

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Aplicação de rejeitos de mineração na degradação de
corante utilizado em laboratório de análises clínicas
por processo Fenton**

**Application of mining tailings in the dye degradation used in clinical
analysis laboratory by Fenton process**

Luciana Brunhara Biazati

Tese de Doutorado em Química

Vitória
2022

Luciana Brunhara Biazati

Aplicação de rejeitos de mineração na degradação de corante utilizado em laboratório de análises clínicas por processo Fenton

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do Título de Doutora em Química

Área de Concentração: Química.

Linha de Pesquisa: Elementos traço e Química Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro

Coorientadora: Profa. Dr.^a Maria de Fátima Fontes Lelis

Vitória

2022

**Aplicação de rejeitos de mineração na degradação de corante
utilizado em laboratório de análises clínicas por processo
Fenton**

Luciana Brunhara Biazati

**Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade
Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de
Doutora em Química.**

Aprovada em 07/10/2022 por:

Prof. Dr. Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Profa. Dr.^a Maria de Fátima Fontes Lelis
Universidade Federal do Espírito Santo
Coorientadora

Profa. Dr. Renato Rodrigues Neto
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Paulo Rogério Garcez de Moura
Universidade Federal do Espírito Santo

Profa. Dr.^a Denise Rocco de Sena
Instituto Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Edgar Alexandre Reis de Lima
Universidade Vila Velha

Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, 07 de outubro de 2022





Assinatura da tese de doutorado

Data e Hora de Criação: 28/10/2022 às 10:59:30

Documentos que originaram esse envelope:

- Página de assinaturas.pdf (Arquivo PDF) - 1 página(s)



Hashs únicas referente à esse envelope de documentos

[SHA256]: 89ad0daca633a33e918e40d8c6ba3a5e4d2b096a2ba3f1fab4e5d77ca2046997

[SHA512]: cfbfb4b1a69a0b6a1ae35b90eabe41264dd862392060e2261d2f005a7153feedbc40e658eab0be1d8dd319223a57264cb11495ca3856f61ea1239e60f7ea35012

Lista de assinaturas solicitadas e associadas à esse envelope



ASSINADO - Edgar Alexandre Reis de Lima (edgar.lima@uvv.br)

Data/Hora: 28/10/2022 - 11:25:30, IP: 200.0.100.137

[SHA256]: 91b9d82c922464c980154ec331f92be9eaac6b71d72072dfda36827ae5383fcb

Histórico de eventos registrados neste envelope

28/10/2022 11:25:30 - Envelope finalizado por edgar.lima@uvv.br, IP 200.0.100.137

28/10/2022 11:25:30 - Assinatura realizada por edgar.lima@uvv.br, IP 200.0.100.137

28/10/2022 11:25:16 - Envelope visualizado por edgar.lima@uvv.br, IP 200.0.100.137

28/10/2022 11:01:44 - Envelope registrado na Blockchain por lucianabrunhara@yahoo.com.br, IP 189.115.192.139

28/10/2022 11:01:43 - Envelope encaminhado para assinaturas por lucianabrunhara@yahoo.com.br, IP 189.115.192.139

28/10/2022 10:59:31 - Envelope criado por lucianabrunhara@yahoo.com.br, IP 189.115.192.139



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
EUSTAQUIO VINICIUS RIBEIRO DE CASTRO - SIAPE 1172693
Departamento de Química - DQ/CCE
Em 24/10/2022 às 16:27

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/590266?tipoArquivo=O>



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
MARIA DE FATIMA FONTES LELIS - SIAPE 1172708
Departamento de Química - DQ/CCE
Em 24/10/2022 às 10:25

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/589759?tipoArquivo=O>



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
RENATO RODRIGUES NETO - SIAPE 1457197

Pró-Reitor de Extensão
Pró-Reitoria de Extensão - PROEX
Em 21/10/2022 às 11:26

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/588682?tipoArquivo=O>



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
PAULO ROGERIO GARCEZ DE MOURA - SIAPE 2352731
Departamento de Química - DQ/CCE
Em 21/10/2022 às 15:48

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/589095?tipoArquivo=O>

ASSINATURA

Documento original assinado eletronicamente, conforme MP 2200-2/2001, art. 10, § 2º, por:

DENISE ROCCO DE SENA

CIDADÃO

assinado em 25/10/2022 17:46:43 -03:00



INFORMAÇÕES DO DOCUMENTO

Documento capturado em 25/10/2022 17:46:43 (HORÁRIO DE BRASÍLIA - UTC-3)

por DENISE ROCCO DE SENA (CIDADÃO)

Valor Legal: ORIGINAL | Natureza: DOCUMENTO NATO-DIGITAL

A disponibilidade do documento pode ser conferida pelo link: <https://e-docs.es.gov.br/d/2022-JLVWQT>

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de
Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

B576a Biazati, Luciana, 1982-
Aplicação de rejeitos de mineração na degradação de corante
utilizado em laboratório de análises clínicas por processo Fenton
/ Luciana Biazati. - 2022.
123 f. : il.

Orientador: Eustáquio Castro.

Coorientadora: Maria de Fátima Lelis.

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do
Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Química ambiental. 2. Química analítica. 3. Catálise
heterogênea. 4. Violeta de genciana. 5. Magnetita. I. Castro,
Eustáquio. II. Lelis, Maria de Fátima. III. Universidade
Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. IV. Título.

CDU: 54

Dedico este trabalho a Deus, aos meus pais, meus irmãos, meu marido e a todas
as pessoas que me acompanharam nessa linda e árdua jornada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que me deu forças e nunca me permitiu perder as esperanças de chegar até aqui.

Agradeço aos meus pais e meus irmãos e Gabriel por todo o apoio, carinho e muita paciência nos meus momentos de ausência.

Agradeço ao meu leal marido, Rodrigo Ávila Oliveira, que sempre está ao meu lado nos momentos maravilhosos, e, principalmente, nos momentos difíceis, me amparando.

Agradeço ao meu orientador, Dr. Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro e à minha coorientadora Maria de Fátima Fontes Lelis por toda a atenção, ensinamento, compreensão e apoio nessa jornada. A confiança que depositaram em mim fez toda a diferença no resultado das pesquisas.

Agradeço a todos os meus amigos: Marcela, Kirlene, Edgar e Francisco pelas palavras de apoio e conselhos nessa empreitada.

Agradeço à Betina, pois sem o seu apoio e conselhos eu não teria sequer iniciado o doutorado.

Agradeço à Roberta Frinhani, minha ex-aluna, amiga e parceira nas pesquisas, cujos ensinamentos foram essenciais na minha tese.

Agradeço aos meus colegas de trabalho do Biopráticas, Ana Cláudia, Jean e Bianca, que sempre foram prestativos e me ajudaram demais no desenvolvimento do meu projeto.

Agradeço a todos os alunos de Iniciação Científica que estiveram comigo e contribuíram de forma relevante no desenvolvimento do projeto de doutorado: Yana Luiza, Yuri Mosa, Henrique Demoner, Otávio Goronsio, Bianca Coutinho, Marcio Gabriel.

Agradeço a todos os membros da banca examinadora pela disponibilidade em avaliar este trabalho.

Agradeço à Universidade Vila Velha por todo o apoio concedido na realização de parte do meu projeto de doutorado em conjunto com os meus alunos de Iniciação Científica.

Agradeço à Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), a todos da PPGQUI que, de alguma forma, contribuíram para a realização do meu sonho, especialmente o Alex. Agradeço também ao Laboratório de Ultraestrutura Celular (LUCCAR) e sua equipe, especialmente o Flávio, sempre muito disponível e prestativo.

Agradeço ao LabPetro, principalmente à Suzy por toda a ajuda prestada de forma ágil e eficiente com documentos e dúvidas que surgiram durante o meu doutorado.

Agradeço ao LabÁguas e aos amigos Thaiany, Fernando, Bárbara, Jhenifer, Verônica e Luma por todo o apoio, troca de experiências e conhecimentos e à Mayara Lobo, por ser mega parceira e me apoiar nas maiores dificuldades.

Agradeço também a todas as pessoas que não acreditaram no meu potencial. Sem esse “incentivo” e a minha teimosia e dedicação, eu jamais conseguiria chegar até aqui.

“...mas pra quem tem pensamento forte, o impossível é só questão de opinião; e disso os loucos sabem, só os loucos sabem”.

Thiago Castanho/Chorão (Charlie Brown Jr.)

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características Físico-Químicas do Cristal Violeta.....	44
Tabela 2 – Características Físico-Químicas da Safranina	45
Tabela 3 – Parâmetros preconizados pelo CONAMA para efluentes líquidos	46
Tabela 4 – Potencial de redução padrão de espécies oxidantes	47
Tabela 5 – Relação de reagentes utilizados neste trabalho.....	57
Tabela 6 – Descrição da composição e temperatura utilizada na síntese das ferritas	59
Tabela 7 – Intervalo das variáveis com valores reais e codificados do planejamento experimental aplicado para a reação de degradação da solução de cristal violeta por processo Fenton.....	60
Tabela 8 – Matriz de planejamento experimental para a degradação do corante Cristal Violeta	61
Tabela 9 – Matriz do planejamento experimental DCCR para a degradação do cristal de violeta por meio do processo Fenton	62
Tabela 10 – Especificações do equipamento ICP-OES e do método utilizado	65
Tabela 11 – Matriz do planejamento experimental DCCR e resultados dos ensaios da reação de degradação do cristal de violeta por meio do processo Fenton degradação do cristal de violeta por meio do processo Fenton utilizando a ferrita AM1	77
Tabela 12 – Análise de variância (ANOVA) para a degradação do corante CV utilizando a ferrita AM1	80
Tabela 13 – Matriz do planejamento experimental DCCR e resultados dos ensaios da reação de degradação do cristal de violeta por meio do processo Fenton degradação do cristal de violeta por meio do processo Fenton utilizando as ferritas AM2, AM3 e AM4.....	83
Tabela 14 – Análise de variância (ANOVA) para a degradação do corante CV utilizando a ferrita AM2	86
Tabela 15 – Análise de variância (ANOVA) para a degradação do corante CV utilizando a ferrita AM3.....	87
Tabela 16 – Análise de variância (ANOVA) para a degradação do corante CV utilizando a ferrita AM4	87

Tabela 17 – Matriz do planejamento experimental com valores de constantes de velocidade e coeficientes de determinação dos ensaios de catálise utilizando a ferrita AM1 100

Tabela 18 – Tempo de meia-vida de degradação do cristal violeta dos 11 ensaios de catálise utilizando AM1 e realizados por Delineamento Central Compostos Rotacional 101

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma representando a Economia Linear.....	31
Figura 2 – Economia Circular	32
Figura 3 – Trajeto do rejeito de mineração que culminou em intensa destruição ambiental.....	35
Figura 4 - Reservatório UHE de Candonga.....	36
Figura 5 - Registro dos principais rompimentos de barragens e danos ao Estado de Minas Gerais	37
Figura 6 – Diferenças nas estruturas de bactérias Gram-positivas e Gram-negativas	40
Figura 7 – Etapas da coloração de Gram	40
Figura 8 – Diferenças microscópicas nas colorações de diferentes cepas de bactérias Gram-positivas e Gram-negativas.....	41
Figura 9 – Estruturas químicas do cristal violeta com diferentes protonações	43
Figura 10 – Estrutura química da Safranina	44
Figura 11 – Principais tipos de Processos Oxidativos Avançados.....	48
Figura 12 – Publicações sobre o POA Fenton e efluentes encontradas na plataforma Web of Science nos últimos 20 anos.	49
Figura 13 – Modelo de gráfico de superfície (a) de resposta e curva de contorno (b), onde X_1 e X_2 são variáveis independentes.....	54
Figura 14 – Difratoograma da amostra de rejeito de mineração.....	67
Figura 15 – Difratoograma da ferrita AM1 sintetizada à temperatura de 430 °C e proporção 4:1 (rejeito: CMC).....	68
Figura 16 – Difratoograma da ferrita AM2 sintetizada a temperatura de 430 °C e proporção 3:1 (rejeito: CMC).....	69
Figura 17 – Difratoograma das ferritas AM3 e AM4 sintetizadas a temperatura de 350 °C e proporções 3:1 e 4:1 de rejeito: CMC, respectivamente.....	70
Figura 18 – Imagens de MEV obtidas da amostra de ferrita AM1, nas ampliações de 1000x (a), 7.500x (b), 2000x (c) e 7.500x (d)	71
Figura 19 – Imagens de MEV obtidas da amostra de ferrita AM2, nas ampliações de 1000x (a), 7.500x (b), 2000x (c) e 7.500x (d)	72

Figura 20 – Imagens de MEV obtidas da amostra de ferrita AM3 nas ampliações de 2000x (a e b) e 7.500x (c, d)	73
Figura 21 – Imagens de MEV obtidas da amostra de ferrita AM4, nas ampliações de 1000x (a e b) e 7.500x (c, d)	74
Figura 22 – Imagens de MET obtidas da amostra de ferrita AM1, nas ampliações de 20 nm (a), 50 nm (b) e 100 nm (c).....	75
Figura 23 – Imagens de MET obtidas da amostra de ferrita AM2, nas ampliações de 20 nm (a), 50 nm (b) e 200 nm (c).....	75
Figura 24 – Imagens de MET obtidas da amostra de ferrita AM3, nas ampliações de 50 nm (a), 100 nm (b) e 200 nm (c).....	75
Figura 25 – Imagens de MET obtidas da amostra de ferrita AM4, nas ampliações de 50 nm (a), 100 nm (b) e 200 nm (c).....	76
Figura 26 – Curva analítica do corante cristal violeta	76
Figura 27 – Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a degradação do corante cristal violeta por Fenton Heterogêneo utilizando a ferrita AM1	80
Figura 28 – Superfície de resposta para a degradação do cristal violeta utilizando a ferrita AM1	81
Figura 29 – Curva de contorno do modelo de superfície de resposta para a degradação do cristal violeta utilizando a ferrita AM1	82
Figura 30 – Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a degradação do corante cristal violeta por Fenton Heterogêneo utilizando a ferrita AM2	85
Figura 31 – Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a degradação do corante cristal violeta por Fenton Heterogêneo utilizando a ferrita AM3	85
Figura 32 – Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a degradação do corante cristal violeta por Fenton Heterogêneo utilizando a ferrita AM4	86
Figura 33 – Mudanças de absorção espectral UV/Vis da solução do corante CV nas condições experimentais (50,00 mL da solução de CV à 10,00 mg.L ⁻¹ , X ₁ = 373,34 mg.L ⁻¹ (concentração de H ₂ O ₂), X ₂ =18,39 mg de ferrita AM1, T = 25 °C, pH 6,38)...	89
Figura 34 – Representação simplificada das reações químicas relacionadas à degradação do corante cristal violeta a partir do processo Fenton.	90
Figura 35 – Eficiência de degradação da solução do corante CV em função do tempo de reação nas condições experimentais (50,00 mL da solução de CV à 10,00 mg.L ⁻¹ ,	

