



MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE
INSTITUTO CHICO MENDES DE CONSERVAÇÃO DA BIODIVERSIDADE

ICMBIO CARAJÁS

RUA J, nº 202, - Bairro UNIÃO - Parauapebas - CEP 68515-000

Telefone: (94) 3328-1906

PLANO DE TRABALHO - PIBIC/ICMBIO

17º EDITAL DE SELEÇÃO – CICLO 2023/2024



Título do Plano de Trabalho: Desenvolvimento de fotocatalisadores a base de óxidos metálicos obtidos a partir de rejeitos da mineração para aplicação no tratamento de efluentes através de processos oxidativos avançados.

Grande Área do Conhecimento

<input type="checkbox"/> Ciências Exatas e da Terra	<input type="checkbox"/> Ciências da Saúde	<input type="checkbox"/> Ciências Humanas
<input type="checkbox"/> Ciências Biológicas	<input type="checkbox"/> Ciências Agrárias	<input type="checkbox"/> Linguística, Letras e Artes
<input checked="" type="checkbox"/> Engenharias	<input type="checkbox"/> Ciências Sociais Aplicadas	<input type="checkbox"/> Outras áreas

Orientador: André Luís Macedo Vieira

Unidade do orientador: Núcleo de Gestão Integrada do ICMBio Carajás

Coorientador: Suélen Maria de Amorim

Instituição do coorientador: Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará (UNIFESSPA)

Estudante: João Manuel de Araújo Solidade

Instituição do Estudante (Cidade/UF): Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará - UNIFESSPA - (Marabá - PA)

Curso de graduação e semestre atual do estudante: Engenharia Química e 5º semestre

Escolha do(s) tema(s):	Temas estratégicos de pesquisa - Conforme anexo I do 17º Edital PIBIC - 2023/2024
	1 - Valorização da biodiversidade, serviços ecossistêmicos e patrimônio espeleológico e arqueológico
	2 - Manejo integrado e adaptativo do fogo
	3 - Recuperação de habitats terrestres e aquáticos
	4 - Manejo de espécies exóticas invasoras
	5 - Boas práticas e regulação do uso de fauna
	6 - Diagnóstico das atividades e cadeias econômicas responsáveis pela exploração predatória e/ou ilegal dos recursos da biodiversidade
x	7 - Fortalecimento das cadeias produtivas de produtos madeireiros e não-madeireiros em unidades de conservação e em seu entorno
	8 - Avaliação do estado de conservação das espécies da fauna e flora brasileiras e melhoria do estado de conservação das espécies categorizadas como ameaçadas de extinção (criticamente em Perigo - CR, Em Perigo - EN, Vulnerável - VU) e com Dados Insuficientes (DD)
	9 - Monitoramento participativo dos recursos naturais e dos compromissos estabelecidos para a gestão das UC e conservação e uso da biodiversidade
	10 - Gestão da informação sobre a biodiversidade para subsidiar das ações de conservação
	11 - Identificação e monitoramento de impactos de atividades antrópicas sobre a biodiversidade e medidas de mitigação que afetem UCs ou espécies da fauna ameaçada
	12 - Planejamento e implementação de Unidades de Conservação
	13 - Criação ou ampliação de unidades de conservação e conectividade

Indique – assinalando com um **X** – o(s) tema(s) no qual a proposta está inserida:

1- INTRODUÇÃO:

A indústria da mineração é considerada uma das atividades de maior representatividade econômica no Brasil com a extração, beneficiamento e processamento de diferentes tipos de minérios. O estado do Pará destaca-se no cenário nacional de mineração com uma economia baseada principalmente em minérios contendo ferro, manganês e cobre. De acordo com o Anuário Mineral Brasileiro, em 2020, o Pará foi o maior produtor nacional de cobre com 72% da produção bruta do país e 1,3 milhões de toneladas beneficiadas (ANM, 2020). Em 2019, a produção de minérios de ferro e de manganês beneficiados foi de 188,7 e 2,5 milhões de toneladas, respectivamente (ANM, 2020). Essa produção coloca o estado do Pará como segundo maior produtor de ferro (48% da produção nacional) e o primeiro em produção de manganês (68% da produção nacional). A exportação total mineral representa 88% das exportações totais do estado com a geração de 266 mil empregos diretos e indiretos na cadeia produtiva (SIMINERAL, 2019).

