações magnéticas dipolo-dipolo típicas das fases do óxido de espinélio (MARTINS MONTEIRO LIMA et al., 2020).

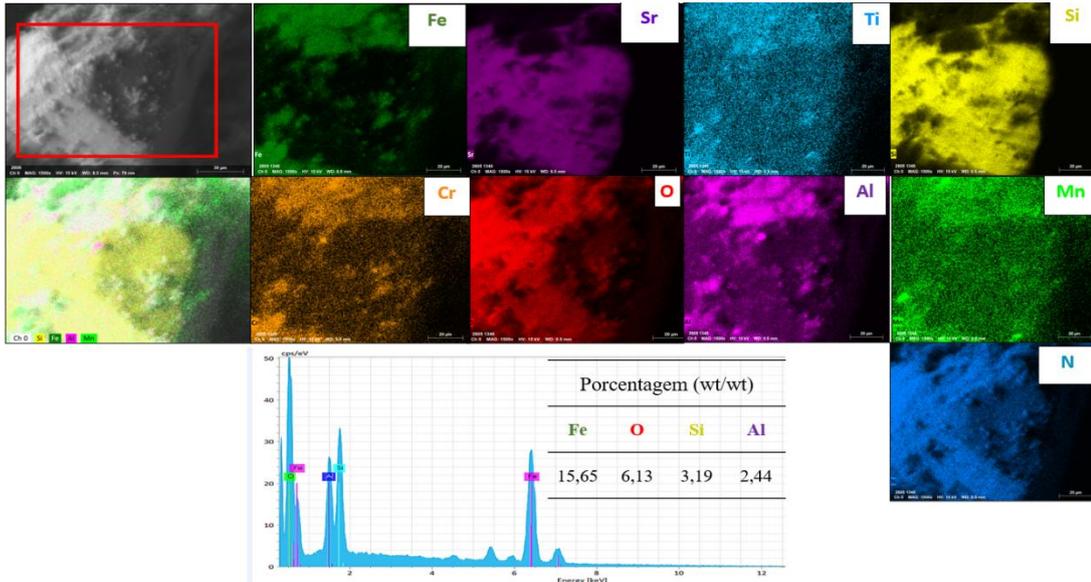
Em seguida, realizou-se a caracterização de algumas amostras pela Espectroscopia de Energia Dispersiva de maneira a observar e determinar a composição elementar delas, representado nas Figuras 17-19.

Figura 17 – Imagem obtida do solo (S-A) pela Espectroscopia de Energia Dispersiva.



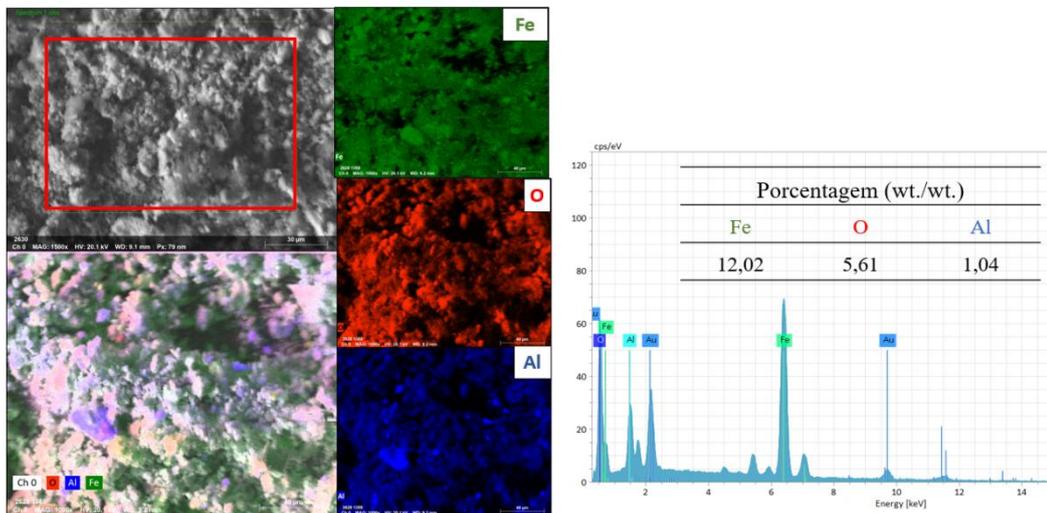
A amostra de solo sem tratamento térmico apresentou uma variedade de elementos químicos em sua composição, embora ao quantificá-los, os elementos em maior quantidade foram ferro (Fe), oxigênio (O), alumínio (Al) e silício (Si), os demais encontram-se em quantidades não significativas.

Figura 18 – Imagem obtida do S-A300 pela Espectroscopia de Energia Dispersiva.



A amostra S-A300 mostrou-se muito parecida morfológicamente à amostra de solo, ou seja, identificou-se os mesmos elementos químicos, sendo Fe, O, Si e Al, encontrados em maior quantidade. Diferenciando-se por apresentar menor porcentagem de Fe em sua estrutura.

Figura 19 – Imagem obtida do S-A800 pela Espectroscopia de Energia Dispersiva.



Em relação a amostra de solo S-A800, a composição elementar majoritária obtida foi de Fe, O e Al, não apresentando quantidade significativa de Si, bem como, porcentagem ainda menor de Fe.