$X_1 = 373,34 \text{ mg.L}^{-1}$ (concentração de H_2O_2), $X_2 = 18,39 \text{ mg}$ de ferrita AM1, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH } 6,38$).....	91
Figura 36 – Eficiência de catálise do cristal violeta em função do tempo de reação nas condições experimentais consideradas ótimas para AM1 (50,00 mL da solução de CV à $10,00 \text{ mg.L}^{-1}$, $X_1 = 373,34 \text{ mg.L}^{-1}$ (concentração de H_2O_2), $X_2 = 18,39 \text{ mg}$ de ferrita, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH } 6,38$) utilizando as ferritas AM1, AM2, AM3 e AM4.	92
Figura 37 – Catálise por processo Fenton Heterogêneo nas condições experimentais (50,00 mL da solução de CV à $10,00 \text{ mg.L}^{-1}$, $X_1 = 373,34 \text{ mg.L}^{-1}$ (concentração de H_2O_2), rejeito de mineração = $18,39 \text{ mg}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH } 6,38$	93
Figura 38 – Gráficos de cinética de degradação dos ensaios de degradação do cristal violeta pelo processo Fenton nas condições experimentais (50,00 mL da solução de CV à $10,00 \text{ mg.L}^{-1}$, $X_1 = 258,20 \text{ mg.L}^{-1}$ (concentração de H_2O_2), $X_2 = 11,50 \text{ mg}$ de ferrita AM1, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH } 6,38$).	94
Figura 39 – Gráficos de cinética de degradação dos ensaios de degradação do cristal violeta pelo processo Fenton nas condições experimentais (50,00 mL da solução de CV à $10,00 \text{ mg.L}^{-1}$, $X_1 = 541,80 \text{ mg.L}^{-1}$ (concentração de H_2O_2), $X_2 = 11,50 \text{ mg}$ de ferrita AM1, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH } 6,38$).	95
Figura 40 – Gráficos de cinética de degradação dos ensaios de degradação do cristal violeta pelo processo Fenton nas condições experimentais (50,00 mL da solução de CV à $10,00 \text{ mg.L}^{-1}$, $X_1 = 258,20 \text{ mg.L}^{-1}$ (concentração de H_2O_2), $X_2 = 18,50 \text{ mg}$ de ferrita AM1, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH } 6,38$).	95
Figura 41 – Gráficos de cinética de degradação dos ensaios de degradação do cristal violeta pelo processo Fenton nas condições experimentais (50,00 mL da solução de CV à $10,00 \text{ mg.L}^{-1}$, $X_1 = 541,80 \text{ mg.L}^{-1}$ (concentração de H_2O_2), $X_2 = 18,50 \text{ mg}$ de ferrita AM1, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH } 6,38$).	96
Figura 42 – Gráficos de cinética de degradação dos ensaios de degradação do cristal violeta pelo processo Fenton nas condições experimentais (50,00 mL da solução de CV à $10,00 \text{ mg.L}^{-1}$, $X_1 = 200,00 \text{ mg.L}^{-1}$ (concentração de H_2O_2), $X_2 = 15,00 \text{ mg}$ de ferrita AM1, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH } 6,38$).	96
Figura 43 – Gráficos de cinética de degradação dos ensaios de degradação do cristal violeta pelo processo Fenton nas condições experimentais (50,00 mL da solução de CV à $10,00 \text{ mg.L}^{-1}$, $X_1 = 600,00 \text{ mg.L}^{-1}$ (concentração de H_2O_2), $X_2 = 15,00 \text{ mg}$ de ferrita AM1, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH } 6,38$).	97

Figura 44 – Gráficos de cinética de degradação dos ensaios de degradação do cristal violeta pelo processo Fenton nas condições experimentais (50,00 mL da solução de CV à 10,00 mg.L ⁻¹ , X ₁ = 400,00 mg.L ⁻¹ (concentração de H ₂ O ₂), X ₂ = 10,00 mg de ferrita AM1, T = 25 °C, pH 6,38).	97
Figura 45 – Gráficos de cinética de degradação dos ensaios de degradação do cristal violeta pelo processo Fenton nas condições experimentais (50,00 mL da solução de CV à 10,00 mg.L ⁻¹ , X ₁ = 400,00 mg.L ⁻¹ (concentração de H ₂ O ₂), X ₂ = 20,00 mg de ferrita AM1, T = 25 °C, pH 6,38).	98
Figura 46 – Gráficos de cinética de degradação dos ensaios de degradação do cristal violeta pelo processo Fenton nas condições experimentais (50,00 mL da solução de CV à 10,00 mg.L ⁻¹ , X ₁ = 400,00 mg.L ⁻¹ (concentração de H ₂ O ₂), X ₂ = 15,00 mg de ferrita AM1, T = 25 °C, pH 6,38).	98
Figura 47 – Gráficos de cinética de degradação dos ensaios de degradação do cristal violeta pelo processo Fenton nas condições experimentais (50,00 mL da solução de CV à 10,00 mg.L ⁻¹ , X ₁ = 400,00 mg.L ⁻¹ (concentração de H ₂ O ₂), X ₂ = 15,00 mg de ferrita AM1, T = 25 °C, pH 6,38).	99
Figura 48 – Gráficos de cinética de degradação dos ensaios de degradação do cristal violeta pelo processo Fenton nas condições experimentais (50,00 mL da solução de CV à 10,00 mg.L ⁻¹ , X ₁ = 400,00 mg.L ⁻¹ (concentração de H ₂ O ₂), X ₂ = 15,00 mg de ferrita AM1, T = 25 °C, pH 6,38).	99
Figura 49 – Resultado da catálise por Fenton Heterogêneo do cristal violeta após o reuso da ferrita nas condições experimentais (50,00 mL da solução de CV à 10,00 mg.L ⁻¹ , X ₁ = 373,34 mg.L ⁻¹ (concentração de H ₂ O ₂), X ₂ = 18,39 mg de ferrita AM1, T = 25 °C, pH 6,38).....	102

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA – Análise de Variância

CMC – Carboximetilcelulose

CV – Cristal Violeta

DCCR – Delineamento Central Composto Rotacional

DRX – Difração de Raios X

ICP-OES – Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

POA – Processo Oxidativo Avançado

RSS – Resíduos de Serviço de Saúde

UV/Vis – Ultravioleta Visível

RESUMO

Os corantes, usados amplamente em laboratórios de análises clínicas, são uma grande preocupação ambiental devido ao elevado volume de águas residuais produzidas. Neste trabalho foi verificada a possibilidade de um tratamento alternativo aos convencionais para evitar o descarte inadequado desses efluentes laboratoriais no ambiente. O Fenton é um Processo Oxidativo Avançado eficiente para o tratamento de águas residuais. Nesse sentido, as ferritas produzidas a partir do rejeito de mineração de ferro foram avaliadas como catalisadores na reação de Fenton Heterogêneo na degradação do corante cristal violeta utilizado na técnica de coloração de Gram. Para identificar as melhores condições da massa de ferrita e concentração de peróxido de hidrogênio, foi aplicado um planejamento experimental denominado Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). Os melhores resultados foram observados com a ferrita AM1 e a partir da superfície de resposta foi possível observar um aumento na degradação do corante com o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio devido a geração de maior quantidade de espécies reativas no meio reacional. A degradação máxima foi de 93,00% ao utilizar 400,00 mg.L⁻¹ de H₂O₂ e 20,00 mg da ferrita. O modelo matemático gerado estimou uma degradação do cristal violeta de 93,00% após 60 minutos de reação e em condições ótimas encontradas pelo planejamento, correspondentes a 373,34 mg.L⁻¹ de peróxido de hidrogênio e 18,39 mg de ferrita. Os resultados de catálise realizados com as ferritas AM2, AM3 e AM4 mostraram que as variáveis ferrita e peróxido de hidrogênio não foram significativas, nem de forma linear nem quadrática, na degradação do cristal violeta, apesar de apresentarem eficiência na degradação de 80,46 %, 70,68 % e 70,10 %, respectivamente. Os resultados comprovam que a aplicação do rejeito como fonte de ferro na reação Fenton é promissora, além de eles apresentarem os fundamentos básicos para o entendimento dos principais fenômenos que ocorrem neste sistema, viabilizando assim a realização de estudos futuros que avaliem a aplicação industrial deste sistema.

Palavras-chave: Rejeito de Mineração, Corantes, Ferrita, Reação Fenton.

ABSTRACT

Dyes, widely used in clinical analysis laboratories, are an environmental concern due to the high volume of wastewater produced. This work verified the possibility of an alternative treatment to the conventional ones to avoid the inadequate disposal of these laboratory effluents in the environment. The Fenton process is an efficient Advanced Oxidative Process for wastewater treatment. In this sense, the ferrites produced from iron mining tailings were evaluated as catalysts in the Heterogeneous Fenton reaction in the degradation of the crystal violet dye used in the Gram staining technique. A design of experimental named Central Composite Rotational Design (CCRD) was applied to identify the best conditions of ferrite mass and hydrogen peroxide concentration. The best results were with AM1 ferrite and the response surface made it possible to observe an increase in the degradation of the dye with the increased concentration of hydrogen peroxide due to the generation of more reactive species in the reaction medium. The maximum degradation was 93,00 % when using 400,00 mg.L⁻¹ of H₂O₂ and 20,00 mg of ferrite. The mathematical model estimated a crystal violet degradation of 93,00 % after 60 minutes of reaction and under optimal conditions found by planning, corresponding to 373,34 mg.L⁻¹ of hydrogen peroxide and 18,39 mg of ferrite. The catalysis results performed with ferrites AM2, AM3 and AM4 showed that the variables ferrite and hydrogen peroxide were not significant, either linearly or quadratically, in the degradation of crystal violet, despite showing a maximum degradation of 80,46 %, 70,68 % and 70,10 %, respectively. The results prove that the use of tailings as a source of ferrite in the Fenton reaction is promising, in addition to presenting the foundations of the understanding of the main phenomena that occur in this system, thus enabling future studies to evaluate the industrial application of this system.

Keywords: Mining Tailings, Dyes, Ferrite, Fenton reaction.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	27
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	30
2.1 Resíduos sólidos	30
2.2 Rejeito da indústria de mineração	33
2.3 Corantes e o meio ambiente	38
2.3.1 Corantes utilizados em laboratórios de Análises Clínicas e de Microbiologia	38
2.3.1.1 Cristal Violeta	42
2.3.1.2 Corante Safranina ou Vermelho Básico 2	44
2.3.2 Legislações aplicadas a corantes utilizados em laboratórios de Análises Clínicas e de Microbiologia	45
2.4 Processos Oxidativos Avançados	47
2.4.1 Processo Fenton	49
2.4.2 Catalisador usado no Processo Fenton	51
2.5 Ferritas	52
2.6 Planejamento e Análise de Experimentos	53
3. OBJETIVOS	56
3.1 Objetivo geral	56
3.2 Objetivos específicos	56
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	57
4.1 Reagentes	57
4.2 Preparo da amostra de rejeito de mineração	57
4.3 Caracterização da amostra de rejeito de mineração	58
4.4 Síntese das ferritas	58
4.5 Caracterização das ferritas.....	59
4.6 Planejamento experimental do tipo Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR).....	60

4.7 Ensaio de catálise do corante cristal violeta por Fenton Heterogêneo	61
4.8 Comprovação experimental dos resultados nas condições ótimas de degradação do cristal violeta.....	63
4.9 Cinética reacional para a degradação do corante cristal violeta por processo Fenton heterogêneo	64
4.10 Análise do teor de ferro total residual na solução de cristal violeta após a catálise	64
4.11 Reutilização da ferrita em novos ciclos de catálise por Fenton Heterogêneo....	65
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
5.1 Caracterização estrutural da amostra de rejeito de mineração	66
5.2 Caracterização estrutural das ferritas.....	67
5.2.1 Difractometria de Raios-X.....	67
5.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	71
5.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão	74
5.3 Construção da curva analítica do Cristal Violeta	76
5.4 Avaliação dos efeitos das variáveis independentes na degradação do cristal violeta pelo processo Fenton Heterogêneo	77
5.4.1 Avaliação do planejamento de experimentos utilizando a ferrita AM1.....	77
5.4.2 Avaliação do planejamento de experimentos utilizando as ferritas AM2, AM3 e AM4.....	83
5.5 Comprovação experimental dos resultados nas condições ótimas de degradação do cristal violeta utilizando a ferrita AM1	88
5.6 Cinética reacional para a degradação do corante cristal violeta por processo Fenton Heterogêneo utilizando a ferrita AM1	93
5.7 Análise do teor de ferro total dissolvido em solução de cristal violeta após catálise utilizando a ferrita AM1	101
5.8 Reutilização da ferrita AM1 em novos ciclos de catálise do cristal violeta por Fenton Heterogêneo	102
6. CONCLUSÕES	104

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108
-------------------------------------	-----

1. INTRODUÇÃO

Os efluentes contendo corantes, quando lançados no corpo receptor sem o tratamento adequado, causam danos à vida aquática e aos seres humanos devidos aos seus efeitos tóxicos, carcinogênicos e mutagênicos.¹⁻⁴ A geração deste efluente e a sua destinação incorreta são um problema crescente. Devido a complexa estrutura química desses compostos, eles são resistentes à degradação biológica aeróbica, e a aplicação do sistema anaeróbico pode resultar na liberação de moléculas como as aminas aromáticas, o que inviabiliza o tratamento e requer a aplicação de uma técnica alternativa às convencionais.^{5,6}

A técnica de coloração de Gram é uma das mais utilizadas em laboratórios de análises clínicas e em aulas experimentais de ensino de microbiologia.^{4,7} Ela é importante para auxiliar no diagnóstico de doenças bacterianas, diferenciando as estruturas das paredes celulares bacterianas a partir da coloração adquirida após o tratamento com corantes.^{8,9} A aplicação do corante cristal violeta (N-[4-[bis-[4-dimetilamino)-fenil]-metileno]-2,5-ciclohexadieno-1-ilidino]-N-cloreto de metilmetanamínico) faz com que todas as classes de bactérias se coram de roxo.¹⁰ Essa substância é amplamente utilizada desde 1890 na medicina e como corante em processos industriais. O corante não é biodegradável, podendo persistir em diversos ambientes.^{11,12} Na etapa de identificação das bactérias também é utilizado o corante safranina ou vermelho básico (3,7-diamino-2,8-dimetil-5-fenil-fenazínio-cloro-dimetil-safranina) que penetra somente nas paredes vulneráveis de bactérias Gram-negativas, corando-as de rosa, e possui baixa dose letal em ratos (10.470,00 mg.kg⁻¹) quando comparado ao cristal violeta (420,00 mg.kg⁻¹).^{9,13,14,15}

Considerando o grande volume de águas residuais gerada no processo de análise microbiológica e diante da ineficiência dos métodos de tratamento convencionais, há uma necessidade crescente de pesquisas que proponham soluções inovadoras para o tratamento desse tipo de efluente.¹⁶ Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) surgiram como uma alternativa viável, atrativa e eficiente para a remoção de compostos orgânicos persistentes presentes nas matrizes aquosas.¹⁷ Eles se baseiam na produção de espécies transitórias oxidantes, principalmente o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que são altamente reativos e apresentam grande potencial de

degradação de compostos orgânicos até a sua mineralização.¹⁸ Dentre os POAs, os processos do tipo Fenton merecem destaque por sua eficiência no tratamento de efluentes contendo corantes. Nessa técnica, o peróxido de hidrogênio é utilizado como oxidante na presença de íons ferro para produção do radical hidroxila.¹⁹ A concentração de H_2O_2 é importante para que se obtenha uma melhor eficiência na degradação do corante, enquanto a quantidade de íons ferro é importante para a cinética da reação. O excesso de qualquer um destes reagentes pode diminuir a eficiência do processo Fenton devido ao sequestro do radical hidroxila.¹⁸ Embora o processo Fenton tenha sido relatado extensivamente na literatura, poucos trabalhos utilizam os rejeitos de mineração como fonte de ferro no processo.