Embora tenha grande importância econômica e social, o setor mineral movimentava grandes volumes e massas de materiais com a consequente e inevitável geração de resíduos. O montante

de resíduos produzidos é uma das principais preocupações após a etapa de beneficiamento mineral (BOMFIM, 2017; SILVA, A. P. M.; VIANA; CAVALCANTE, 2012). Em muitos casos, devido ao baixo custo, esses rejeitos são dispostos em barragens a céu aberto construídas utilizando solos, ou o próprio rejeito (AGBOOLA et al., 2020). Por vezes, podem causar grande impacto ambiental como no caso do rompimento da barragem de Fundão (Samarco) em 2015, localizada no município de Mariana (MG), considerado um dos maiores desastres ambientais do Brasil. Essa tragédia socioambiental devastou a região espalhando mais de 50 milhões de metros cúbicos de lama contendo rejeitos de mineração e deixando um rastro de morte e contaminação. A contaminação está associada a elevada quantidade de substâncias tóxicas presentes nesses rejeitos e que podem atingir água, solo, ar, fauna e população ao redor das indústrias de mineração.

Diante do exposto, surge a necessidade do tratamento e destinação adequados para esse tipo de rejeito, de forma a evitar grandes tragédias ambientais. Devido à presença de óxidos de metais como ferro os resíduos provenientes do beneficiamento mineral podem ser usados como matéria-prima para produção de catalisadores aplicados à processos oxidativos avançados (POA) (AUGUSTO et al., 2018; CUNHA, 2018; LIAN et al., 2017; SILVA, A. C. et al., 2017). Os processos fenton (fotofenton, fenton heterogêneo e eletrofenton) são amplamente conhecidos por decomporem H_2O_2 (peróxido de hidrogênio) e gerarem radicais livres oxidantes ($HO\bullet$), capazes de degradar inúmeros poluentes (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; PERIYASAMY et al., 2021). Os óxidos de ferro nas fases goetita, hematita e magnetita são os que apresentam maior atividade catalítica na peroxidação de poluentes orgânicos (ARAUJO et al., 2011; PEREIRA; OLIVEIRA; MURAD, 2012). Devido à elevada eficiência da reação fenton, a busca de catalisadores ainda mais eficientes, ativos, estáveis e de baixo custo é, portanto, um tema de interesse crescente da comunidade científica.

A fotocatalise heterogênea é outra alternativa de aplicação dos catalisadores a base de óxidos metálicos. Nesse POA, o fotocatalisador, normalmente um óxido de metal semicondutor, é ativado por uma fonte de luz com energia maior ou igual a sua energia de band gap gerando um par elétron-lacuna responsável pelas reações de oxidação e redução que ocorrem com as moléculas de água, oxigênio e os poluentes presentes no sistema (SARAVANAN et al., 2021). O TiO_2 é o fotocatalisador mais estudado e também reconhecido como um dos semicondutores mais efetivos para decompor poluentes (SCHNEIDER et al., 2014). Para melhorar a sua atividade fotocatalítica, principalmente sob luz visível, o dióxido de titânio tem sido dopado com cátions (Mn, Ag, Pt, Fe, Zn, Cu, Co, etc) ou ânions (N, P, S, C, etc) (HUMAYUN et al., 2018; SUI et al., 2018). Por outro lado, óxidos e/ou hidróxidos de ferro também têm apresentado atividade promissora em processos fotocatalíticos (GIANNAKIS et al., 2017; GIRI; DAS, 2016; LIAN et al., 2017; SILVA, A. C. et al., 2017), podendo ser uma alternativa para o aproveitamento dos rejeitos de minério contendo ferro e a consequente produção de semicondutores mais baratos.