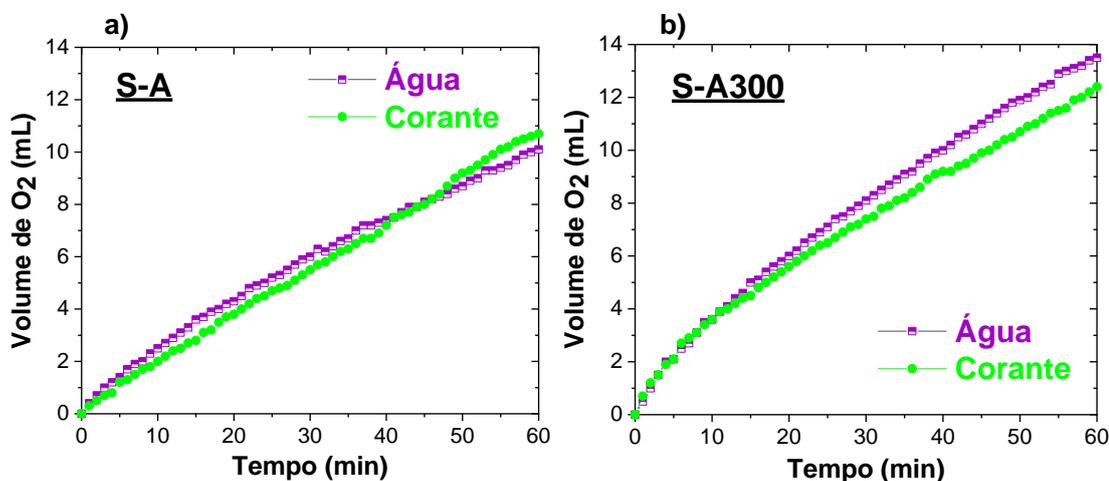
4.2 Testes Catalíticos

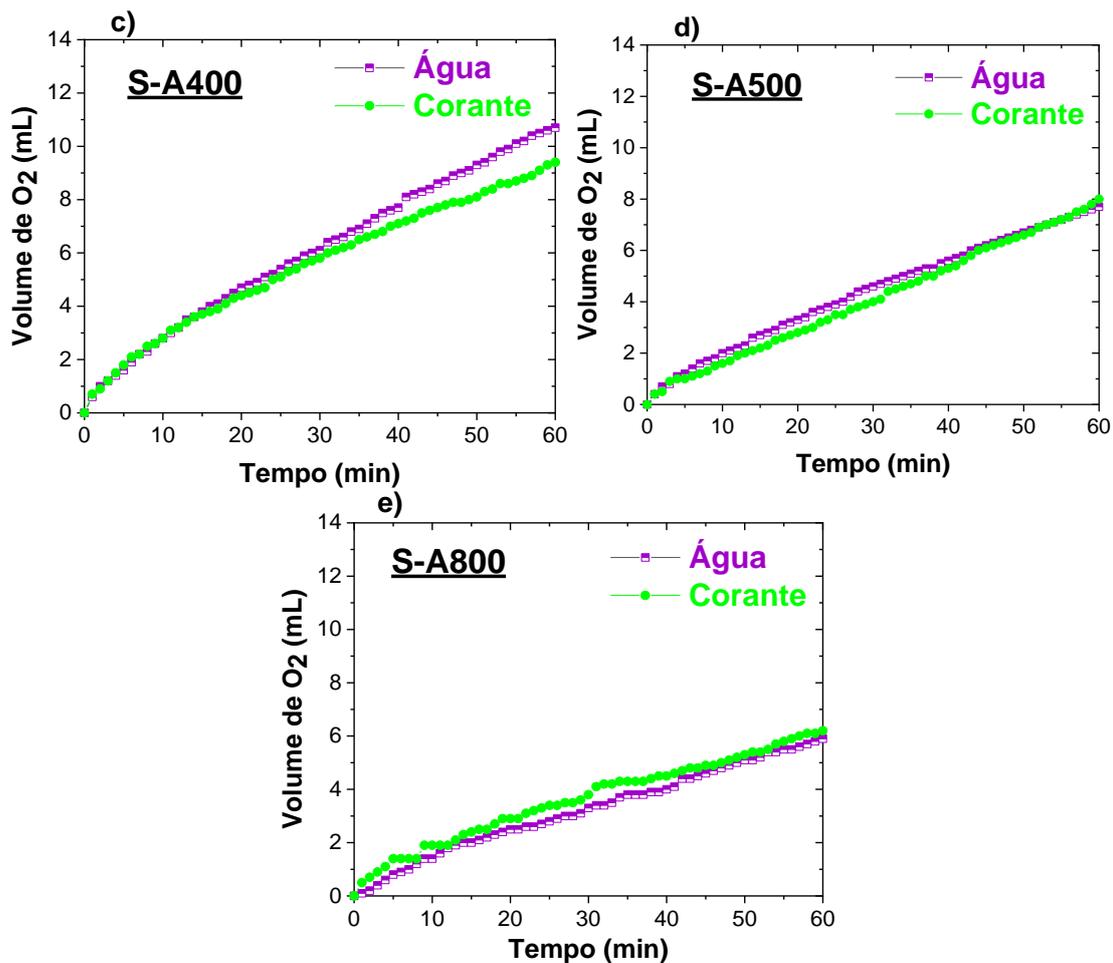
4.2.1 Decomposição do peróxido de hidrogênio

A decomposição do peróxido de hidrogênio é estudada devido a sua aplicabilidade no tratamento de poluentes orgânicos em meio aquoso. Sendo assim, o desempenho catalítico dos materiais foi avaliado inicialmente a partir de testes da decomposição de peróxido de hidrogênio em meio aquoso e em meio orgânico com o corante preto remazol (PR). A cinética da decomposição do H_2O_2 depende da estrutura e das propriedades superficiais do catalisador heterogêneo, isto porque, esses fatores são determinantes na decomposição eficiente em um tempo viável uma vez que a taxa de decomposição do H_2O_2 é, em geral, associada com a alta eficiência de degradação do composto modelo (HERMANEK et al., 2007).

Os resultados estão representados na Figura 20 (a-e) conforme o volume de formação do $\text{O}_2(\text{g})$.

Figura 20 - Reações de decomposição do H_2O_2 em meio aquoso e em meio do corante preto remazol (50 mg.L^{-1}) na presença dos catalisadores: a) S-A, b) S-A300, c) S-A400, d) S-A500 e e) S-A800.

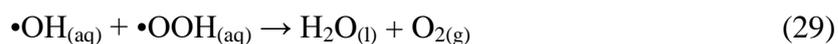
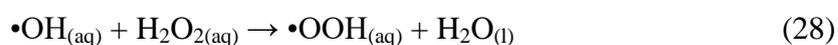
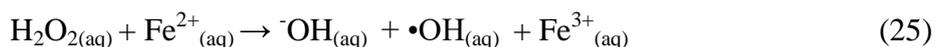




Analisando o volume de O₂ liberado em meio aquoso, nota-se um melhor desempenho do material S-A300, evoluindo 13,4 mL, enquanto os materiais S-A400 e S-A evoluíram 10,6 mL e 10 mL de O₂, respectivamente. Já em relação aos materiais S-A500 e S-A800 a evolução de O₂ foi menor que a amostra de solo sem tratamento (7,7 e 6,0 mL respectivamente). Estes resultados podem estar intimamente relacionados às fases do óxido de ferro que compõem cada um dos materiais. Assim, os materiais S-A, S-A300 e S-A400 apresentaram maior potencial catalítico, devido a presença do Fe⁺² da fase magnetita. Com o aumento da temperatura do tratamento térmico para 500 e 800°C, ocasionou a formação de ferro metálico e, provavelmente, a redução da fase magnetita, ocasionando uma redução da atividade catalítica deste material nos testes de decomposição de peróxido. Observando a evolução de O₂ em meio aquoso e orgânico, para os materiais, nota-se que o meio orgânico não afeta a reação, portanto o volume de O₂ é praticamente o mesmo.

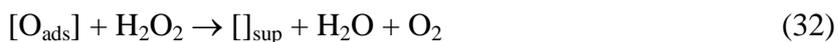
Existem dois mecanismos que envolve a reação de decomposição do H₂O₂ podendo ser via radical ou via vacância, sendo diferenciados pela atuação do catalisador ao monitorar a evolução de oxigênio gasoso em meio aquoso e orgânico. Esta prática relaciona-se a elevada

afinidade dos compostos orgânicos pelos radicais. No mecanismo via radical espera-se que em meio orgânico ocorra uma diminuição na taxa de formação de O₂ quando comparado ao meio aquoso devido o consumo dos radicais gerados *in situ* pelo composto orgânico (preto remazol) no meio. Esse mecanismo é também conhecido como mecanismo de Haber-Weiss, onde está fundamentado na geração de radical hidroxila, cujo potencial de redução é elevado (2.8 eV) e sua sequência de reações estão apresentadas abaixo (CAETANO et al., 2020).