Os rejeitos gerados no beneficiamento do minério de ferro são depositados em barragens, que são uma problemática para as mineradoras e principalmente para a população ao entorno dessas barragens devido ao risco de acidentes.^{20,21,22} Estudos realizados por Garcia *et al.*(2017)²³ estimam que pelo menos 126 barragens de mineração no Brasil estejam vulneráveis nos próximos anos. Em um período de menos de 4 anos, duas barragens de resíduos de minério de ferro romperam em Minas Gerais, sendo estes uns dos maiores desastres ambientais ocorridos em território brasileiro. A ruptura da barragem de Fundão, em Minas Gerais, em 2015, liberou um volume estimado de 34 milhões de m³ de rejeitos de mineração, água e materiais utilizados em sua construção. Ela afetou o leito do Rio Doce e a população ribeirinha, atingindo cidades de Minas Gerais e cidades do Espírito Santo, chegando até o oceano.^{20,24,25,26} Bento Rodrigues, município de Mariana, foi praticamente todo soterrado pela avalanche de volume de lama, que fizeram 18 vítimas fatais. O IBAMA estima que, dos 251 imóveis daquela localidade, 207 foram destruídos.²⁰ No ano de 2019, em Brumadinho, Minas Gerais, outra barragem se rompeu, trazendo diversos impactos ambientais e socioeconômicos.^{27,28,29}

A crescente demanda mundial por matérias primas minerais levou ao aumento da exploração mineral e, paralelamente, ao desenvolvimento de pesquisas que visam o aproveitamento do rejeito de mineração.^{30,31,32,33} Dessa forma, é muito importante que pesquisas sejam desenvolvidas com o intuito de mitigar problemas ambientais causados pelos rejeitos de mineração acumulados em diversas regiões do Brasil. Além do rejeito de mineração, os corantes utilizados na análise microbiologia na

coloração de Gram também apresentam grande potencial de contaminação do meio ambiente.^{3,5,15} Assim, o reaproveitamento do rejeito de mineração na produção de ferritas e a sua aplicação como catalisador na reação Fenton para degradação de corante proveniente da técnica de Gram correspondem a alternativas socioeconômicas e sustentáveis, visto que apresentam baixo custo e agregam valor ao resíduo, além de mitigar impactos ambientais.^{28,33,34} Do ponto de vista da química verde, o presente trabalho apresenta um processo que aplica o princípio da economia circular por fundamentar-se em um desenvolvimento sustentável na produção de um catalisador de baixo custo, permitindo a redução do consumo de matérias primas que seria destinada as barragens. As melhores condições de catálise são definidas a partir do planejamento experimental denominado Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR).

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Resíduos sólidos

A preocupação mundial com a questão da geração de resíduos está mudando o olhar sobre as políticas ambientais. No Brasil, a Lei nº 12.305/2010³⁵, que estabeleceu a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) foi um marco regulatório para a gestão e o gerenciamento dos resíduos sólidos e disposição final ambientalmente adequada. Ela trouxe como alguns dos objetivos, a adoção, desenvolvimento e aprimoramento de tecnologias apropriadas de forma de minimizar impactos ambientais inerentes à gestão e disposição dos resíduos (art. 7º, IV), prevendo, inclusive, a recuperação e o aproveitamento energético como alternativas para tal finalidade (art. 7º, XIV).

O artigo 55 da Lei nº 12.305/2010³⁵ diz que a União, os Estados e Municípios teriam até 2012 para elaborar um Plano Nacional de Resíduos Sólidos, o que não aconteceu. Embora tenha expirado em 2014 o prazo inicial para os Estados e Municípios se adequassem à legislação, somente em 2020 o Plano Nacional foi disponibilizado para consulta pública.

O modelo tradicional de produção industrial, baseado na extração de matérias-primas e sua transformação, gera resíduos ao longo do processo, causando muitos impactos ambientais, deixando de criar oportunidades para resgatar e elevar o valor incorporado nos resíduos, que contribuiria com a promoção de um futuro sustentável.³⁶

A economia linear, atual modelo econômico, é responsável pela geração de quantidades crescentes de resíduos sólidos. O atual modelo de produção está chegando ao seu limite, pois os recursos materiais e energéticos são finitos.³⁷ O fluxograma apresentado na Figura 1 resume esse modelo.

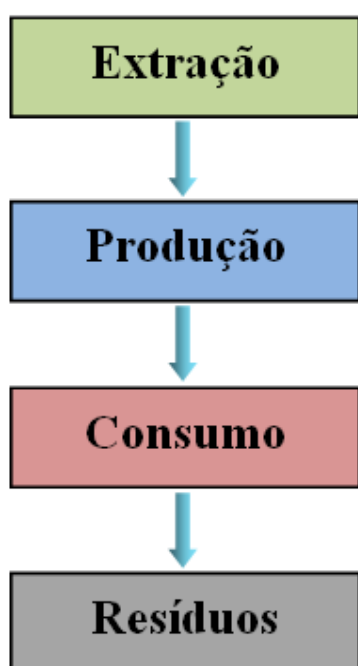


Figura 1 – Fluxograma representando a Economia Linear
Fonte: Adaptado de Gonçalves (2019).³⁷

De acordo com Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (2020)³⁸, a geração de resíduos sólidos, em 2033, chegará à marca de 100 milhões de toneladas, representando um chamado urgente por políticas públicas mais incisivas a não geração e à reutilização de materiais. Em 2020 foram catalogados 79,6 milhões de toneladas de resíduos sólidos. Esse tipo de economia está se tornando insustentável, visto que para ter maior retorno econômico, é necessário ter cada vez mais a extração e produção de recursos naturais.³⁹

A reciclagem de resíduos sólidos no Brasil poderia ser mais expressiva, principalmente após a instauração da Política Nacional de Resíduos Sólidos. Porém, o país reciclou apenas 2,2% no ano de 2020. A meta do Plano Nacional de Resíduos Sólidos é que 20% do material seco coletado seja reciclado até 2040 e que 100% dos municípios tenham seus planos de gestão integradas de resíduos.⁴⁰

Para contribuir com o desenvolvimento sustentável, garantir bons resultados ao longo do tempo e ainda atrair investimentos, as indústrias têm se dedicado cada vez mais ao conceito de economia circular.⁴¹ A economia circular, propõe o equilíbrio entre a economia, a sociedade e o meio ambiente. Ela associa o desenvolvimento sustentável a um melhor uso dos recursos naturais, com o aproveitamento maior da matéria prima, por meio de novos modelos de negócios e a otimização nos processos

de fabricação com menor dependência da matéria prima virgem. A economia circular atribui valor ao que anteriormente era considerado resíduo, como é apresentado na Figura 2.³⁷

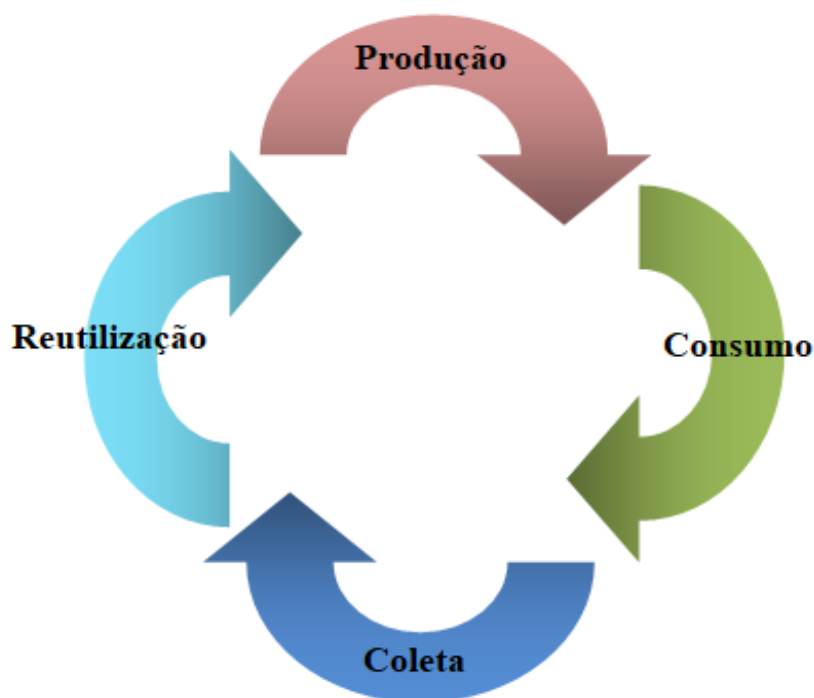


Figura 2 – Economia Circular
Fonte: Adaptado de Gonçalves (2019).³⁷

A Logística Reversa é uma importante ferramenta da economia circular. Ela é caracterizada na Lei nº 12.305/2010³⁵ (art. 3º, inciso XII) por um conjunto de ações destinadas a viabilizar a coleta e restituição dos resíduos sólidos ao setor empresarial. O seu objetivo é o reaproveitamento, em seu ciclo ou em outros ciclos produtivos, ou destinação final ambientalmente adequada de um resíduo, atrelada ao princípio da Responsabilidade Compartilhada.⁴² A Responsabilidade Compartilhada envolve o consumidor, o comerciante, a indústria e o setor público, e juntos fazem com que os resíduos sejam aproveitados, reciclados e tenham o destino adequado.

A Lei 12.305/2010³⁵ em seu artigo 33 traz uma série de produtos nos quais seus fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes estão obrigados a implementar a logística reversa. Além de todo o planejamento criado para tratar os resíduos sólidos, o art. 3º da Lei nº 12.305/2010³⁵ trouxe uma série de definições

capazes de elucidar as possíveis dúvidas de interpretações além da prevista pelo legislador. De acordo com a Lei, rejeitos são resíduos sólidos que, depois de esgotadas todas as possibilidades de tratamento e recuperação por processos tecnológicos disponíveis e economicamente viáveis, não apresentem outra possibilidade além da disposição final ambientalmente adequada. Já os resíduos são materiais, substâncias, objetos ou bens descartados que pode ser reutilizado ou reciclado.

Assim, é de suma importância que pesquisas sejam realizadas com o intuito de criar formas de utilização do rejeito, diminuindo o seu acúmulo em barragens.

2.2 Rejeito da indústria de mineração

O ferro é o principal minério de exportação do Brasil e se encaixa no cenário atual de recente aquecimento da demanda mundial pelo minério de ferro, alimentado principalmente pela China. De acordo com o Anuário Mineral Brasileiro da Agência Nacional de Mineração (2021)⁴³, a produção bruta de minério de ferro no ano de 2020 no Brasil foi de aproximadamente 523 milhões de toneladas, sendo cerca de 387 milhões de toneladas destinada ao beneficiamento. Minas Gerais (Quadrilátero Ferrífero) e Pará (Serra dos Carajás) são os estados brasileiros mais importantes para a mineração de ferro, produzindo em 2020 aproximadamente 203 e 188 milhões, respectivamente. O Quadrilátero Ferrífero em Minas Gerais é considerado o maior produtor de minério de ferro no Brasil.⁴⁴

A escolha do processo de beneficiamento do minério de ferro depende da composição mineral, do teor de ferro e do grau de liberação de ferro dos minerais de ganga.³² As jazidas de minério de ferro vêm demonstrando fortes alterações no perfil e na relação entre os dois tipos de minério de ferro encontrados no Brasil (hematítico e itabirítico) com a evolução da lavra nos últimos anos. Observa-se um aumento do minério itabirítico na matriz de minério que alimenta as usinas de beneficiamento. Ele possui cerca de 50% de ferro e teores mais elevados de contaminantes, principalmente sílica, em relação ao minério hematítico, que possui teor de ferro superior a 60%.⁴⁵ Em ambos os casos, esses minerais são ricos em hematita (α -Fe₂O₃). Porém, a magnetita (Fe₃O₄), a limonita (Fe₂O₃.H₂O), goethita (α -FeOOH) e siderita (FeCO₃) também são encontradas em concentrações consideráveis.⁴⁶

O beneficiamento do minério de ferro é um conjunto de operações realizadas que permite adequar os minerais em produtos com características e qualidades que atendem às especificações dos demais setores industriais que os empregam.⁴⁷ Em geral, onde o teor de ferro já é alto (por exemplo, na Serra dos Carajás), o processamento é uma simples moagem e separação por granulometria para obter o produto. No entanto, o minério de ferro encontrado no Quadrilátero Ferrífero (MG) requer etapas de concentração, pois a separação granulométrica não é capaz de gerar um produto com elevado teor de ferro. O processo de beneficiamento se inicia com a extração, britagem, moagem, peneiração e separação de uma fase rica em sílica pelo processo de flotação. Esse processo de separação é bastante comum para o minério de ferro itabirito.^{21,48,49}

Dessa forma, o beneficiamento do minério de ferro produz elevadas quantidades de rejeitos, que são depositados em barragens.⁵⁰ No Brasil, aproximadamente 95% dos rejeitos de mineração estão distribuídos em 672 barragens de contenção, sendo 340 localizadas no estado de Minas Gerais.²⁸

O destino inadequado do rejeito de mineração, além de causar desperdícios, é um grande problema para a mineradora e, principalmente para a população ao redor das minas devido ao armazenamento em barragens e ao risco de acidentes.^{46,51}

Em dezembro de 2015, o rompimento da barragem de Fundão, localizada em Mariana-MG, liberou mais de 39 milhões de m³ de rejeito para o meio ambiente, ocasionando impactos de grandes proporções em todas as matrizes ambientais além da morte de 19 pessoas. Esse rompimento resultou em intensa destruição nos povoados próximos à jusante da mineradora e diversos outros impactos que se estenderam por 663 km, alterando significativamente as condições da bacia do rio Doce, tanto no contexto mineiro quanto capixaba.²⁴

A onda de rejeitos, composta principalmente por óxido de ferro e sílica, soterrou o subdistrito de Bento Rodrigues e deixou um rastro de destruição, percorrendo 663,2 km de cursos d'água, desceu pelo córrego Santarém e seguiu pelos rios Gualaxo do Norte, Carmo e Doce até o mar no Espírito Santo, como apresentado na Figura 3.⁵²

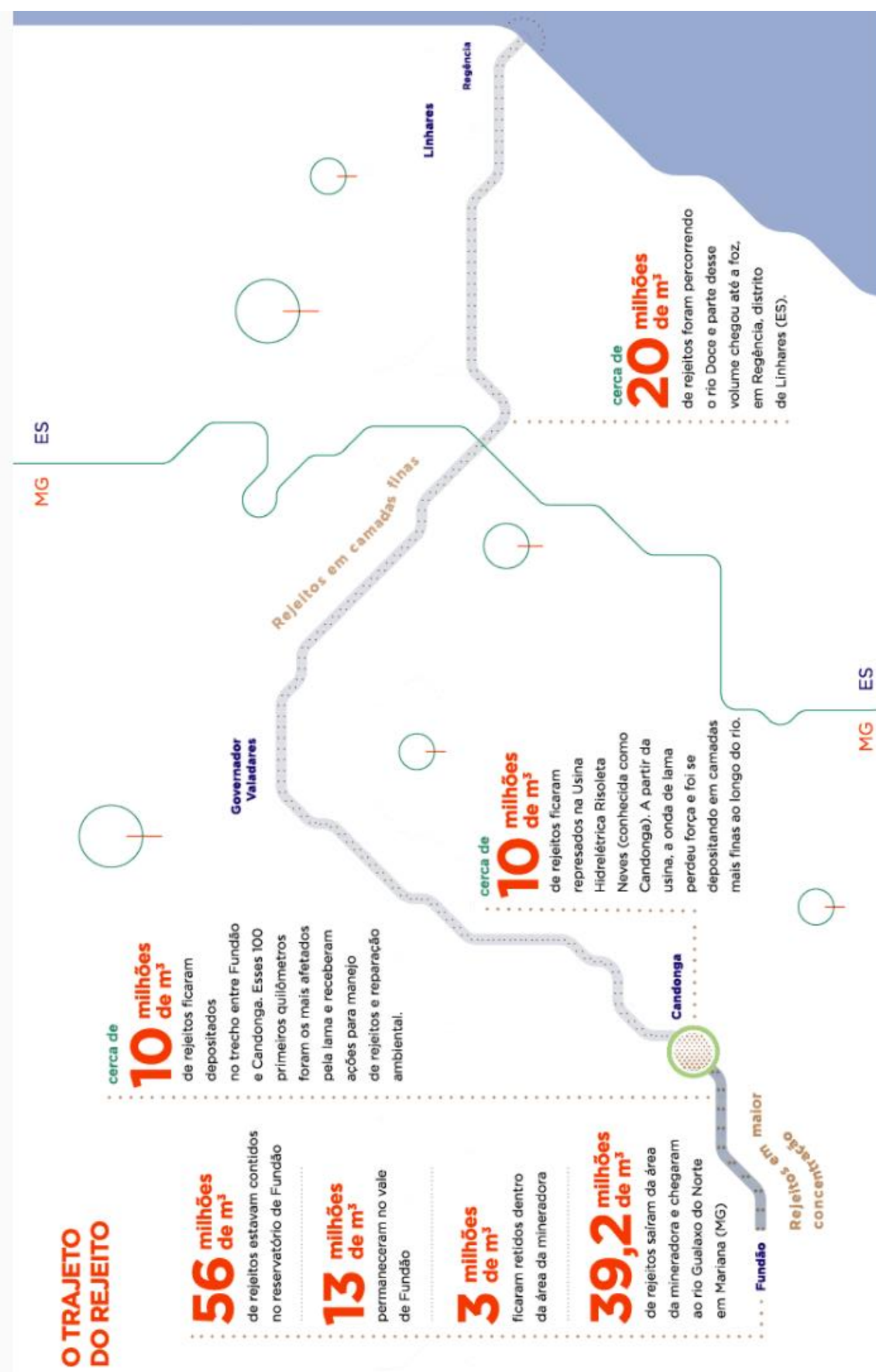


Figura 3 – Trajeto do rejeito de mineração que culminou em intensa destruição ambiental.
Fonte: Agência Nacional das Águas (2015).²⁰