Os processos de oxidativos avançados (POA) têm sido propostos como métodos alternativos para a eliminação de muitos compostos orgânicos tóxicos presentes em efluentes e/ou águas contaminadas. Nesse contexto, o objetivo do presente projeto é sintetizar novos catalisadores a base de óxidos metálicos provenientes de rejeitos de mineração para aplicação no tratamento de efluentes e/ou águas contaminadas através de processos oxidativos avançados. Espera-se, com esse projeto contribuir para a redução dos impactos ambientais na região e viabilizar a aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento águas contaminadas.

2 - OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS DO PLANO DE TRABALHO

O objetivo geral desse trabalho é sintetizar catalisadores a base de óxidos metálicos a partir de rejeitos de mineração e avaliar sua atividade na degradação de um poluente modelo. Para tanto, são listados os seguintes objetivos específicos:

- a) Selecionar e caracterizar o rejeito de mineração;
- b) Sintetizar os catalisadores a base de óxido de metais, a partir dos rejeitos selecionados, por meio de tratamento térmico e/ou hidrotérmico;

- c) Caracterizar os catalisadores obtidos;
- d) Testar a atividade catalítica desses materiais na degradação de um poluente modelo através de diferentes processos oxidativos avançados (fenton, fotofenton e fotocatalise);
- e) Determinar a possibilidade de reutilização dos catalisadores por meio da realização de testes cíclicos.

3 - METODOLOGIA

Seleção dos materiais e síntese dos catalisadores

Serão selecionados rejeitos, ricos em metais, provenientes das indústrias de beneficiamento da região Carajás. Após a seleção, os rejeitos serão secos a 120 °C durante 24 h e caracterizados.

A síntese dos catalisadores será realizada por meio de tratamento térmico em altas temperaturas (500-1000 °C) e em atmosfera oxidante. Outros tipos de tratamento ou ativação podem ser conduzidos caso seja necessário para desenvolver catalisadores mais ativos.

Caracterização

O rejeito seco e os catalisadores sintetizados serão caracterizados por meio das técnicas de difratometria de raios-X (DRX), ponto de carga zero (pcz), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análises termogravimétricas (TGA) e espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

As composições química e cristalina dos materiais serão obtidas por meio de análises de DRX. A técnica de MEV permitirá a realização de uma análise morfológica dos materiais. Os grupos funcionais presentes nas amostras serão avaliados por meio de FTIR. O ponto de carga zero é o valor de pH em que as cargas superficiais dos materiais é zero, e é fundamental para o entendimento acerca da adsorção dos poluentes no meio reacional. As análises termogravimétricas (TGA) serão realizadas para determinar a estabilidade térmica dos materiais (30-800 °C – atmosfera oxidante).

Estudo cinético

A atividade catalítica das amostras será, a princípio, avaliada através da degradação do corante azul de metileno (poluente modelo). Além disso, todos os testes conduzidos nessa etapa do trabalho serão realizados em duplicata.

Neste procedimento, serão adicionados 200 mg de catalisador a 200 mL de solução de AM (10 mg L⁻¹) e a suspensão será mantida sob agitação dentro de uma câmara escura durante 60 min para avaliar a adsorção do corante nos catalisadores. Após esse tempo, para iniciar os testes de fenton, 10 mL de uma solução de H₂O₂ (0,25 mol L⁻¹) serão adicionados ao sistema e a reação ocorrerá ao abrigo da luz. Para os testes de fotofenton, além do peróxido de hidrogênio uma fonte de irradiação será inserida no sistema. Os testes de fotocatalise serão conduzidos apenas na presença da fonte de irradiação, sem adição do agente oxidante (H₂O₂). Como fontes de irradiação serão usadas lâmpadas que emitem nas regiões UVA, UVC e visível. Ao longo das reações, alíquotas serão recolhidas, pH ajustado (quando necessário), filtradas e a absorbância medida utilizando um espectrofotômetro no comprimento de onda de 664 nm, característico do grupo cromóforo do azul de metileno.