O composto orgânico age nas etapas em que há formação de radicais por meio da redução dessas espécies (Equação 30), impedindo que a sequência de reações até a formação de O₂ se complete (Equações 28 e 29) (CAETANO et al., 2020). Desta forma, o volume de oxigênio produzido é menor na reação que possui composto orgânico.

Comparando a decomposição de H₂O₂ em meio orgânico e aquoso na Figura 20 (a-e), torna-se possível determinar o mecanismo reacional como sendo um provável mecanismo de vacância, isso porque, houve pouca diferença entre meios reacionais. Neste mecanismo, o H₂O₂ é convertido a H₂O e O₂ e não ocorre a produção de radicais HO• como intermediários. As equações que descrevem esse mecanismo são (CAETANO et al., 2020):



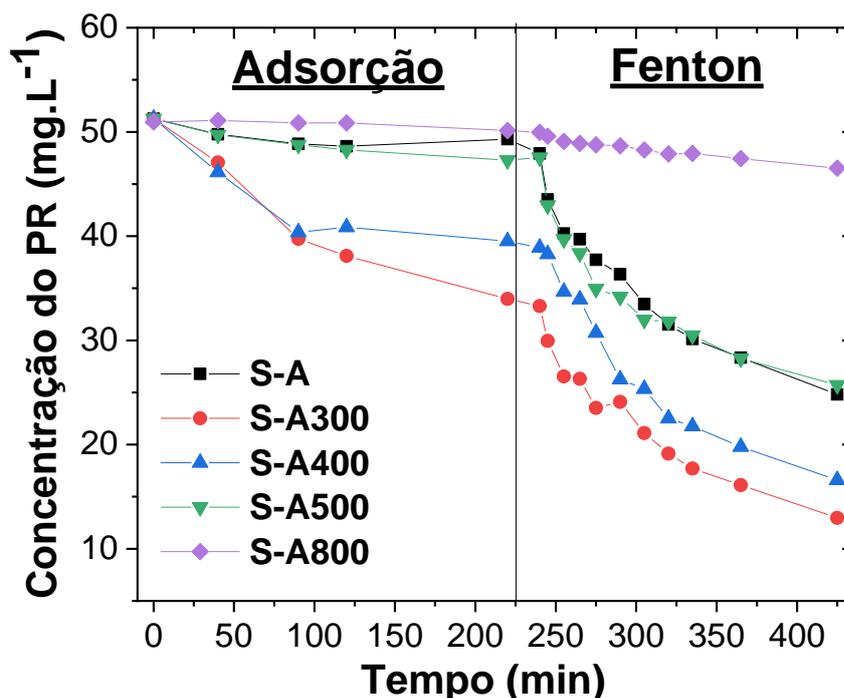
Inicialmente, o peróxido de hidrogênio é adsorvido sobre as vacâncias de oxigênio [] na superfície do material e em reações de transferência de elétrons, o H₂O₂ é reduzido a H₂O e posteriormente, seguido da dessorção de O₂. Nas Equações 31 e 32, []_{sup} refere-se a vacância

na superfície de um óxido metálico. Entretanto, os materiais com óxidos de ferro, em especial os que contém Fe^{+2} na estrutura, em meio oxidante, como o H_2O_2 , o mecanismo radicalar pode acompanhar o processo de formação de espécies reativas de oxigênio (CAETANO et al., 2020).

4.2.2 Reação Fenton Heterogêneo para descoloração do Preto Remazol

As reações do tipo Fenton heterogêneo foram realizadas utilizando o corante preto remazol como molécula modelo e a cinética de oxidação foi acompanhada pela descoloração da solução. A Figura 21 apresenta os dados de adsorção e reações de degradação do PR em função do tempo.

Figura 21 - Adsorção e reações Fenton heterogêneo para degradação do corante preto remazol das amostras de solo.

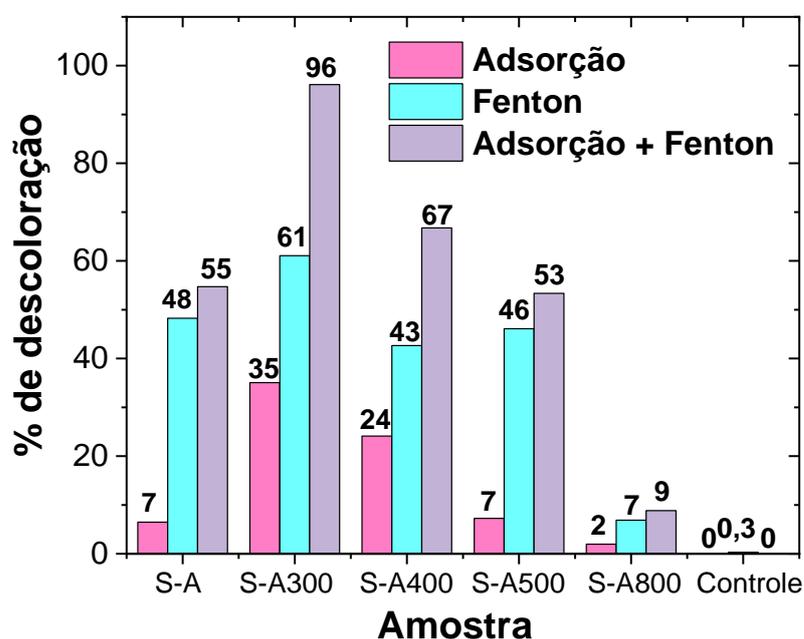


Na adsorção das amostras, observa-se que para S-A, S-A500 e S-A800, ou seja, o solo original e aqueles tratados em temperaturas mais elevadas, tiveram baixa eficiência para adsorver o corante PR. Tal fato pode ter ocorrido por conta da diminuição da área de superfície específica devido à maior temperatura do tratamento térmico (DE LEÓN; SERGIO; BUSSI, 2013). Por outro lado, os materiais S-A300 e S-A400, a adsorção do corante foi maior, removendo cerca de 35 e 24% da coloração da solução, respectivamente. Esta melhor eficiência pode estar relacionada com a mudança de fase os óxidos presentes no solo, após

tratamento térmico realizado à 300 e 400 °C. Além do menor tamanho do cristalito obtido para o material S-A300.

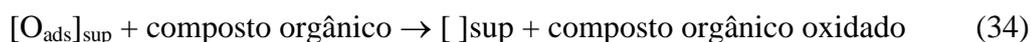
Em relação às reações Fenton, nota-se que com exceção da amostra S-A800, as demais apresentaram potencial catalítico para degradar o corante preto remazol. Nota-se na Figura 21, que nos primeiros minutos de reação Fenton, ocorre maior redução da concentração do corante, o que sugere uma cinética de pseudo-primeira ordem em relação à concentração do corante. Como a eficiência dos materiais para adsorção do corante foi distinta, as concentrações do PR no início das reações Fenton foram diferentes para cada catalisador, o que dificulta fazer comparações sobre a eficiência desses materiais no processo Fenton. Para facilitar estas comparações, foi construído o gráfico de barras (Figura 22) que apresenta a porcentagem de descoloração do corante PR pela adsorção, reação Fenton e total (adsorção e Fenton) no final das reações (425 min).