Grande parte dos materiais carreados ficou acumulada no reservatório da hidrelétrica de Candonga, e no trecho entre Candonga e UHE Baguari.²⁰ Cerca de 10,5 milhões de metros cúbicos de sedimentos ficaram retidos no reservatório da Usina Hidrelétrica (UHE) Candonga, apresentado na Figura 4, volume que equivale a 30% dos rejeitos derramados com o rompimento da barragem de Fundão.⁵³



Figura 4 - Reservatório UHE de Candonga
Fonte: Agência Nacional de Águas (2015).²⁰

Outro grave acidente foi em janeiro de 2019 com a barragem de rejeito de mineração de ferro em Brumadinho (Barragem do Feijão, MG), matando diversas pessoas e liberando em torno de 12 milhões de m³ de rejeito em torno da mina e atingindo o rio Paraopeba, matando 272 pessoas.⁵⁴

Ao longo do século XX e, mais particularmente, nos últimos 50 anos a exposição população aos riscos de desastres vem crescendo no Brasil e no mundo mais rapidamente do que as capacidades de redução da vulnerabilidade, resultando em intensos e extensos impactos.²² Diversos eventos trágicos relacionados a essa atividade foram descritos no Brasil. Nenhum deles atingiu proporções como o acidente de Mariana. Na Figura 5 estão descritos os principais desastres referentes ao rompimento da barragem de rejeito que aconteceram a partir da década de 80 no estado de Minas Gerais.^{20,55}

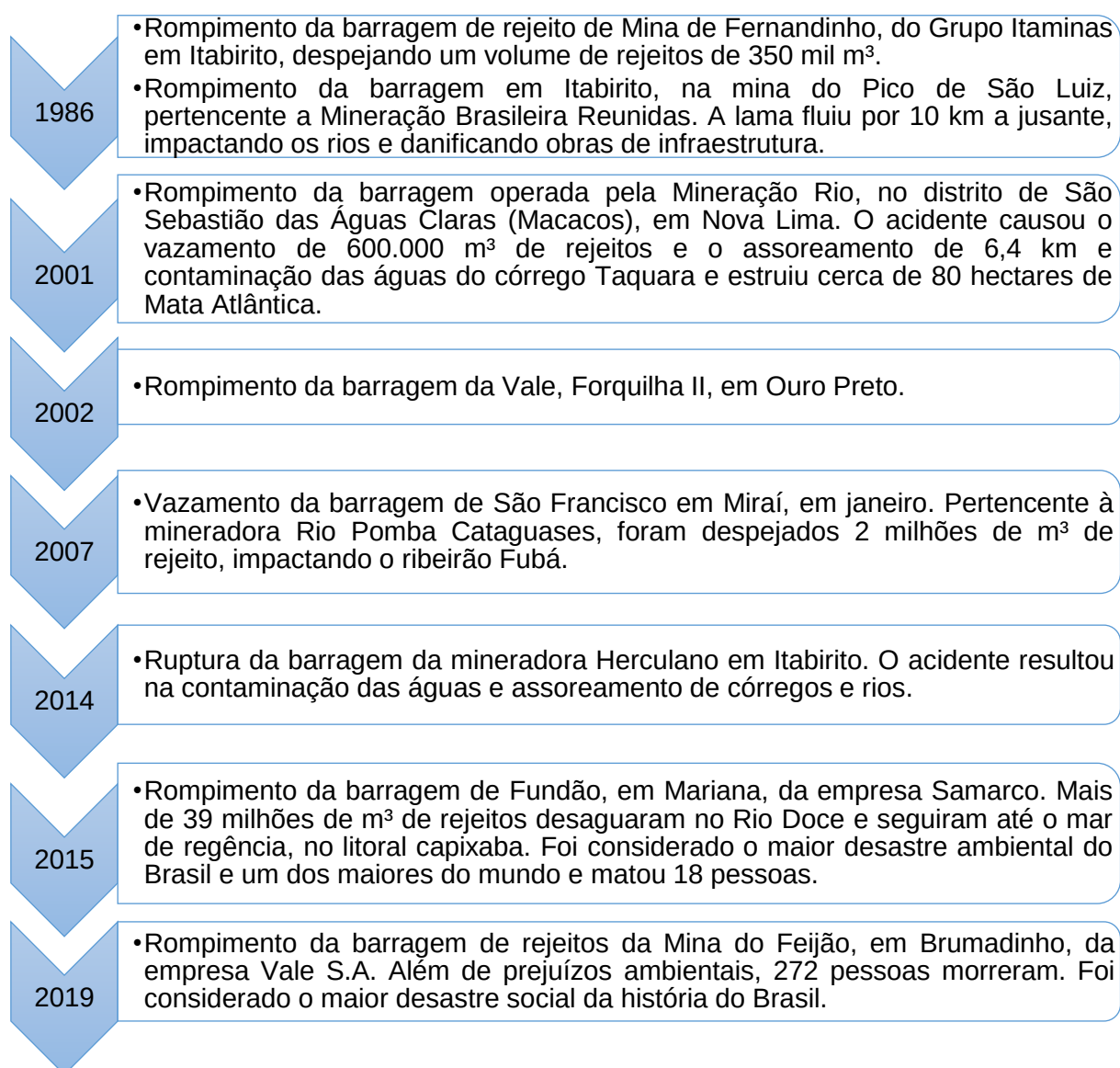


Figura 5 - Registro dos principais rompimentos de barragens e danos ao Estado de Minas Gerais
 Fonte: Adaptado de: Agência Nacional de Águas (2015).²⁰; Rocha (2021).⁵⁵

O aumento da produção de rejeitos de minério de ferro se confronta com a Lei 14.066 (2020)⁵⁶, promulgada em 30 de setembro de 2020, no qual a indústria de mineração de ferro no Brasil não pode armazenar os rejeitos em barragem. Atualmente, as indústrias de mineração de ferro devem usar filtro prensa para produzir pilhas de rejeito e armazenamento seguro.

É de grande importância a pesquisa envolvendo a conversão de rejeitos de mineração de ferro em produtos de valor agregado. O elevado teor de sílica e a presença significativa de ferro e outros componentes torna o rejeito uma matéria-prima com uso potencial na fabricação de novos materiais. Alguns estudos apresentam

opções sustentáveis para o aproveitamento do rejeito na fabricação de tijolos e cerâmicas²⁵, concreto²⁹, materiais para pavimentação²⁷, pigmentos na produção de tintas adsorventes³⁰, zeólitas³¹ e catalisadores.^{28,33,57}

2.3 Corantes e o meio ambiente

Os corantes sintéticos comerciais são bastante utilizados como matérias-primas nos de diferentes processos indústrias e se tornou um dos principais causadores dos problemas ambientais⁵⁸. A liberação de águas residuais para o ambiente natural é muito problemática para a vida aquática e humana, podendo causar mutações, câncer, reações alérgicas, problema ao feto e até depressão do sistema nervoso central.¹⁻⁴

As indústrias têxteis são grandes consumidoras de água doce em seus processos, produzindo enorme quantidade de efluente colorido contaminado com diversos tipos de corantes sintéticos.^{59,60} Os corantes também são muito utilizados na indústria de alimentos, cosméticos e em laboratórios de Análises Clínicas e de Microbiologia⁵⁸ e são considerados poluentes orgânicos recalcitrantes ou refratários.⁶¹ Devido às suas complexas estruturas químicas, eles são resistentes aos tratamentos convencionais, como coagulação/floculação, adsorção em carvão ativado, precipitação e separação por membrana, como a ultrafiltração e osmose reversa⁶² que, em sua maioria, envolvem apenas a transferência de fase de líquido para sólido.³ O uso do sistema biológico anaeróbio para tratamento de efluentes com corantes do tipo azo, por exemplo, pode resultar na clivagem das ligações azo e na liberação de aminas aromáticas, altamente tóxicas e cancerígenas, inviabilizando o tratamento.⁵ As limitações no tratamento de águas residuais têm incentivado de forma desafiadora a busca de técnicas de tratamentos da remoção de cor de águas residuais a partir de tecnologias mais baratas e ecologicamente corretas.⁴

2.3.1 Corantes utilizados em laboratórios de Análises Clínicas e de Microbiologia

A quantidade cada vez maior de Resíduos de Serviços de Saúde (RSS) tornou o seu manuseio e gerenciamento uma questão desafiadora quando se trata do meio ambiente.⁶³ De acordo com RDC nº 222, de 22 de março de 2018⁶⁴, consideram-se

RSS os resíduos gerados pelos serviços de saúde humana ou animal, como laboratórios de produtos para a saúde, drogarias, unidades de saúde e outros similares.

Apesar de a quantidade de resíduos líquidos produzidos em Laboratórios de Análises Clínicas e Microbiológicas não ter sido estimada e nem padronizada no Brasil, o grande volume produzido pode favorecer o descarte de forma irregular, levando à contaminação de águas e do solo.⁶⁵

O uso de corantes em processos de identificação em laboratórios de Análises Clínicas e de Microbiologia é baseado nas propriedades físico-químicas dessas substâncias. A técnica de Gram é um dos mais importantes métodos de coloração de microrganismos.⁵⁸ Ele é importante para auxiliar no diagnóstico de doenças bacterianas, permitindo diferenciar bactérias com diferentes estruturas de parede celular a partir da coloração que estas adquirem após tratamento com os reagentes químicos específicos.^{9,22}

A técnica de Gram permite que muitas das bactérias associadas a infecções sejam prontamente observadas e identificadas como Gram-positivas e Gram-negativas. Elas se diferenciam basicamente, a partir das suas paredes celulares. As bactérias Gram-positivas possuem cerca de 90% da sua parede formada por peptídeoglicano. Já as bactérias Gram-negativas possuem uma parede mais complexa. Ela é formada por uma pequena camada de peptídeoglicano e uma membrana externa.⁶⁶ A Figura 6 apresenta com detalhes as diferenças citadas.

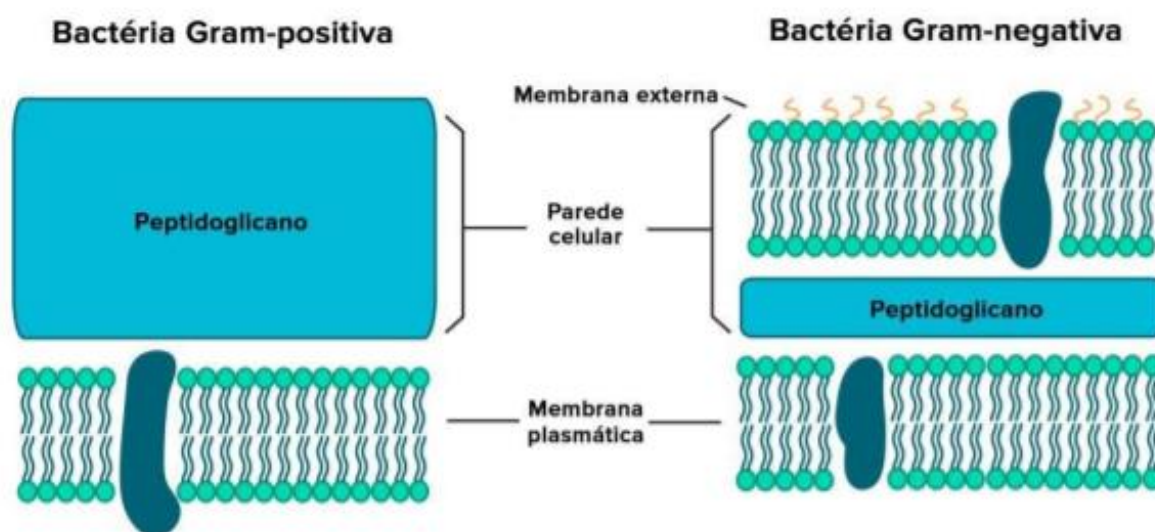


Figura 6 – Diferenças nas estruturas de bactérias Gram-positivas e Gram-negativas
Fonte: Almeida (2019).⁶⁷

A técnica de coloração de Gram é realizada após o esfregaço na lâmina com o corante cristal violeta, sendo relativamente simples e rápida. As etapas da coloração estão citadas na Figura 7.

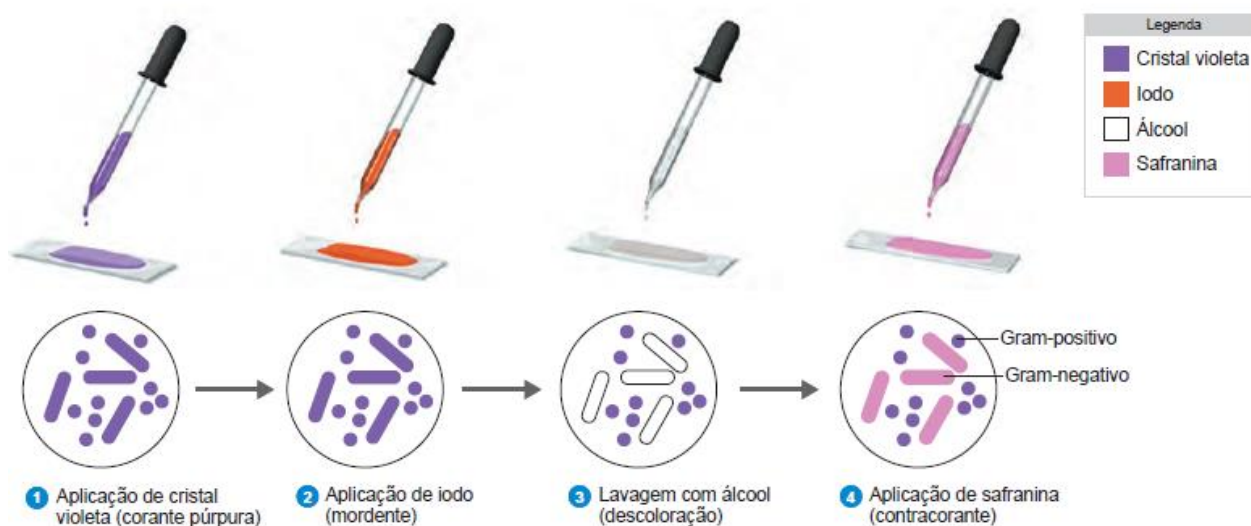


Figura 7 – Etapas da coloração de Gram
Fonte: Tortora (2012).⁶⁸

A aplicação do Cristal Violeta (corante primário) faz com que todas as classes de bactérias se coram de roxo. O Lugol (mordente) é adicionado e interage com o

corante Cristal Violeta (CV), formando o complexo iodo-pararosanilina, responsável pela fixação do corante primário nas estruturas do microrganismo. Em seguida é feita a lavagem das lâminas usando acetona ou etanol. Ocorre, então, a extração dos lipídeos da parede celular (lipopolissacarídeos), aumentando a permeabilidade das bactérias Gram-negativas, que perdem a coloração com a saída do complexo. As bactérias Gram-positivas, por possuem grandes quantidades de peptidoglicanos, retêm o complexo formado com mais intensidade. Na última etapa é utilizado o corante Safranina ou Vermelho Básico 2 (VB), que penetra somente nas paredes vulneráveis de Bactérias Gram-negativas, corando-as de rosa e permitindo, então, a distinção entre bactérias com parede celular mais ou menos rica em peptidoglicanos.⁹ A Figura 8 é uma representação da visualização das lâminas em microscópio óptico de algumas cepas de bactérias Gram-positivas e Gram-negativas após a coloração com a técnica de Gram.