Testes para avaliar o efeito da concentração dos catalisadores, da concentração do peróxido de hidrogênio (quando pertinente), diferentes pHs e diferentes fontes de irradiação (quando

pertinente) na atividade catalítica serão realizados conforme a metodologia descrita, porém variando os parâmetros citados.

Adicionalmente, serão realizados testes cíclicos de reuso dos catalisadores nas condições ótimas de concentração e pH, para verificar a estabilidade e possibilidade de reaproveitamento dos catalisadores nos processos oxidativos avançados.

4 - RESULTADOS ESPERADOS

Como principais produtos, espera-se obter catalisadores (pelo menos um) a partir de rejeitos da mineração. Conhecer as características físicas e químicas dos materiais sintetizados bem como sua efetividade e potencialidade para aplicação em processos oxidativos avançados, mais especificamente no tratamento de efluentes.

A divulgação dos resultados será feita, mediante autorização do ICMBio, através de publicações científicas em congressos e revistas da área de estudo do projeto, bem como, serão apresentados na forma de trabalho acadêmico como TCC. Além dos ganhos científicos, o desenvolvimento desse plano de trabalho também está diretamente ligado à formação de recursos humanos e representa uma possibilidade de aprendizado tanto para o discente quanto para o docente envolvidos no processo.

5 - IMPORTÂNCIA DA EXECUÇÃO DA PESQUISA PARA A CONSERVAÇÃO DA BIODIVERSIDADE

A Floresta Nacional de Carajás, que faz parte do Bioma Amazônico, é uma Unidade de Conservação (UC) na qual é possível o uso sustentável dos recursos minerais. Junto com outras 4 áreas protegidas integra o chamado Mosaico de Carajás no Estado do Pará. O Bioma Amazônico com clima, vegetação e relevo característicos contém grande biodiversidade de fauna e flora, além de formar a maior bacia hidrográfica do mundo. Devido a sua importância ambiental a Floresta de Carajás como parte da Amazônia deve, portanto, ser conservada. (STAUT; SCUPINO, 2016)

Nesse contexto, esse trabalho busca o desenvolvimento de novos materiais a partir de resíduos provenientes do extrativismo mineral de forma a minimizar os impactos ambientais dessa atividade na região. Essa mitigação dos impactos ambientais está associada principalmente a redução do volume de rejeitos alocados nas barragens. Bem como o desenvolvimento de novos catalisadores que podem ser usados no tratamento de água. Trata-se da busca pela atenuação de um problema regional contribuindo também para o desenvolvimento da ciência e da sociedade.

6 - ETAPAS E CRONOGRAMA DE EXECUÇÃO DO PLANO DE TRABALHO

Etapa 1 – Selecionar, preparar e caracterizar o rejeito de mineração;

Etapa 2 – Síntese e caracterização dos catalisadores à base de óxidos de metais obtidos a partir dos rejeitos previamente preparados;

Etapa 3 – Avaliação da atividade catalítica das amostras;

Etapa 4 – Redação de relatórios e trabalhos científicos.

Etapa	Set/23	Out/23	Nov/23	Dez/23	Jan/24	Fev/24	Mar/24	Abr/24	Mai/24	Jun/24	Jul/24	Ago/24
1	x	x	x									
2			x	x	x	x	x	x				
3								x	x	x	x	x
4	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

Marque com um X o período correspondente a cada uma das etapas. Podem ser acrescentadas novas etapas caso necessário.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGBOOLA, O. *et al.* A review on the impact of mining operation: Monitoring, assessment and management. *Results in Engineering*, v. 8, p. 100181, 2020.

ANM. *Anuário Mineral Brasileiro: principais substâncias metálicas.* . Brasília: [s.n.], 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/anuario-mineral/anuario-mineral-brasileiro/amb_2020_ano_base_2019_revisada2_28_09.pdf>.

ARAUJO, F. V. F. *et al.* Heterogeneous fenton process using the mineral hematite for the discolouration of a reactive dye solution. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 28, n. 4, p. 605–616, 2011.