Figura 22 – Porcentagens de descoloração das soluções de PR por adsorção, reação Fenton, total utilizando as amostras de solo S-A, S-A300, S-A400, S-A500 e S-A800.



Esses resultados mostram claramente que a amostra de solo S-A, sem nenhum tratamento apresenta atividade para descolorir cerca de 48% do PR em 200 minutos de reação (425 minutos no gráfico da Figura 21). Este resultado está muito semelhante a aqueles obtidos pelas amostras S-A400 e S-A500, que removeram 43 e 46% do corante, respectivamente. Por outro lado, a amostra S-A300 apresentou melhor eficiência (61%) e em contrapartida o S-A800 um menor desempenho catalítico. Esse baixo potencial catalítico do catalisador S-A800

certamente está relacionado com a presença de ferro metálico na amostra, o que não é desejável em reações Fenton. A atividade catalítica apresentada pelas amostras S-A, S-A300, S-A400 e S-A500, provavelmente pode ser atribuída ao mecanismo de vacância e pouco associada com o processo Fenton heterogêneo, conforme resultados obtidos nas reações de decomposição do peróxido de hidrogênio. A equação que representa a oxidação da matéria orgânica pelo mecanismo de vacância pode ser observada na equação 34, onde o oxigênio adsorvido pela vacância oxida o corante PR.



A melhor atividade catalítica da S-A300 pode estar relacionada com a formação da fase Fe_3O_4 , conforme observado nos resultados de DRX, e nesta amostra a reação Fenton pode estar contribuindo para o melhor desempenho observado. Neste material pode ser que ocorra um mecanismo de degradação via vacância e Haber-Weiss combinados. As vacâncias de oxigênio podem ser rapidamente formadas e eliminadas, proporcionando grande capacidade de armazenamento de oxigênio. Os defeitos na superfície do catalisador também auxiliam na potencialização dos ciclos redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ para aumentar a atividade das reações catalíticas (LIMA et al., 2020).

Em relação à eficiência das amostras estudadas para descolorir as soluções do PR pela adsorção e reação, a ordem foi: S-A300 > S-A400 > S-A500 ~ S-A > S-A800, sendo que a melhor apresentou eficiência de 96%, valor superior ao solo sem tratamento.

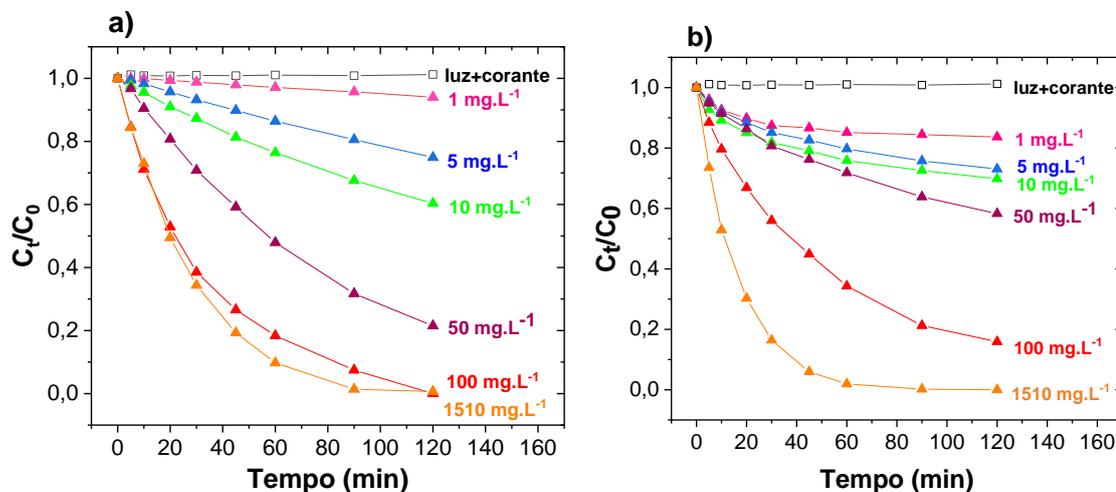
4.2.3 Reação Foto-Fenton e Fotólise do H_2O_2

Com o objetivo de avaliar o potencial catalítico dos catalisadores em reações na presença de radiação (processo Foto-Fenton), foi realizado testes com luz UV (lâmpada de Hg de baixa pressão). Como o peróxido de hidrogênio ao ser irradiado com luz UV sofre quebra homolítica entre a ligação O-O, formando dois radicais hidroxilas (Equação 35), também foi necessário realizar testes de descoloração do PR por meio da reação de Fotólise do H_2O_2 .



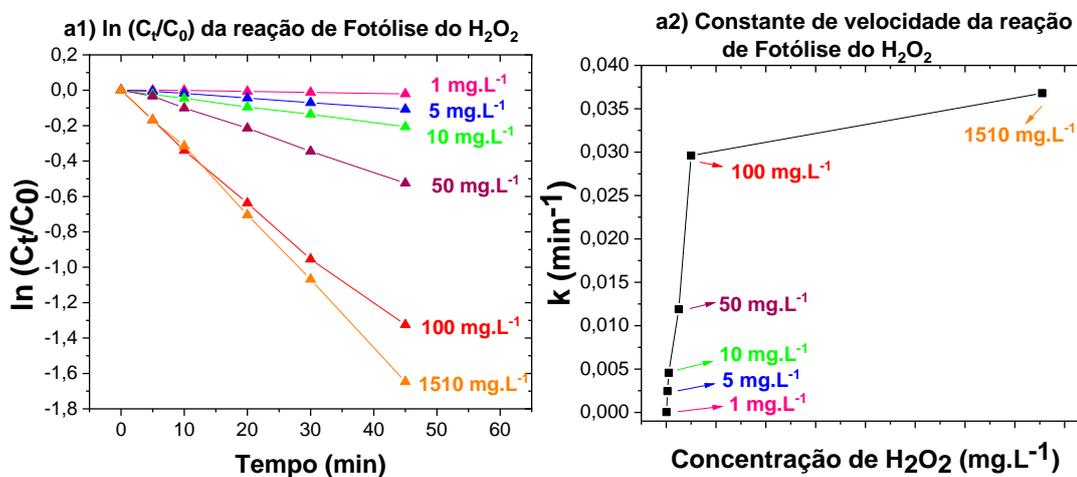
A Figura 23, mostra os resultados obtidos das reações de Fotólise do H_2O_2 (a) e Foto-Fenton (b) na presença das amostras estudadas com diferentes concentrações do peróxido de hidrogênio.