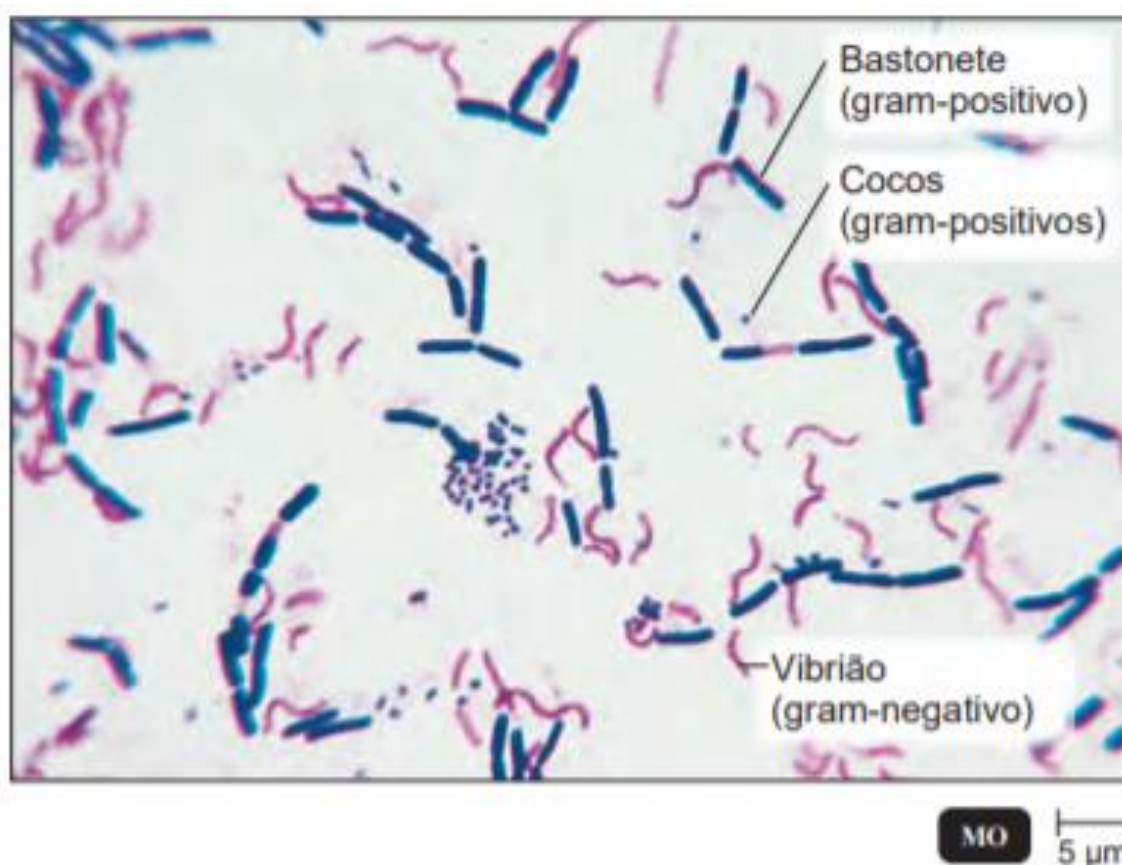


Figura 8 – Diferenças microscópicas nas colorações de diferentes cepas de bactérias Gram-positivas e Gram-negativas
Fonte: Tortora (2012).⁶⁸

2.3.1.1 Cristal Violeta

O Cristal Violeta (CV), também conhecido como Cloreto de Hexametilpararosanilina, Violeta de Metila e Violeta de Genciana, é um corante catiônico e solúvel em água e de coloração intensamente roxa.¹⁰

O pH é um fator de interferência na protonação da molécula do CV e, consequentemente, na sua coloração. Em valores de pH baixo ele fica amarelo e com todos os três átomos de nitrogênio carregados positivamente, sendo dois deles na forma protonada. À medida que ocorre um aumento do pH, o CV adquire a coloração esverdeada e com duas cargas positivas, sendo uma delas proveniente da protonação de um átomo de nitrogênio. A coloração violeta, com absorbância máxima em 589 nm é observada quando a molécula orgânica está com os átomos de nitrogênio desprotonados, em pH próximo de 7,0, e com somente uma carga positiva. E, em meio fortemente alcalino (pH próximo a 14), ocorre um ataque nucleofílico ao carbono central pelas hidroxilas, formando o trifenilmetanol, que é incolor e sem carga. A coloração desse composto orgânico ocorre em detrimento do anel quinóide (possui $N=C$), considerado o grupo cromóforo do CV.^{69,70} As estruturas químicas do CV em diferentes pHs estão apresentados na Figura 9.

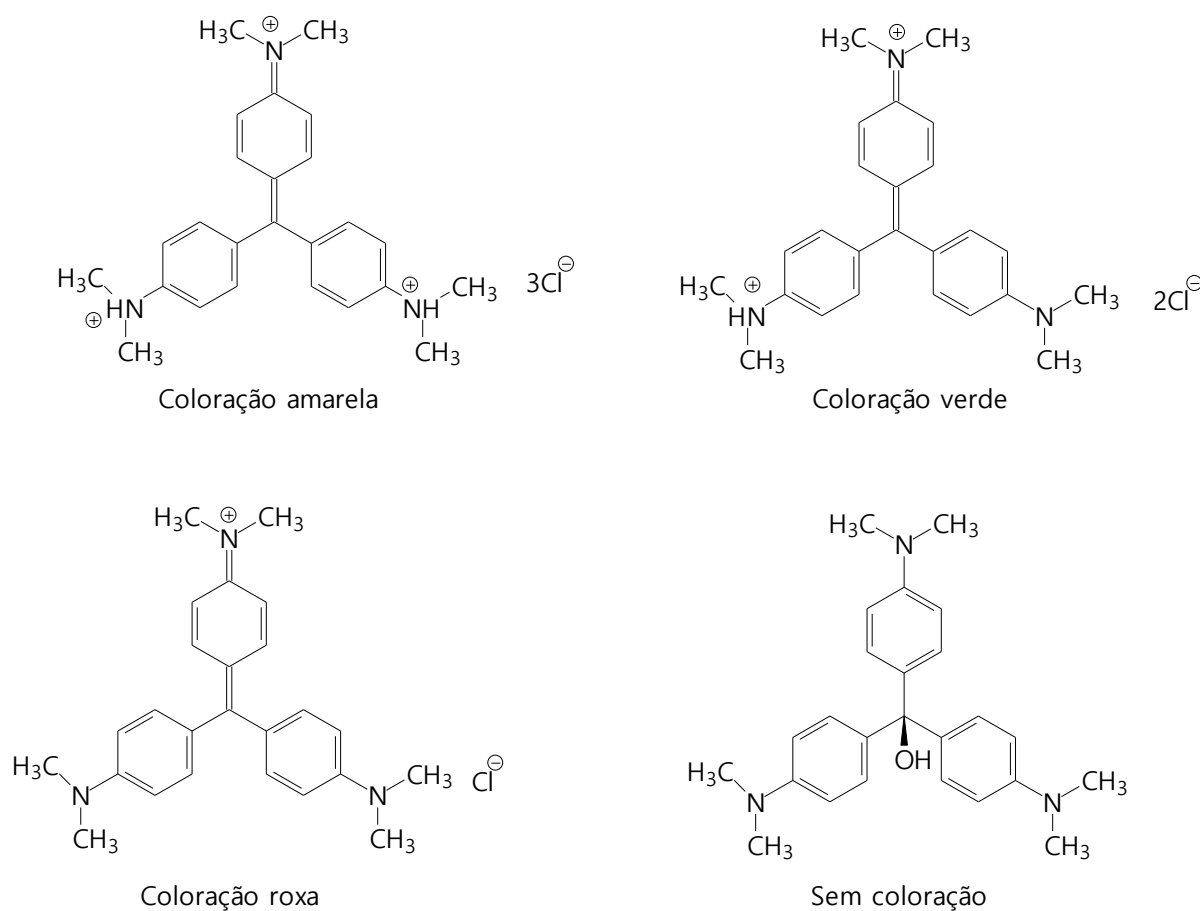


Figura 9 – Estruturas químicas do cristal violeta com diferentes protonações

Fonte: Adams (1914)⁶⁹; Goes (2013).⁷⁰

O CV é tóxico para seres humanos e pode causar irritação das mucosas, tosse e dificuldade em respirar, lesões oculares graves e danos ao trato gastrointestinal.¹⁰ É amplamente empregado para os mais diversos fins como desinfecção, tratamento de queimaduras sérias e outras lesões de pele e gengivas, tingimento de papel, fibras acrílicas, couro, carimbo decorte de carne, em mistura de rações para aves, na indústria têxtil além da identificação de bactérias pelo método de coloração de Gram.⁷¹ As principais características físico-químicas do corante podem ser observadas na Tabela 1.

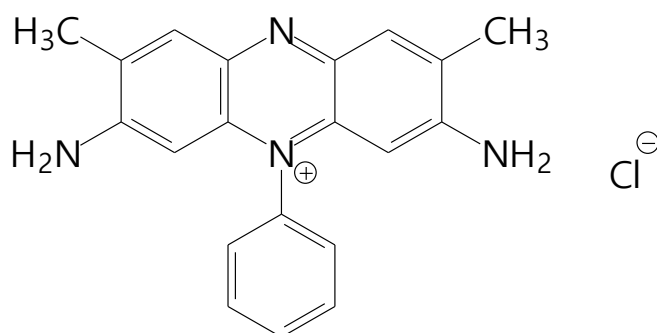
Tabela 1 – Características Físico-Químicas do Cristal Violeta

Nome químico	Cloreto de hexametilpararosnilina
Fórmula química	$C_{25}H_{30}ClN_3$
Forma física	sólido
Densidade	1,19g/cm ³ (20°C)
Solubilidade (água)	10 g/L (20°C)
Temperatura (fusão)	189° - 194°C
Coefic. de partição octanol/água	-0,63
LD 50 (oral - ratos)	420 mg/kg
Classe química	básico

Fonte: Ahmad (2009)¹⁰; Ficha de informação e de segurança de produtos químicos (2013)⁷²; Heshmati (2019).¹⁴

2.3.1.2 Corante Safranina ou Vermelho Básico 2

A Safranina, também chamada de vermelho básico 2 (VB)⁷³, é considerado o corante de contraste na técnica de coloração de Gram e está entre os mais antigos corantes sintéticos conhecidos. Ele é um pó marrom-avermelhado, solúvel em água e é usado como corante alimentar e no tingimento de tecidos, couro, papel e seda.¹³ A sua estrutura química está apresentada na Figura 10.

**Figura 10** – Estrutura química da Safranina

Fonte: Grupta (2006).¹³

A coloração da Safranina se deve ao grupo cromóforo acridina, constituído por três anéis aromáticos fusionados com um átomo de nitrogênio no anel central. Esse tipo de corante é pouco usado em outras áreas, como na indústria têxtil. Portanto, é considerado de baixa importância comercial.¹⁵ As características Físico-Químicas dessa molécula orgânica se encontram na Tabela 2.

Tabela 2 – Características Físico-Químicas da Safranina

Nome químico	Cloreto de 3,7- diamino-2,8-dimetil-5-fenilfenazino
Fórmula química	C ₂₀ H ₁₉ N ₄ .Cl
Forma física	sólido
Densidade	sem informações
Solubilidade em água	50 g/L (20°C)
Temperatura de fusão	sem informações
Coefficiente de partição octanol/água	-0,31
LD 50 (oral - ratos)	10.470 mg/kg
Classe química	básico

Fonte: Common Chemistry⁷³; Ficha de informação e de segurança de produtos químicos (2017).⁷⁴

Quando há exposição humana ao VB, ele pode causar lesões oculares graves, cefaleia, disritmia cardíaca, hipotensão arterial e cianose.⁷⁴ Como possui dose letal bem maior que do CV (DL 50 de 420,00 mg/kg), ele é bem menos tóxico para os seres humanos do que o CV.

2.3.2 Legislações aplicadas a corantes utilizados em laboratórios de Análises Clínicas e de Microbiologia

O descarte inadequado de corantes no curso d'água pode provocar graves problemas ambientais. Com a legislação mais rigorosa em relação aos limites de descarte de águas residuais, o desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento de efluentes é um assunto de grande relevância e tem como objetivo evitar danos ao longo da cadeia alimentar.⁷⁵

Os resíduos de serviços de saúde (RSSs), quando destinados de forma inadequada, podem oferecer riscos ao meio ambiente e à saúde da população e de trabalhadores das áreas da saúde e de limpeza. É necessário, dessa forma, o gerenciamento correto desse material.⁷⁶

As Resoluções existentes no Brasil e que abrangem resíduos líquidos provenientes de Serviço de Saúde são: RDC nº 222⁶⁴, de 22 de março de 2018, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária e a Resolução 430⁷⁷, de 13 de maio de 2011, do Conselho Nacional de Meio Ambiente.

A RDC nº 222 (2018)⁶⁴, se aplica a todos os serviços de atendimento à saúde humana ou animal e diz que todos os geradores de resíduos de saúde devem implantar um Plano de Gerenciamento de Resíduos de Serviço de Saúde (PGRSS). Quando se trata de efluentes líquidos dessa natureza, o seu descarte na rede pública de esgoto ou em um corpo receptor deve atender às diretrizes estabelecidas pelos órgãos ambientais, gestores de recursos hídricos e de saneamento competentes.

O efluente líquido proveniente de Laboratórios de Análises Clínicas e de Microbiologia, na RDC nº 222 (2018)⁶⁴, é classificado no Grupo B, ou seja, contém produtos químicos que podem apresentar riscos à saúde pública ou ao meio ambiente, dependendo de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade e toxicidade. Ele se enquadra em *efluentes de processadores de imagem* (reveladores e fixadores).

O CONAMA, a partir da Resolução 430, de 2011⁷⁷, estabelece, de acordo com a Tabela 3, os seguintes padrões de lançamento de efluentes líquidos doces.

Tabela 3 – Parâmetros preconizados pelo CONAMA para efluentes líquidos

Parâmetros	Limites máximos permitidos
pH	5,0 – 9,0
Sólidos sedimentáveis (mL/L)	1,0
Sólidos flutuantes (mg/L)	Ausentes
Cor (mg Pt/L)	75,00
Turbidez (UNT)	100,00
DBO (5 dias à 20°C – mg/L de O ₂)	5,00
Clorofila (ig/L)	30,00
Densidade cianobactéria (cel/mL)	50.000,00
Fósforo total (mg/L)	0,03

Fonte: Brasil (2011).⁷⁷

Estados e municípios também podem ter as suas próprias legislações, inclusive mais restritivas, desde que não conflitem com a Lei Federal.⁷⁷

Há décadas buscam-se formas alternativas às técnicas tradicionais de tratamento de efluentes no intuito de aumentar a eficiência de remoção de corantes, como os Processos Oxidativos Avançados^{78,79}, adsorção^{13,60}, métodos eletroquímicos², biodegradação⁵⁸, entre outros.

O tratamento de efluentes contendo corante é, difícil e desafiador e é essencial o investimento em pesquisas com o intuito de encontrar técnicas mais modernas para resolver essa grande questão ambiental.^{16,80}

2.4 Processos Oxidativos Avançados

Processos Oxidativos Avançados (POAs) são as mais atrativas e favoráveis opções para remover poluentes orgânicos recalcitrantes de forma eficiente em águas residuais, podendo ser considerados adequados no tratamento de efluentes com esses tipos de compostos. Eles se baseiam na formação de fortes oxidantes in situ, como radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), um poderoso agente oxidante, que atacam esses compostos orgânicos, oxidando-os.¹⁷ Os radicais hidroxila possuem poder de oxidação superior a diversos componentes oxidantes, como descrito na Tabela 4.