AUGUSTO, T.M. *et al.* Iron ore tailings as catalysts for oxidation of the drug paracetamol and dyes by heterogeneous Fenton. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, n. 5, p. 6545–6553, out. 2018.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 2, n. 1, p. 557–572, 2014.

BOMFIM, M. R. *Avaliação de impactos ambientais da atividade mineraria.* Cruz das Almas: UFRB, 2017. Disponível em: <<https://educapes.capes.gov.br/bitstream/capes/175229/1/avaliacao.pdf>>.

CUNHA, J. B. V. *Obtenção e caracterização de fotocatalisadores heterogêneos a partir de rejeito da mineração de ferro e sua aplicação na remoção de contaminantes emergentes.* 2018. 97 f. Universidade Federal de Minas Gerais, 2018.

GIANNAKIS, S. *et al.* Iron oxide-mediated semiconductor photocatalysis vs. heterogeneous photo-Fenton treatment of viruses in wastewater. Impact of the oxide particle size. *Journal of Hazardous Materials*, v. 339, p. 223–231, 2017.

GIRI, S.K.; DAS, N.N. Visible light induced photocatalytic decolourisation of rhodamine B by magnetite nanoparticles synthesised using recovered iron from waste iron ore tailing. *Desalination and Water Treatment*, v. 57, n. 2, p. 900–907, 2016.

HUMAYUN, M. *et al.* Modification strategies of TiO₂ for potential applications in photocatalysis: a critical review. *Green Chemistry Letters and Reviews*, v. 11, n. 2, p. 86–102, 2018.

LIAN, J. *et al.* Iron waste as an effective depend on TiO₂ for photocatalytic degradation of dye waste water. *Optik*, v. 140, p. 197–204, 2017.

PEREIRA, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; MURAD, E. Iron oxide catalysts: Fenton and Fentonlike reactions – a review. *Clay Minerals*, v. 47, n. 3, p. 285–302, 2012.

PERIYASAMY, M. *et al.* Band gap tuning of photo fenton-like Fe₃O₄/C catalyst through oxygen vacancies for advanced visible light photocatalysis. *Materials Advances*, 2021.

SARAVANAN, A. *et al.* Photocatalysis for removal of environmental pollutants and fuel production: a review. *Environmental Chemistry Letters*, v. 19, n. 1, p. 441–463, 2021.

SCHNEIDER, J. *et al.* Understanding TiO₂ photocatalysis: Mechanisms and materials. *Chemical Reviews*, v. 114, n. 19, p. 9919–9986, 2014.

SILVA, A. C. *et al.* Converting Fe-rich magnetic wastes into active photocatalysts for environmental remediation processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 335, p. 259–267, 2017.

SILVA, A. P. M.; VIANA, J. P.; CAVALCANTE, A. L. B. *Diagnóstico dos resíduos sólidos da atividade de mineração de substâncias não energéticas*. . Brasília: [s.n.], 2012. Disponível em: <http://repositorio.ipea.gov.br/bitstream/11058/7702/1/RP_Diagnóstico_2012.pdf>.

SIMINERAL. *8º anuário mineral do Pará*. . Belém: [s.n.], 2019. Disponível em: <https://simineral.org.br/pdf/anuarios/8-desktop_pt-br.pdf>.

STAUT, D. C. P.; SCUPINO, M. R. C. Plano de Manejo da Floresta Nacional de Carajás - Diagnóstico. 2016.

SUI, Y. *et al.* Synthesis of nano-TiO₂ photocatalysts with tunable Fe doping concentration from Ti-bearing tailings. *Applied Surface Science*, v. 428, p. 1149–1158, 2018.



Documento assinado eletronicamente por **Andre Luis Macedo Vieira, Chefe**, em 20/04/2023, às 09:44, conforme art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



A autenticidade do documento pode ser conferida no site <https://sei.icmbio.gov.br/autenticidade> informando o código verificador **14300759** e o código CRC **2F9353C0**.