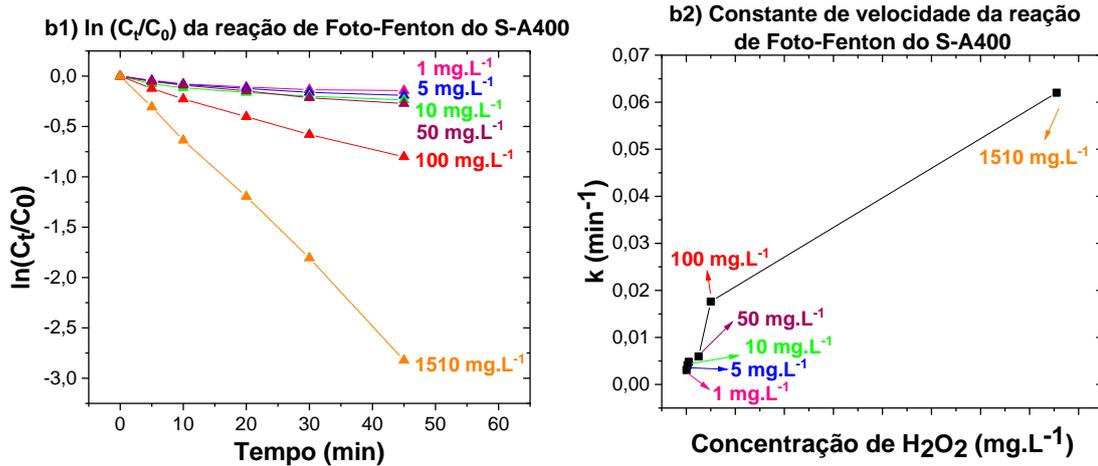
Figura 23 - Degradação do PR realizada pelas reações com diferentes concentrações de H_2O_2 (a) Fotólise do H_2O_2 (b) e Foto-Fenton utilizando o catalisador S-A400.



Os resultados apresentados na Figura 23 (a-b) mostram que somente a radiação UV não promove a descoloração do corante PR, comprovando sua estabilidade frente a esta radiação e potência utilizada. Porém, nota-se também que a eficiência das reações Foto-Fenton e Fotólise, aumenta com a concentração de H_2O_2 utilizada. A maior redução da concentração nos primeiros minutos das reações, sugere cinética de pseudo-primeira ordem. Desta forma os dados das curvas cinéticas foram ajustados à equação de velocidade de uma reação de primeira ordem. A inclinação da reta representada pelo gráfico de $\ln(C_t/C_0)$ versus tempo fornece o valor da constante de velocidade, os dados estão apresentados na Figura 24.

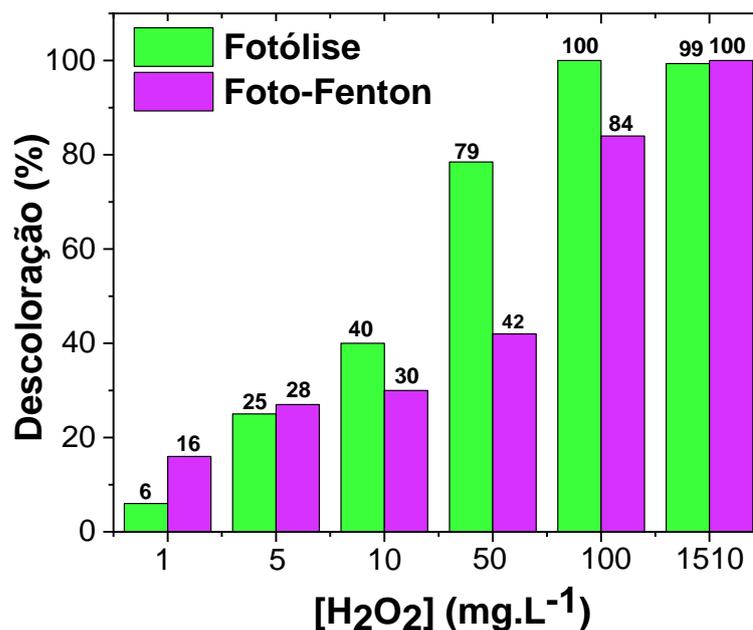
Figura 24 – Tratamento cinético das reações a1) $\ln(C_t/C_0)$ da Fotólise do H_2O_2 ; a2) constante de velocidade da Fotólise do H_2O_2 e b1) $\ln(C_t/C_0)$ do Foto-Fenton do S-A400; b2) constante de velocidade do Foto-Fenton do S-A400.





Os resultados (Figura 24 - a1 e b1) mostram que após a realização do tratamento cinético, foram obtidos resultados lineares o que permitiu calcular a constante de velocidade de degradação do corante PR, o qual foi obtido pelo coeficiente angular da reta (Figura 24 - a2 e b2). É notório que à medida que a concentração de peróxido de hidrogênio aumenta, a constante de velocidade da reação aumentou nos dois processos catalíticos. O processo Foto-Fenton na concentração mais alta de peróxido de hidrogênio (1510 mg.L⁻¹), apresentou maior efetividade na degradação do PR, uma vez que a constante de velocidade é duas vezes maior comparada a Fotólise. A Figura 25 apresenta as porcentagens de descoloração do corante PR nas reações Foto-Fenton e Fotólise.

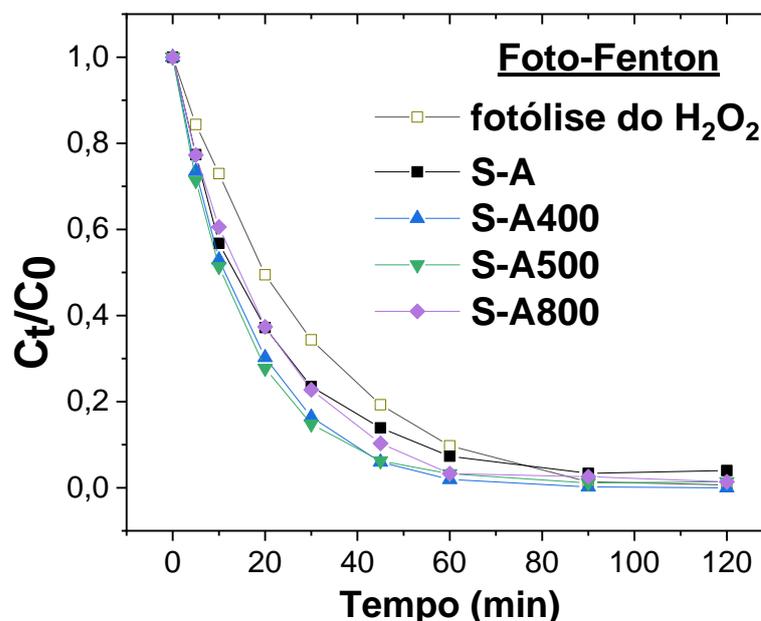
Figura 25 – Porcentagem da descoloração do PR nas reações de Fotólise e Foto-Fenton.