Tabela 4 – Potencial de redução padrão de espécies oxidantes

Espécies oxidantes	Potencial de redução
$\bullet\text{OH}$	2,80 V
O_3	2,07 V
H_2O_2	1,77 V
Cl_2	1,36 V

Fonte: Nogueira (2007)¹⁸; Cunha (2007).⁸¹

Atualmente há diversos sistemas que são classificados como POAs e eles podem ser homogêneos ou heterogêneos, com ou sem irradiação de luz.⁸² A Figura 11 cita os principais tipos de POAs estudados.

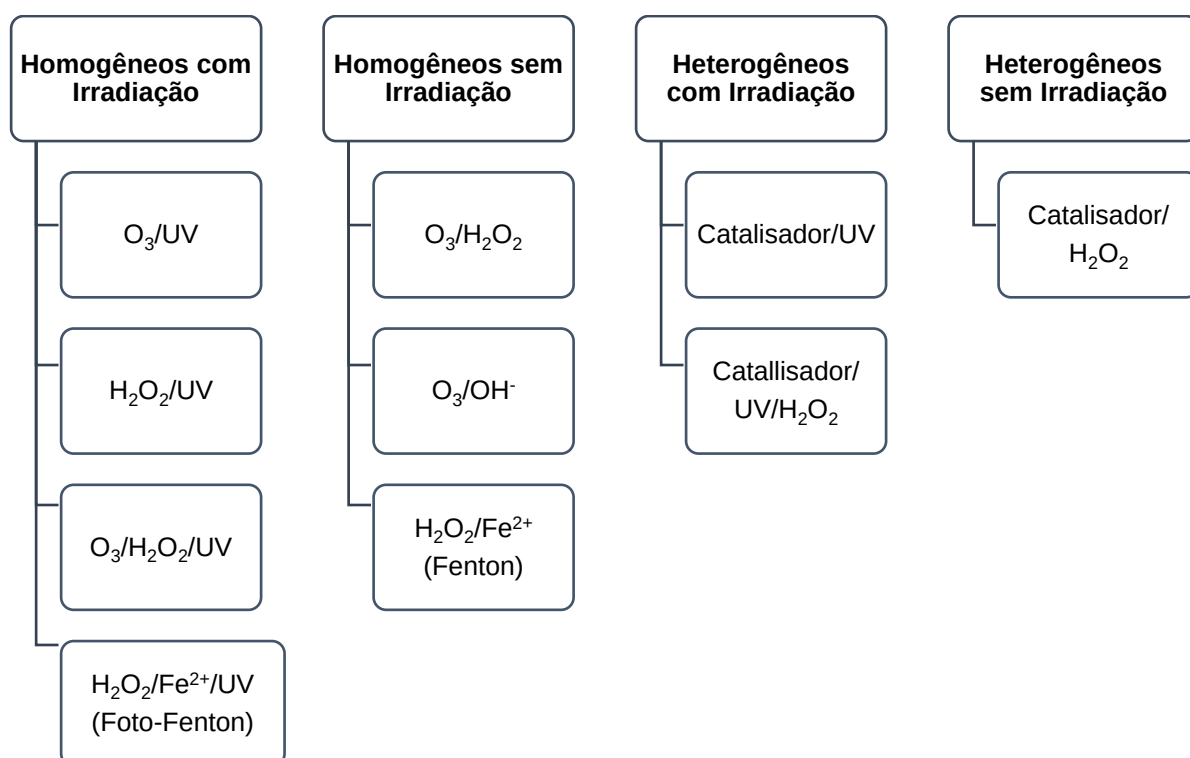


Figura 11 – Principais tipos de Processos Oxidativos Avançados

Fonte: adaptado de Silva (2002)⁸²; Giler-Molina (2020)⁸³.

Dentre os POAs apresentados na Figura 10, o mais utilizado é o Fenton. A sua principal vantagem é a capacidade de mineralização dos contaminantes orgânicos recalcitrantes presentes em efluentes, transformando-os em compostos simples, como CO_2 , água e sais inorgânicos.¹⁸

Nos últimos 20 anos o número de publicações envolvendo o processo Fenton e efluentes aumentou de forma expressiva, totalizando 2.746, de acordo o gráfico apresentado na Figura 12.⁸⁴

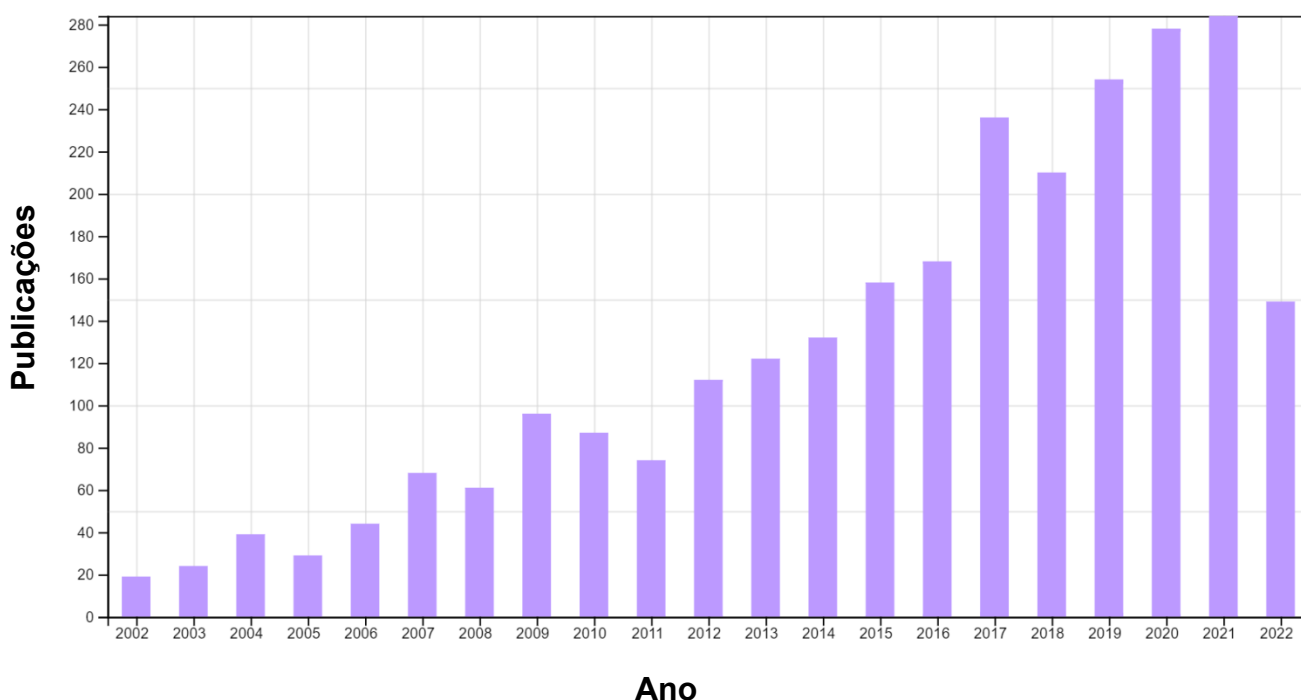


Figura 12 – Publicações sobre o POA Fenton e efluentes encontradas na plataforma Web of Science nos últimos 20 anos.

* Palavras-chave: *Fenton process*; *Effluent*

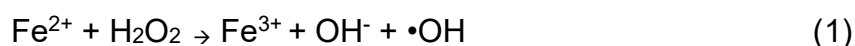
Fonte: Web of Science.⁸⁴

A principal limitação da maioria dos POAs é o alto custo operacional associado ao consumo de energia e de produtos químicos.⁸⁵

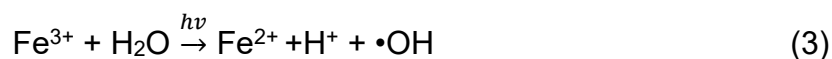
2.4.1 Processo Fenton

Em 1894, H. J. H. Fenton descreveu a oxidação do ácido tartárico na presença de íons Fe^{2+} e peróxido de hidrogênio em pH 3,0.⁸⁶ Quarenta anos após a primeira observação do que seria a chamada “reação de Fenton”, foi proposto que o radical hidroxila é a espécie oxidante neste sistema, capaz de oxidar várias classes de compostos orgânicos em uma reação espontânea que ocorre no escuro.¹⁹

O processo Fenton é baseada na reação química entre o íon Fe^{2+} e Peróxido de Hidrogênio, formando radicais hidroxila, que são altamente reativos e reagem com praticamente todas as classes de compostos orgânicos e inorgânicos, de acordo com as Equações 1 e 2.¹⁸ Na Equação 2, RH corresponde ao composto a ser degradado e $\bullet\text{OH}$ é o radical hidroxila formado a partir da degradação de peróxido de hidrogênio na presença de íons Fe^{2+} :

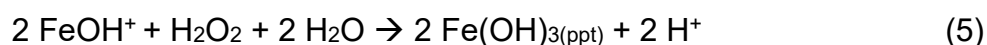


A radiação ultravioleta (UV) pode ser incidida sobre o efluente, pois ela aumenta a eficiência da reação de Fenton ao proporcionar a fotoredução dos íons ferro Fe^{3+} a Fe^{2+} , como apresentada na Equação 3.⁸² Essa reação passa a ser chamada de foto-Fenton ou Fenton foto-assistida. Além disso, a radiação UV aumenta a degradação do Peróxido de Hidrogênio, como mostra a Equação 4, pois promove a fotólise de complexos orgânicos de Fe^{3+} gerados durante a decomposição.^{87,88}



Processos baseados em Fenton, que podem ser homogêneos ou heterogêneos, utilizam reagentes de baixa toxicidade, comuns e potencialmente podem explorar a energia solar como fonte de radiação UV, reduzindo consideravelmente o custo de remoção de contaminantes recalcitrantes.¹⁸

O pH tem influência nas reações de Fenton e foto-Fenton quando o sistema reacional é homogêneo, sendo observado que os valores ideais estão entre 2,5 e 3. A formação de radicais hidroxila é reduzida em pH maior que 3 devido à precipitação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, como apresentado na Equação 5, reduzindo a interação do Fe^{2+} com o Peróxido de Hidrogênio, e, conseqüentemente, reduzindo a geração de radicais hidroxila.⁸² Em pH menor que 2,5, a elevada concentração de íons H^+ pode proporcionar o sequestro de radicais hidroxila, como é apresentada na Equação 6, diminuindo a eficiência da catálise.^{18,89}



Diversos estudos têm investigado diferentes tipos de óxidos de ferro com o intuito de substituir o Fe^{2+} solúvel nos efluentes líquidos tratados, como a hematita (α -

Fe_2O_3), a ferrita (Fe_3O_4), goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), a pirita (FeS_2).^{26,90,91}

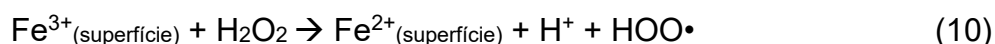
Muitas pesquisas também estão sendo desenvolvidas utilizando sistemas catalíticos heterogêneos cujo catalisador é fixado em zeólitas naturais e sintéticas⁹², materiais porosos, argilas, resinas poliméricas, carvão ativado⁹³, sílica e grafeno⁹⁴, entre outros. A facilidade na manipulação e no processo de separação suporte sólido com o catalisador torna o método atrativo. Porém, o aprisionamento do catalisador normalmente resulta em uma diminuição da sua área superficial, reduzindo a produção de espécies reativas e o poder de catálise. Os óxidos de ferro, que podem transportar uma elevada carga de espécies cataliticamente ativas, se tornam promissores ao serem utilizados nos sistemas catalíticos heterogêneos.^{95,96}

A grande vantagem dos catalisadores heterogêneos é não necessitar do controle de pH, reduzindo o uso de reagentes ácidos e básicos, a não geração do lodo⁹⁷, a redução de vestígios de resíduos metálicos no efluente tratado⁹⁶ e a reutilização do catalisador em outros ciclos de catálise⁹³, despertando a atenção para o uso do processo Fenton heterogêneos⁸⁵ no tratamento de águas residuais.

2.4.2 Catalisador usado no Processo Fenton

O uso de materiais magnéticos em sistemas catalíticos do tipo Fenton Heterogêneo está crescendo.^{91,98,99} O potencial desses materiais deriva de sua maior capacidade de degradação de poluentes recalcitrantes em comparação com os catalisadores baseados em ferro convencionais, devido à presença das espécies Fe^{2+} e Fe^{3+} . Além disso, suas propriedades magnéticas permitem sua separação fácil, rápida e econômica a partir de filtração ou com um campo magnético, como um ímã.^{99,100}

As reações que acontecem no sistema Fenton heterogêneo são similares ao Fenton homogêneo. A grande diferença é que o processo de oxidação de compostos orgânicos recalcitrantes acontece na superfície do catalisador. As Equações 7, 8, 9 e 10 representam algumas das reações que acontecem no processo Fenton Heterogêneo.⁸⁷



O uso de ferritas sintetizadas a partir de rejeito de mineração pode ser promissor no tratamento de efluentes industriais, além de contribuir com a preservação do Meio Ambiente.⁷¹

2.5 Ferritas

Ferritas são compostos químicos duros, frágeis, de cor cinza ou preta e com propriedades magnéticas.¹⁰¹ Elas possuem ferro e variadas estruturas cristalinas e podem ser consideradas produtos da reação química entre Fe_2O_3 e outros óxidos metálicos como cobalto, zinco, alumínio, bário, manganês ou até o próprio ferro.¹⁰²

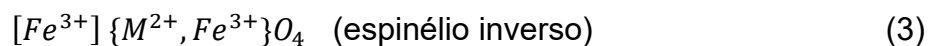
A partir da sua estrutura cristalina, as ferritas podem ser do tipo espinélio (MFe_2O_4), que apresenta a estrutura semelhante ao mineral espinélio (MgAl_2O_4), granada ($\text{M}_3\text{Fe}_3\text{O}_{12}$) e hexagonal ($\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$).¹⁰¹ As ferritas do tipo espinélio possuem em sua estrutura o empacotamento de ânions bivalentes (oxigênio) em um arranjo cúbico de face centrada. A fórmula genérica é descrita a partir da Fórmula 1.¹⁰³

$$(\text{M}_2^{k+}\text{O}_k^{2-})_{m/2}(\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3^{2-})_n \quad (1)$$

onde M representa um cátion metálico, como Fe^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , entre outros, cuja valência é k; m e n são números inteiros.

Nas ferritas do tipo espinélio, os íons metálicos ocupam dois interstícios formados pelos íons oxigênio: sítio A (simetria tetraédrica) e sítio B (simetria octaédrica). Elas são subdivididas em espinélio normal, espinélio inverso ou espinélio misto a partir da ocupação dos íons metálicos nos sítios A e/ou B, de acordo com as Fórmulas 2, 3 e 4.¹⁰⁴

$$[\text{M}^{2+}] \{\text{Fe}_2^{3+}\}\text{O}_4 \text{ (espinélio normal)} \quad (2)$$



onde M é o íon do metal, x é a fração dos íons, [] representa o sítio tetraédrico e { } representa o sítio octaédrico.

No espinélio normal, os íons divalentes ocupam exclusivamente o sítio tetraédrico. Já nas ferritas do tipo espinélio inverso, metade dos íons trivalentes ocupam o sítio tetraédrico e a outra metade ocupa o sítio octaédrico.¹⁰¹ No espinélio misto, os íons divalentes e trivalentes estão presentes nos dois sítios octaédrico.¹⁰⁵

As ferritas mais estudadas como catalisadores em sistemas catalíticos heterogêneos são as do tipo espinélio inverso. Essas ferritas podem ter parte do Fe^{2+} presente no sítio octaédrico da ferrita substituída por outros cátions metálicos, como Co^{2+} e Zn^{2+} , Mn^{2+} , entre outros^{90,106,107,108,109}, aumentando a eficiência da catálise²⁶ devido ao aumento da velocidade de formação do radical hidroxila ($\bullet OH$).⁹⁷

2.6 Planejamento e Análise de Experimentos

A necessidade crescente de otimização de produtos e processos tem levado pesquisadores a buscarem técnicas sistemáticas de planejamento e análise de experimentos, minimizando custos, tempo e maximizando rendimento e produtividade.¹¹⁰

Normalmente, os experimentos são conduzidos de forma que se possa ter um elevado grau de controle sobre as variáveis experimentais. Porém, em alguns casos, em função da natureza das variáveis e da forma de condução de um experimento, não existe a possibilidade de um controle efetivo de tais variações.¹¹¹

O desempenho de um planejamento e análise de experimentos é definido pela realização de mudanças nos fatores de interesse, também denominadas variáveis independentes, com o objetivo de identificar mudanças na variável resposta. As informações obtidas de um planejamento e análise experimental podem ser utilizadas para melhorar a qualidade e o desempenho de um sistema em análise.¹¹²

A metodologia de planejamento de experimentos, associada à análise de superfície de respostas, é uma ferramenta fundamentada na teoria estatística e fornece informações seguras sobre o processo, minimizando o empirismo que envolve técnicas de tentativa e erro.^{110,113}

A superfície de resposta se caracteriza pela projeção de seus cortes sobre o plano dos fatores, gerando curvas de contorno que podem simplificar a interpretação dos resultados, como apresentada na Figura 13.¹¹⁰

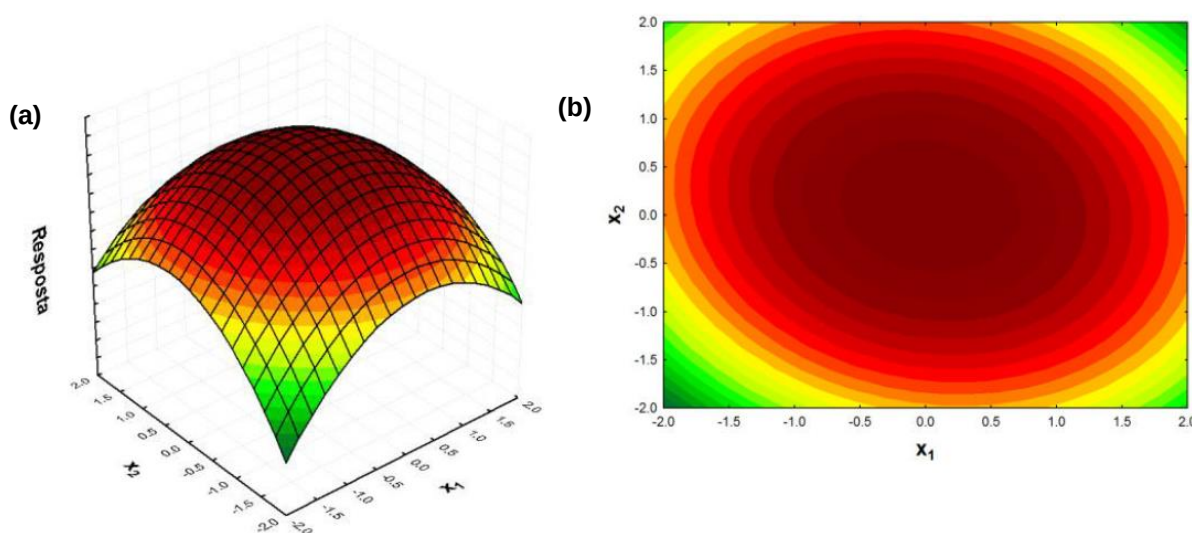


Figura 13 – Modelo de gráfico de superfície (a) de resposta e curva de contorno (b), onde X_1 e X_2 são variáveis independentes de um experimento.

Fonte: Novaes (2017).¹¹⁴

A superfície de resposta é representada por modelo empírico, gerado após o ajuste dos dados experimentais ao modelo matemático proposto, e corresponde a uma equação polinomial generalizada apresentada na Equação 11.^{114,115}

$$y = \beta_0 + \sum_j \beta_j X_j + \sum_{i < j} \beta_{ij} X_i X_j + \sum_j \beta_{jj} X_j^2 \quad (11)$$

onde y é a variável resposta; X_i e X_j são as variáveis independentes; β_0 é o intercepto; β_i é o parâmetro referido aos efeitos lineares; β_{ij} é o parâmetro referente os efeitos da interação dupla e β_{jj} é o parâmetro referente aos efeitos quadráticos.

Embora o planejamento e análise de experimentos associada à superfície de respostas tenha sido proposta por Box e Wilson na década de 50, observou-se que somente a partir da década de 80 a sua utilização aumentou consideravelmente devido à evolução de microcomputadores e a disponibilização de softwares estatísticos.^{110,114} O Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) é um planejamento experimental fatorial considerado bastante popular. Ele é muito utilizado em experimentos com variáveis independentes, pois engloba diversas combinações entre os níveis a partir de dois fatores.¹¹⁰

O DCCR, em associação à superfície de resposta, tem como objetivo encontrar uma região cujos pontos forneçam uma resposta ótima por meio da avaliação da parte curvilínea da superfície de resposta. A seleção das variáveis independentes e de seus valores de máximos e mínimos devem ser embasadas na literatura.¹¹⁶

Atualmente, muitos pesquisadores entendem a necessidade de planejar os experimentos previamente, pois dessa forma, obtêm-se resultados mais assertivos.¹¹⁶ Drumm *et al.* (2018)¹¹⁷ otimizaram a catálise do corante Tartrazina por planejamento de experimentos DCCR associado à superfície de resposta, alcançando 95,00 % de descoloração em 30 minutos de reação Foto-Fenton. Já Grassi *et al.* (2019)¹¹⁸ fez experimentos de catálise por foto-Fenton com o corante Amaranto também utilizando a associação de DCCR e superfície de resposta. A eficiência de descoloração foi de 93,00 % em apenas 30 minutos de reação. Lucena *et al.* (2018)¹¹⁹ conseguiu otimizar a remoção de Demanda Química de Oxigênio (DQO) em lixiviado de aterros sanitários por processo foto-Fenton a partir de DCCR associado à superfície de resposta, chegando à eficiência de redução de 84,70 % em 3 horas de reação.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho consiste em sintetizar catalisadores heterogêneos a partir do rejeito de mineração proveniente do rompimento da barragem de Fundão para utilização na degradação do corante cristal violeta a partir do Processo Oxidativo Avançado denominado Fenton Heterogêneo.

3.2 Objetivos específicos

Como objetivos específicos, podem ser citados:

- Sintetizar ferritas pelo método de reação de combustão a partir de rejeito de mineração e carboximetilcelulose com diferentes temperaturas de calcinação;
- Caracterizar as ferritas sintetizadas por Difractometria de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET);
- Utilizar o Planejamento de Experimentos denominado Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) associado com a superfície de respostas para otimizar os experimentos de degradação do corante cristal violeta utilizando as variáveis independentes ferrita e peróxido de hidrogênio;
- Degradar o corante cristal violeta a partir do Processo Oxidativo Avançado do tipo Fenton Heterogêneo utilizando as ferritas sintetizadas como fonte de ferro.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes

Para a quantificação do ferro na amostra de rejeito de mineração, para a síntese das ferritas e catálise do corante cristal violeta, foram utilizados os reagentes descritos na Tabela 5. **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

Tabela 5 – Relação de reagentes utilizados neste trabalho

Reagente	Fabricante
Peróxido de hidrogênio (30% v/v)	Neon
Cristal violeta	Synth
Álcool etílico (96% v/v)	Synth
Carboximetilcelulose	Arcolor
Ácido clorídrico (37% m/m)	Vetec
Dicromato de potássio	Neon
Zinco metálico em pó	Dinâmica
Difenilamina	Neon
Ácido sulfúrico PA	Vetec

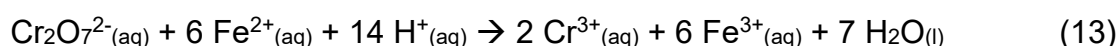
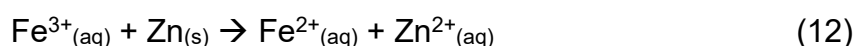
4.2 Preparo da amostra de rejeito de mineração

A amostra de rejeito de mineração utilizada foi coletada em um aterro de empilhamento de rejeito na Fazenda Floresta, local de destinação do material dragado da Usina Hidrelétrica Risoleta Neves (Usina de Candonga) em Minas Gerais. As amostras foram submetidas ao processo de secagem ao ar e em seguida passadas em peneira de 2 mm de malha. Posteriormente, foi feito o quarteamento da amostra segundo a Norma ABNT 10007 (2004)¹²⁰. A amostra de rejeito foi seca em estufa a temperatura de 80° C por 24 horas para retirada de umidade e caracterizadas por Difractometria de Raios-X (DRX).

4.3 Caracterização da amostra de rejeito de mineração

Após o preparo da amostra de rejeito de mineração, ela foi caracterizada por Difractometria de Raios X a partir do equipamento D8 DISCOVER (Bruker, EUA) com radiação $\text{CuK}\alpha$ e comprimento de onda $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$, operando a uma voltagem de 40 kV com 30 mA de corrente. A amostra foi analisada em um intervalo de varredura de 2θ , entre 10 e 90°.

O teor de ferro total no rejeito de mineração foi determinado pelo método de titulação volumétrica com dicromato de potássio, de acordo com a norma ABNT NBR 8577 (2011)¹²². O procedimento consiste na digestão de 0,10 g da amostra com 5,00 mL de solução de ácido clorídrico 50,00 % (v/v), seguida de diluição em um balão volumétrico de 100,00 mL. A amostra é aquecida e, próximo ao ponto de ebulição, é retirada uma alíquota de 10,00 mL. Em seguida é adicionado zinco metálico em pó para promover a reação de óxido-redução com o Fe^{3+} , convertendo-o em Fe^{2+} como apresentado na Equação 12. Após esfriar, são inseridos 10,00 mL de solução de ácido sulfúrico 1:1, algumas gotas de solução indicadora de difenilamina e é realizada a titulação com solução de dicromato de potássio 0,01 mol.L⁻¹. O teor de ferro, então, é calculado a partir da Equação 13 de óxido-redução.



4.4 Síntese das ferritas

A carboximetilcelulose (CMC) é um éter derivado da celulose e pode ser obtida pela adição de ácido monocloroacético (agente eterificante) e agente emulsificante na presença de excesso de hidróxido de sódio.¹²¹

As ferritas foram preparadas pelo processo de reação de combustão. O método de combustão apresenta diversas vantagens, como: rapidez no processo de síntese; baixo custo; baixo consumo de reagentes e produção de materiais nanométricos e com elevado grau de pureza.^{39,123}

O rejeito de mineração e a carboximetilcelulose (CMC) foram homogeneizados em um almofariz de ágata, com as proporções descritas na Tabela 6. Após esse procedimento, a amostra foi transferida para um cadinho de porcelana e levada à mufla durante duas horas para promover a decomposição térmica da CMC, nas temperaturas descritas na Tabela 6.

Tabela 6 – Descrição da composição e temperatura utilizada na síntese das ferritas

Nome da amostra	Proporção rejeito: CMC	Temperatura de calcinação
AM1	4:1	430 °C
AM2	3:1	430° C
AM3	3:1	350° C
AM4	4:1	350° C

As temperaturas de calcinação selecionadas são próximas da decomposição térmica da CMC, que inicia em 300 °C, se estendendo sutilmente a 800 °C.^{124,125,126} A decomposição térmica da CMC produz dentre outros compostos, o carbono, que reage com parte do Fe^{3+} do rejeito de mineração, reduzindo-o a Fe^{2+} e iniciando a formação da fase cristalina, necessária para que a ferrita tenha atividade catalítica.

Após a calcinação, todas as ferritas foram lavadas cinco vezes com água e álcool etílico 96,00 % (v/v) para a retirada de impurezas. Elas foram centrifugadas para extração de íons adsorvidos nas superfícies dos grãos. Em seguida, foram secas em estufa à 80 °C. A caracterização das ferritas produzidas foi realizada por Difratometria de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

4.5 Caracterização das ferritas

Todas as ferritas sintetizadas foram caracterizadas por DRX em um equipamento D8 Discover da Bruker, com radiação de $\text{CuK}\alpha = 1,540598$, intervalo de varredura de 2θ , entre 10 e 90° e velocidade de 1° min^{-1} . Realizou-se a análise das ferritas por MEV com o auxílio do equipamento JOEL 6610LV e por MET com o equipamento JOEL JEM 1400.

4.6 Planejamento experimental do tipo Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)

O ensaio da catálise para a degradação do corante cristal violeta (CV) pelo Processo Oxidativo Avançado do tipo Fenton foi realizado por DCCR.

As variáveis independentes selecionadas foram a concentração de H_2O_2 (mg.L^{-1}), representado pelo código X_1 , e a massa de ferrita (mg), representado pelo código X_2 . A variável resposta corresponde ao percentual de degradação do cristal violeta.

A seleção das variáveis independentes, bem como de seus valores de máximos e mínimos foram baseados na literatura.^{115,127} Os valores mínimo e máximo selecionados para o H_2O_2 correspondem a $200,00 \text{ mg.L}^{-1}$ e $600,00 \text{ mg.L}^{-1}$, enquanto para a massa de ferrita os valores selecionados foram 10,00 e 20,00 mg e a concentração inicial da solução de cristal de violeta foi mantida fixa em 10 mg.L^{-1} .^{129,130,131,133} As especificações dos intervalos de estudo das variáveis estão descritas na Tabela 7.

Tabela 7 – Intervalo das variáveis com valores reais e codificados do planejamento experimental aplicado para a reação de degradação da solução de cristal violeta por processo Fenton

Variáveis		Valores reais dos níveis codificados				
Independentes	Código	-1,41	-1	0	1	1,41
H_2O_2 (mg.L^{-1})	X_1	200,00	258,20	400,00	541,80	600,00
Ferrita (mg)	X_2	10,00	11,50	15,00	18,50	20,00

* $X_1 = [\text{H}_2\text{O}_2]$; $X_2 =$ massa de ferrita

A matriz do planejamento experimental aplicado para a degradação do CV foi realizada de acordo com os valores de concentração de H_2O_2 e massa de ferrita codificados na Tabela 8. No total, onze ensaios de catálise foram realizados para cada ferrita sintetizada.

Tabela 8 – Matriz de planejamento experimental para a degradação do corante Cristal Violeta

Ensaio	X ₁	X ₂
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	-1,41	0
6	1,41	0
7	0	-1,41
8	0	1,41
9	0	0
10	0	0
11	0	0

* X₁ = [H₂O₂] e X₂ = massa de ferrita

4.7 Ensaio de catálise do corante cristal violeta por Fenton Heterogêneo

Os ensaios de catálise foram conduzidos com uma solução de cristal violeta de concentração 10,00 mg.L⁻¹ produzida a partir da dissolução do corante em água deionizada.

A reação Fenton homogênea é dependente de pH ácido e controlado para que se obtenha eficiência na catálise, pois dessa forma o íon ferro não precipita na forma de hidróxido férrico e não há degradação do peróxido de hidrogênio. Porém, com o uso de catalisadores heterogêneos, os experimentos podem ser realizados com amplas condições de pH.^{17,85,97,132} Dessa forma, os ensaios foram realizados em pH não controlado de 6,38.

Inicialmente foi produzida a curva analítica a partir de sete soluções de cristal violeta, cujas concentrações (g.L⁻¹) foram: 1,25; 2,50; 5,00; 6,50; 7,50; 5,80 e 10,00. Cerca de 5,00 mL das soluções preparadas foram medidas no Espectrofotômetro UV/Vis (Kasuki) com varredura espectral entre 350 e 780 nm e com absorvância máxima em 584 nm.