Nota-se que ao utilizar uma concentração de H_2O_2 muito baixa (1 mg.L^{-1}) a descoloração do PR por reação de Fotólise é baixa (6%). No entanto a descoloração por meio da reação Foto-Fenton com a mesma concentração de H_2O_2 foi aproximadamente 16%. Estes resultados podem estar relacionados com a adsorção do corante pelo catalisador e reação Foto-Fenton. Ao aumentar a concentração de H_2O_2 , a eficiência das reações de Fotólise apresenta melhor resultado ou se assemelha à reação Foto-Fenton. Esses resultados mostram que a descoloração do corante PR se deve principalmente à reação de Fotólise do H_2O_2 .

O menor desempenho das reações Foto-Fenton em relação à Fotólise foi nas concentrações de H_2O_2 10, 50 e 100 mg.L^{-1} , está relacionada com a absorção da radiação UV pelas partículas dos catalisadores em suspensão na solução do corante. Esta absorção impede que a radiação chegue até as moléculas de H_2O_2 e promova sua decomposição por meio da reação química apresentadas na Equação 32. Portanto as cinéticas de remoção do PR foram realizadas na maior concentração do peróxido de hidrogênio (1510 mg.L^{-1}) para todos os materiais (Figura 26). Visto que nesta concentração a velocidade da reação foi maior no processo Foto-Fenton para o material S-A400 comparado a Fotólise.

Figura 26 - Utilização dos catalisadores S-A, S-A400, S-A500 e S-A800 em reações Foto-Fenton na presença de H_2O_2 1510 mg.L^{-1} para descolorir o corante PR.



Esses resultados mostram que a eficiência de todas as reações é muito semelhante. Porém, nota-se uma pequena diferença nos primeiros minutos de reação, em que os catalisadores apresentam melhor desempenho. Esta pequena diferença pode estar relacionada

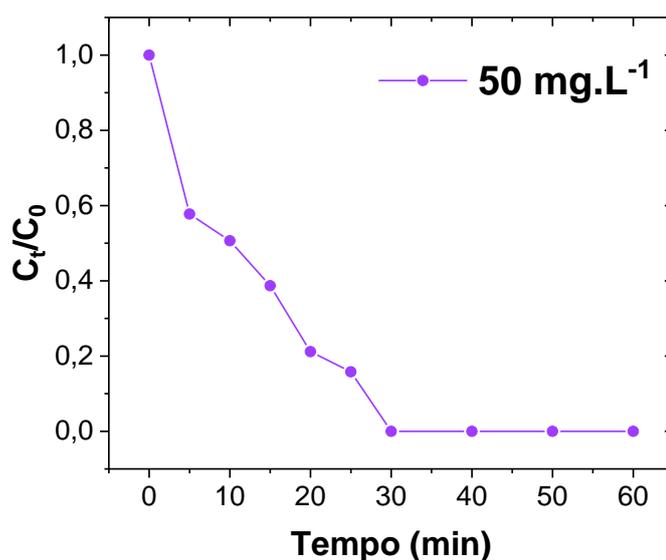
aos processos de adsorção e reação Foto-Fenton, ou até mesmo o mecanismo de vacância pode estar atuando para promover a descoloração do PR junto com as reações de Fotólise. De forma geral, nota-se que somente a presença do H_2O_2 e luz (sem catalisador) é suficiente para se obter um ótimo resultado para descoloração do corante. Desta forma, neste caso não é interessante a utilização dos catalisadores para as reações realizadas nessas condições experimentais.

4.2.4 Remoção do Cromo hexavalente

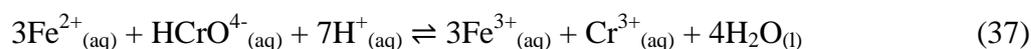
Ao que se refere a redução do Cr^{+6} , deve-se considerar os efeitos combinados de matéria orgânica dissolvida, teor de Fe, pH e a distribuição das partículas do solo. Portanto, para aplicar um processo de tratamento, algumas condições são importantes como evitar a formação de subprodutos não desejáveis no processo de redução e mudanças bruscas nas condições reacionais que podem inibir a remoção do Cr^{+6} .

Com os resultados da análise de DRX, identificamos a presença de ferro metálico no material tratado a 800 °C. Desta maneira este material foi selecionado para os testes de adsorção/redução do cromo hexavalente, visto que o ferro metálico é um bom agente redutor. Os resultados estão apresentados na Figura 27.

Figura 27 - Remoção do cromo hexavalente (50 mg.L^{-1}) utilizando o S-A800 (60 mg e pH 2).



O resultado apresentado mostra que em 30 minutos de contato, o S-A800 foi capaz de remover/converter todo o Cr^{+6} da solução. Este resultado pode ter ocorrido devido a dois processos: adsorção do cromo pelo sólido e/ou redução do Cr^{+6} a Cr^{+3} pelas seguintes reações (MARONEZI et al., 2019):



Como a reação ocorre em pH ácido pode ocorrer a lixiviação do ferro para solução e sua oxidação para Fe^{2+} , neste caso favorecendo a redução do Cr^{+6} pelas reações apresentadas nas Equações 37-39. Para este processo o pH determina os produtos formados na oxirredução, em condições ácidas, como $\text{pH} = 2$, o agente redutor consome os prótons reduzindo a Cr^{+3} (Equação 38). Já em pH entre 4 e 6, ocorre a formação de hidróxidos de Fe^{+3} (38) e a medida que o pH aumenta, há o consumo de OH^- a partir da precipitação do $\text{Fe}^{+3}/\text{Cr}^{+3}$ e o aumento de prótons na solução (39) (MARONEZI et al., 2019).

Para determinar a quantidade de cromo adsorvido e reduzido pelo S-A800, no final da reação o sólido foi separado da solução sobrenadante, e o Cr^{+3} formado foi oxidado e quantificado pela complexação com 1,5-difenilcarbazida. O resultado mostrou que 18% do cromo foi adsorvido pelo S-A800 e 82% reduzido à Cr^{+3} .

5 CONCLUSÃO

A proposta de conversão de solos ricos em ferro em catalisadores foi realizada com sucesso. A amostra de solo investigada apresentou fases de óxidos de ferro como a hematita e goethita, sendo estes os principais minérios de ocorrência natural. O tratamento térmico em atmosfera redutora, possibilitou a obtenção de materiais contendo fases reduzidas de ferro como magnetita e ferro metálico, conforme resultados obtidos por difração de raios-X e análise térmica.

Os materiais obtidos, com exceção do S-A800, apresentaram bons resultados para a degradação do corante têxtil preto remazol. Pelas reações de composição de peróxido de hidrogênio, foi possível determinar o mecanismo reacional, observando que os materiais seguiram o mecanismo de vacância. Além disso, o material S-A300, apresentou o maior potencial catalítico para a evolução de O_2 e remoção da molécula PR, o que pode ser um efeito combinado de redução do cristalito, vacâncias de oxigênio e a presença da fase magnetita.

Na reação de Fotólise e Foto-Fenton, a concentração de peróxido de hidrogênio foi de suma importância, visto que, quanto maior sua concentração melhor foi o desempenho catalítico e maior a constante de velocidade da reação. Entretanto, observou-se que utilizando somente o peróxido de hidrogênio e luz com o corante (Fotólise) foi capaz de degradar o PR.

O material S-A800 apresentou alto desempenho na redução/adsorção de cromo aquoso em meio ácido, isso foi atribuído a presença de ferro metálico a sua estrutura. Em virtude dos resultados alcançados, a transformação de solo rico em ferro em materiais de interesse ambiental torna-se atrativos visto principalmente a sua abundância e custos de obtenção.

REFERÊNCIAS

- AMORIM, C.C.; LEÃO, M. M.D; MOREIRA, R. F. P. M. Eng Sanit Ambient. 2009, 14 (4), 543.
- AL, N. K. ET. Efficacy of an electrochemical flow cell introduced into the electrochemical Fenton-type process using a Cu(I)/HOCl system Naoyuki Kishimoto , Saki Ito , Masaaki Kato and Hideo Otsu. n. 3, p. 184–190, 2019.
- AMELIA, S. et al. Role of the pore structure of Fe/C catalysts on heterogeneous Fenton oxidation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, n. January, p. 102921, 2019.
- APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association, Washington, 21st edn, 2012.
- ARAUJO, M. A. et al. PARAGÊNESE MINERAL DE SOLOS DESENVOLVIDOS DE DIFERENTES LITOLOGIAS NA REGIÃO SUL DE MINAS GERAIS. **R. Bras. Ci. Solo**, p. 11–25, 2014.
- ARAUJO, M. A.; ZINN, Y. L.; LAL, R. Soil parent material, texture and oxide contents have little effect on soil organic carbon retention in tropical highlands. **Geoderma**, v. 300, p. 1–10, 2017.
- BAOJUN, J. et al. Treatment of nitrobenzene-loaded wastewater via electrochemical heterogeneous catalytic processes. p. 1–6, 2009.
- BORRA, C. R. et al. Recovery of Rare Earths and Other Valuable Metals From Bauxite Residue (Red Mud): A Review. **Journal of Sustainable Metallurgy**, v. 2, n. 4, p. 365–386, 2016.
- CHAGAS, P. **Óxido de ferro nanoestruturado parcialmente substituído: efeito do íon isomórfico na degradação de compostos orgânicos**. Tese (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras. Lavras, p 30. 2019.
- CHEN, H. et al. Rapid synthesis of Ti-MCM-41 by microwave-assisted hydrothermal method towards photocatalytic degradation of oxytetracycline. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 44, p. 76–87, 2016.
- CURCIO, A. et al. Theranostics Iron Oxide Nanoflowers @ CuS Hybrids for Cancer Tri-Therapy: Interplay of Photothermal Therapy , Magnetic Hyperthermia and Photodynamic Therapy. **Theranostics**, v. 9, n. 5, 2019.
- DE PAULA, L. N. **TRANSFORMAÇÃO DO PÓ DE ACIARIA ELÉTRICA EM MATERIAIS COM APLICAÇÕES PARA REMEDIAÇÃO AMBIENTAL**. [s.l.] Universidade Federal de Alfenas, 2013.
- DE PAULA, L. N. et al. Efficient reduction of nitrobenzene into aniline using Fe-rich waste from electric furnace dust. **Environmental Chemistry Letters**, v. 13, n. 3, p. 347–351, 2015.
- DEVI, H. S. et al. Green synthesis of iron oxide nanoparticles using *Platanus orientalis* leaf extract for antifungal activity. **Green Process Synth**, v. 8, p. 38–45, 2019.
- ESPINOSA, J. et al. Iron oxide nanoparticles supported on diamond nanoparticles as efficient and stable catalyst for the visible light assisted Fenton reaction. **Applied Catalysis B**:

Environmental, 2017.

F. MAGALHÃESA, M.C. PEREIRAA, J.D. FABRISA, S.E.C. BOTTRELA, M.T.C. SANSIVIEROA, A.AMAYAB, N. TANCREDI B, R. M. L. Novel highly reactive and regenerable carbon/iron composites prepared from tar and hematite for the reduction of Cr(VI) contaminant. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, p. 1016–1022, 2009.

FERNANDO, L. et al. Degradação de espécies nitroaromáticas e remediação de efluentes da indústria de explosivos, utilizando-se processos redutivos-oxidativos fundamentados no uso de ferro metálico. v. 32, n. 6, p. 1504–1508, 2009.

FERREIRA, L. **Caracterização de serpentinito e esteatito ocorrentes em Nova Lima/MG, antes e após processo de moagem, calcinação e separação magnética**. [s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais, 2017.

FUMOTO, E.; SATO, S.; TAKANOHASHI, T. Characterization of an Iron-Oxide-Based Catalyst Used for Catalytic Cracking of Heavy Oil with Steam. **Energy & fuels**, v. 32, p. 2834–2839, 2018.

GIRALDI, T. R. et al. Heterogeneous Fenton reactants: A study of the behavior of iron oxide nanoparticles obtained by the polymeric precursor method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 52, n. 2, p. 299–303, 2009.

GÖDE, J. N. et al. Application of the Fenton and Fenton-like processes in the landfill leachate tertiary treatment. v. 7, n. August, 2019.

HUANG, L.-Z. et al. Single sheet iron oxide: an efficient heterogeneous electro-Fenton catalyst at neutral pH. **Journal of Hazardous Materials**, 2018.

HUSNAIN, N. et al. Iron oxide-based catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃. **Chemical Engineering Journal**, n. x, 2018.

JADHAV, D. A.; GHADGE, A. N.; GHANGREKAR, M. M. Bioresource Technology Enhancing the power generation in microbial fuel cells with effective utilization of goethite recovered from mining mud as anodic catalyst. **BIORESOURTE TECHNOLOGY**, v. 191, p. 110–116, 2015.

JALLOULI, N. et al. Heterogeneous photocatalytic degradation of ibuprofen in ultrapure water, municipal and pharmaceutical industry wastewaters using a TiO₂/UV-LED system. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, n. September 2017, p. 976–984, 2018.

KAUR, R. et al. Synthesis and surface engineering of magnetic nanoparticles for environmental cleanup and pesticide residue analysis: A review. **Journal of Separation Science**, v. 37, n. 14, p. 1805–1825, 2014.

LEITE, W. F. . **Dissolução de Óxidos Formados a Altas Temperaturas nos Aços Elétricos Variando-se a Temperatura e Concentração da Solução Ácida na Decapagem**. [s.l.: s.n.].

LI, W. et al. Magnetic porous Fe₃O₄/carbon octahedra derived from iron-based metal-organic framework as heterogeneous Fenton-like catalyst. **Applied Surface Science**, v. 436, p. 252–

262, 2018.

LI, X. et al. In-situ generation of multi-homogeneous / heterogeneous Fe-based Fenton catalysts toward rapid degradation of organic pollutants at near neutral pH. **Chemosphere**, v. 245, 2020.

MAGALHÃES, F. ET. AL. Use of tar pitch as a binding and reductant of BFD waste to produce reactive materials for environmental applications. **Chemosphere**, v. 109, p. 143–149, 2014.

MAGALHÃES, F. **Síntese e Caracterização de Óxidos de Ferro e Compósitos para Aplicações no Tratamento Redox de Efluentes Aquosos**. [s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.

MAGGI, F. et al. Iron oxide as solid propellant catalyst: A detailed characterization. **Acta Astronautica**, 2018.

MARTINS MONTEIRO LIMA, M. et al. Combined Haber-Weiss and vacancy mechanism: Ce⁴⁺ used as intelligent isomorphic ions in iron oxides. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 3, p. 103731, 2020.

MOURA, F. C. C. et al. Efficient use of Fe metal as an electron transfer agent in a heterogeneous Fenton system based on Fe⁰/Fe₃O₄ composites. **Chemosphere**, v. 60, n. 8, p. 1118–1123, 2005.

NASUHA, N.; ISMAIL, S.; HAMEED, B. H. Activated electric arc furnace slag as an effective and reusable Fenton-like catalyst for the photodegradation of methylene blue and acid blue 29. **Journal of Environmental Management**, v. 196, p. 323–329, 2017.

NOVAL, VIRGINIA E., PUENTES, CRISTIAN O., CARRIAZO, J. G. Magnetite (Fe₃O₄): An inorganic structure with many applications for heterogeneous catalysis . Magnetita (Fe₃O₄): Una ... **Revista Colombiana de Química**, Bogotá. v. 46, n. 1, p. 42–59, set. 2017.

OHASHI, T. **UTILIZAÇÃO DE QUITINA E MORDENTE NA REMOÇÃO DO CORANTE PRETO REMAZOL B POR ADSORÇÃO**. [s.l: s.n.].

PIÑA, S. et al. Reduction of nitrobenzene derivatives using sodium borohydride and transition metal sulfides. **Tetrahedron Letters**, v. 55, n. 40, p. 5468–5470, 2014.

PIZARRO, C. et al. Iron-bearing minerals from soils developing on volcanic materials from Southern Chile : Application in heterogeneous catalysis. v. 18, n. 3, p. 668–693, 2018.

PLAKAS, K. V et al. Heterogeneous Fenton-like oxidation of pharmaceutical diclofenac by a catalytic iron-oxide ceramic micro filtration membrane. **Chemical Engineering Journal**, v. 373, n. February, p. 700–708, 2019a.

PLAKAS, K. V et al. Heterogeneous Fenton-like oxidation of pharmaceutical diclofenac by a catalytic iron-oxide ceramic microfiltration membrane. v. 373, n. May, p. 700–708, 2019b.

QI, S. et al. Progress on iron oxides and chalcogenides as anodes for sodium-ion batteries.

Chemical Engineering Journal, v. 379, n. June 2019, p. 122261, 2020.

QIAO, K. et al. Application of magnetic adsorbents based on iron oxide nanoparticles for oil spill remediation: A review. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 97, p. 227–236, 2019.

RAHIMI, J. et al. Enhanced reduction of nitrobenzene derivatives: Effective strategy executed by Fe₃O₄/PVA-10% Ag as a versatile hybrid nanocatalyst. **Catalysis Communications journal**, v. 134, n. October 2019, 2020.

RUFUS, A. et al. Biosynthesis of hematite (α -Fe₂O₃) nanostructures: Size effects on applications in thermal conductivity, catalysis, and antibacterial activity. **Journal of Molecular Liquids**, Amsterdam. v. 242, p. 537–549, 2017.

SHI, X. et al. Degradation of organic dyes by a new heterogeneous Fenton reagent - Fe₂GeS₄ nanoparticle. **Journal of Hazardous Materials**, v. 353, n. April, p. 182–189, 2018.

SHI, Z. et al. Hexavalent chromium removal by a new composite system of dissimilatory iron reduction bacteria *Aeromonas hydrophila* and nanoscale zero-valent iron. **Chemical Engineering Journal**, v. 362, n. January, p. 63–70, 2019.

SILVA, L. C. L. DA et al. Pedodiversidade no estado de Minas Gerais – Brasil. **Caderno de Geografia**, v. 28, n. 2318–2962, p. 18–39, 2018.

SUNDARIA, N. et al. Seed Priming with Iron Oxide Nanoparticles Triggers Iron Acquisition and Biofortification in Wheat (*Triticum aestivum* L.) Grains. **Journal of Plant Growth Regulation**, v. 38, n. 1, p. 122–131, 2019.

TARKWA, J. B. et al. Photo-Fenton oxidation of Orange G azo dye: process optimization and mineralization mechanism. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, n. 1, p. 473–479, 2019.

TEIXEIRA, A. M. S. et al. **Estudo do uso de serpentinito como corretivo de solos agrícolas**. II Simpósio de Minerais Industriais do Nordeste. **Anais...2010**

TOMASZEWSKI, E. J. et al. The reactivity of Fe(II) associated with goethite formed during short redox cycles toward Cr(VI) reduction under oxic conditions. **Chemical Geology**, v. 464, p. 101–109, 2017.

USMAN, M. et al. Magnetite and Green Rust: Synthesis, Properties, and Environmental Applications of Mixed-Valent Iron Minerals. *Chemical Reviews*, v. 118, n. 7, p. 3251–3304, 2018/04/11 2018. ISSN 0009-2665. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00224>.

VORONTSOV, A. V. Advancing Fenton and photo-Fenton water treatment through the catalyst design. **Journal of Hazardous Materials**, v. 372, n. April 2018, p. 103–112, 2019.

XU, J. et al. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in a sewage treatment plant and its effluent-receiving river. **Chemosphere**, v. 119, p. 1379–1385, 2015.

YANG, J.; ZHONG, L.; LIU, L. Chromium (VI) reduction in the nano- or micron-sized iron oxide - Citric acid systems: Kinetics and mechanisms. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 3, p. 2564–2569, 2017.

ZHANG, X. et al. Functionalized metal-organic frameworks for photocatalytic degradation of organic pollutants in environment. **Chemosphere**, v. 242, p. 125144, 2020.

ZHAO, L. et al. Catalytic activity of different iron oxides : Insight from pollutant degradation and hydroxyl radical formation in heterogeneous Fenton-like systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 352, n. July, p. 343–351, 2018.

ZHENG, J.; ZHANG, L. Rational design and fabrication of multifunctional catalyzer Co₂SnO₄-SnO₂/GC for catalysis applications: Photocatalytic degradation/catalytic reduction of organic pollutants. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 231, n. December 2017, p. 34–42, 2018.

ZINN, Y. L.; CARDUCCI, C. E.; ARAUJO, M. A. INTERNAL STRUCTURE OF A VERMICULAR IRONSTONE AS DETERMINED BY X-RAY COMPUTED TOMOGRAPHY SCANNING. **Revista Brasileira em Ciência do Solo**, v. 39, p. 345–349, 2015.