Os 11 ensaios, baseados na matriz de planejamento experimental e descritos na Tabela 9 foram realizados em béqueres com 50,00 mL da solução de CV, em local isento de luz e sem controle de temperatura.

Tabela 9 – Matriz do planejamento experimental DCCR para a degradação do cristal de violeta por meio do processo Fenton

Ensaio	X ₁ (mg.L ⁻¹)	X ₂ (mg)
E1	258,20	11,50
E2	541,80	11,50
E3	258,20	18,50
E4	541,80	18,50
E5	200,00	15,00
E6	600,00	15,00
E7	400,00	10,00
E8	400,00	20,00
E9	400,00	15,00
E10	400,00	15,00
E11	400,00	15,00

* X₁ = [H₂O₂] e X₂ = massa de ferrita

A ferrita sintetizada foi pesada e inserida nos béqueres com solução de CV por 60 minutos e em um local livre de luz para o sistema atingir o equilíbrio de adsorção.^{129,130,134} Após esse período, foi adicionado o H₂O₂ nas concentrações descritas na Tabela 9, iniciando o processo na temperatura do ambiente (25 °C). Após a adição de H₂O₂, a degradação do CV foi acompanhada por medidas da absorbância em espectrofotômetro UV/Visível, modelo IL-592 da marca Kasuaki, associado ao software *MetaSpec Pro*® (versão 2.2) e em cubetas de vidro nos intervalos de 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos. Foram retiradas alíquotas de, aproximadamente, 5,00 mL para realizar as análises em Espectrofotômetro UV/Visível e, em seguida, elas foram devolvidas aos béqueres para não houvesse interferência no experimento. A varredura espectral ficou entre 350 e 780 nm e com absorbância máxima em 584 nm.

Os valores de absorbância da solução de cristal violeta foram convertidos em concentração (mg.L⁻¹) a partir da equação de reta proveniente da curva analítica, no qual y é a absorbância e x é a concentração do corante. O percentual de degradação (%DEGR) foi calculado utilizando a Fórmula 5.

$$\% DEGR = \left[\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right] \times 100 \quad (5)$$

onde: C_0 é a concentração inicial do corante após atingir o equilíbrio de adsorção, e C_t é a concentração do corante após o tempo de reação estabelecido, em mg.L^{-1} .

Um modelo empírico foi gerado após o ajuste dos dados experimentais ao modelo matemático proposto e correspondente a uma equação polinomial generalizada. O software *Statgraphics Plus®*, (Versão 5.0) e o *Matlab* (Versão 6.0) foram utilizados para o tratamento dos dados e geração da superfície de reposta.

Com o intuito de avaliar a capacidade de catálise do rejeito de mineração na catálise do CV, foi realizado um ensaio utilizando-o em solução de CV e com peróxido de hidrogênio. A amostra de rejeito foi previamente seca em estufa ($T = 80^\circ\text{C}$) durante 24 horas. A quantidade de rejeito e a concentração de peróxido de hidrogênio selecionadas foram idênticas aos valores do ponto de inflexão da superfície de resposta e da curva de contorno do experimento referente à degradação máxima do corante.

4.8 Comprovação experimental dos resultados nas condições ótimas de degradação do cristal violeta

Após determinar matematicamente e a partir da superfície de resposta e da curva de contorno a concentração adequada de peróxido de hidrogênio e a massa de ferrita para a máxima degradação do corante cristal violeta, foi realizado o experimento laboratorial.

O objetivo da execução do experimento é comprovar os resultados encontrados nas condições ótimas de degradação do cristal violeta determinados pelos tratamentos estatísticos.

4.9 Cinética reacional para a degradação do corante cristal violeta por processo Fenton heterogêneo

O estudo cinético da degradação do cristal violeta foi executado somente nos experimentos cuja análise estatística apresente, pelo menos, dois fatores com influência significativa.

Foi considerada a cinética de pseudo-primeira ordem para o cristal violeta, representada pela equação descrita na Fórmula X.

$$\ln \frac{c_0}{c} = k.t \quad (6)$$

A meia-vida dos experimentos também foi determinada. Dessa forma, quanto menor a meia-vida, mais rapidamente o cristal violeta terá a sua concentração reduzida à metade.

4.10 Análise do teor de ferro total residual na solução de cristal violeta após a catálise

A análise do teor de ferro total dissolvido no sistema foi realizada após 60 minutos de catálise somente no experimento cujos valores de peróxido de hidrogênio e de ferrita forem considerados como ideais para a degradação máxima do CV na presença da ferrita. Esses valores foram determinados no ponto de inflexão da superfície de resposta e na curva de contorno do modelo de superfície de resposta.

A ferrita foi retirada do sistema com o auxílio de um ímã. A ferrita apresenta magnetização espontânea devido à estrutura do espinélio inverso, facilitando, assim, a sua retirada do sistema após a reação catalítica.^{107,129,131,135} O teor de ferro total foi avaliado na solução pelo equipamento de Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES 2100 DV) da marca Perkin Elmer. As especificações do equipamento e do método utilizado estão descritas na Tabela 10.

Tabela 10 – Especificações do equipamento ICP-OES e do método utilizado

Visão do plasma	Axial
Fluxo do gás de nebulização	0,8 L.min ⁻¹
Fluxo do gás do plasma	15 L.min ⁻¹
Fluxo do gás auxiliar	0,2 L.min ⁻¹
Potência	1300 W
Linha de emissão	238,204 nm

O software associado ao equipamento e que foi utilizado foi *WinLab 32®* (versão 5.5).

4.11 Reutilização da ferrita em novos ciclos de catálise por Fenton Heterogêneo

A reutilização da ferrita em novos ciclos de degradação foi realizada após 60 minutos de catálise somente no experimento cujos valores de peróxido de hidrogênio e de ferrita forem considerados como ideais para a degradação máxima do CV na presença da ferrita.

Após a catálise, a ferrita foi extraída do sistema com o auxílio de um ímã e, em seguida, lavada repetidas vezes com água deionizada e etanol e separada para um novo experimento. Foram feitos mais 2 experimentos com a mesma ferrita, sempre realizando as lavagens entre os ensaios.

Os experimentos de reutilização da ferrita foram feitos nas mesmas condições dos outros ensaios, com 50,00 mL de solução de cristal violeta de concentração 10,00 mg.L⁻¹, pH 6,28 e temperatura de 25 °C. Os valores de X₁ (concentração de H₂O₂) e X₂ (massa de ferrita) utilizados foram definidos após a avaliação da superfície de resposta e da curva de contorno do modelo de superfície de resposta. Os valores dos fatores escolhidos são provenientes do ensaio que apresentou maior percentual de degradação do CV.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização estrutural da amostra de rejeito de mineração

A análise por DRX da amostra do rejeito de mineração foi utilizada para caracterização estrutural em diferentes intensidades, posições e largura do pico, permitindo identificar os principais componentes.

Na Figura 13, que ilustra o difratograma da amostra de rejeito de mineração, foi possível identificar picos característicos de hematita (Fe_2O_3) e quartzo (SiO_2) como componentes predominantes na amostra bruta (rejeito de mineração), de acordo com as fichas cristalográficas nº 13-534 e 5-0490, respectivamente, do Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). Vale ressaltar que na amostra o mineral predominante foi do quartzo, apresentando pico principal na posição $26,6^\circ$ em 2θ , corroborando com os resultados da análise granulométrica obtidas por Bressiani *et al.* (2022)¹³⁶. O difratograma apresentado na Figura 14 também revelou a presença das reflexões características dos argilominerais caulinita ($\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$), porém, em menor quantidade (ficha JCPDS nº 78-21100). Ela é proveniente da argila presente no solo ao qual o rejeito de mineração foi misturado.

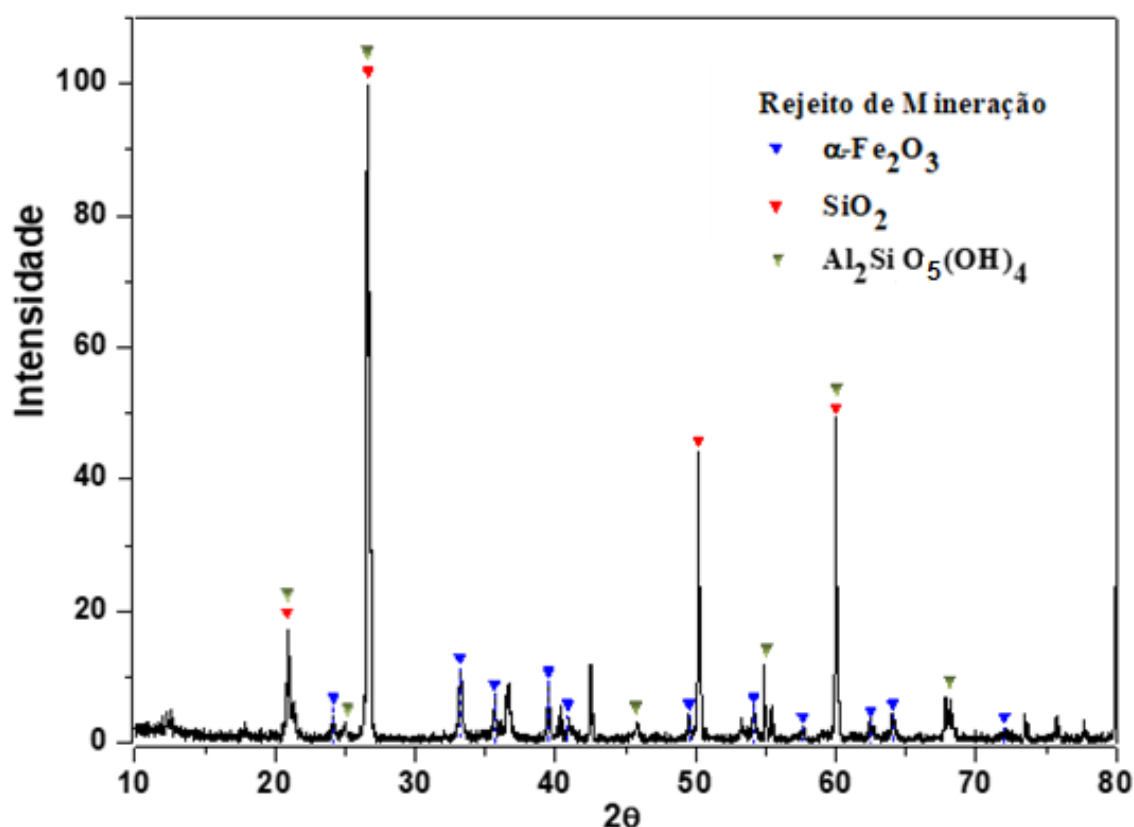


Figura 14 – Difratoograma da amostra de rejeito de mineração

O teor de ferro encontrado na amostra de rejeito de mineração e determinado por titulação volumétrica com dicromato de potássio foi de 18,95 % e está de acordo com os obtidos por Bressiani *et al.* (2020)¹³⁶ e Figueiredo *et al.* (2020).²⁴

5.2 Caracterização estrutural das ferritas

5.2.1 Difratometria de Raios-X

A Figura 15 mostra o difratograma da ferrita AM1 produzida pelo processo de reação de combustão, com aquecimento a 430° C. Observou-se a presença de fases cristalinas, com picos bem definidos e característicos de quartzo (SiO_2), hematita (Fe_2O_3) e magnetita (Fe_3O_4) de acordo com as fichas cristalográficas no 5-0490, 13-534 e 19-0629, respectivamente, do Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), além da caulinita, em menor quantidade. Verifica-se no difratograma os picos na posição 33,4° em 2θ , correspondente a reflexão do plano cristalino (104), que são relativos ao pico de maior intensidade da hematita e o na posição 36,1° em 2θ ,

ao qual corresponde a reflexão do plano cristalino (311), devido a formação da fase magnetita. Ao comparar as Figuras 14 e 15, verifica-se que ocorre uma inversão na intensidade dos picos na posição 33,4° e 36,1°, indicando a formação da fase magnetita na ferrita sintetizada. A magnetita também exibe magnetização espontânea devido a estrutura do espinélio inverso, o que confere uma diferença dos outros óxidos de ferro.

A presença da magnetita é interessante em razão desse composto possuir $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ na sua estrutura e conferir um aumento na eficiência catalítica na reação do tipo Fenton.^{55,107,131,135}

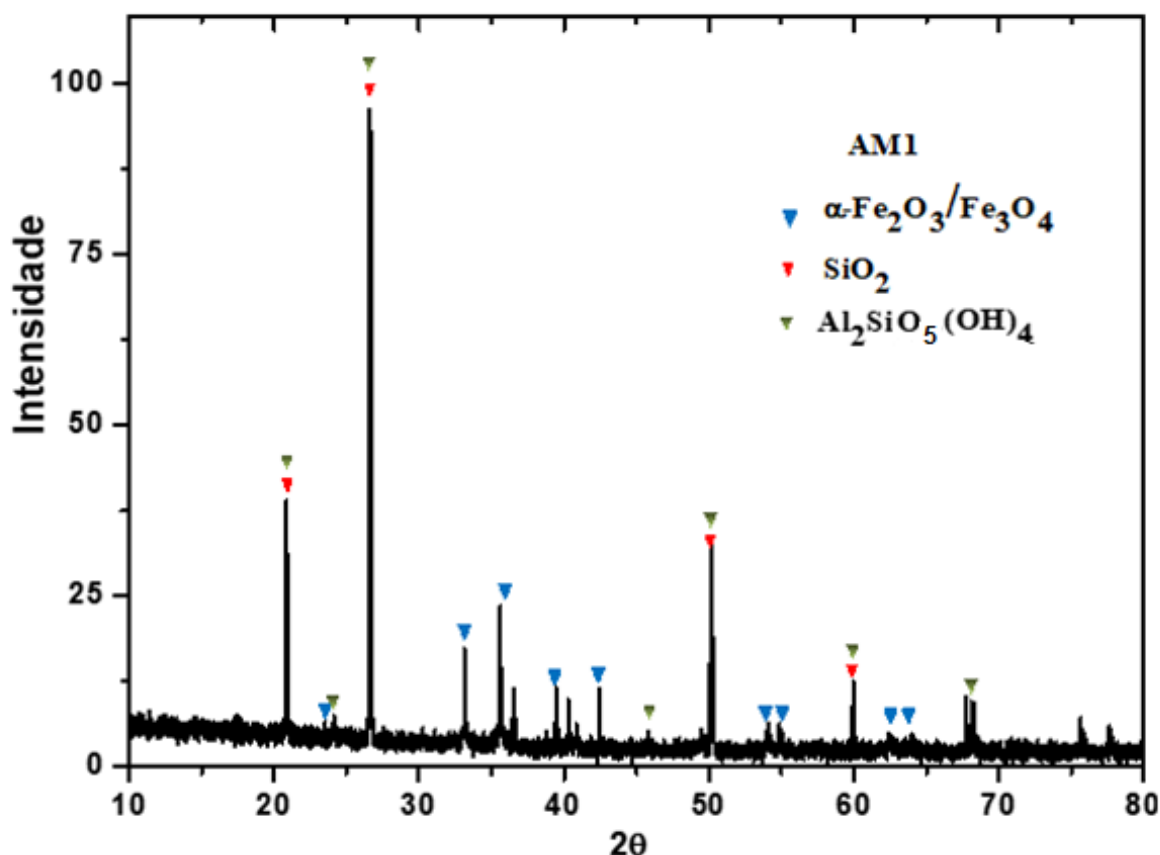


Figura 15 – Difratoograma da ferrita AM1 sintetizada à temperatura de 430 °C e proporção 4:1 (rejeito: CMC)

No difratograma de DRX da amostra AM2 (Figura 16), foi possível identificar picos característicos de hematita (Fe_2O_3) e de magnetita (Fe_3O_4) em 2θ. Também é possível identificar picos característicos de quartzo (SiO_2) e caulinita ($\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$).

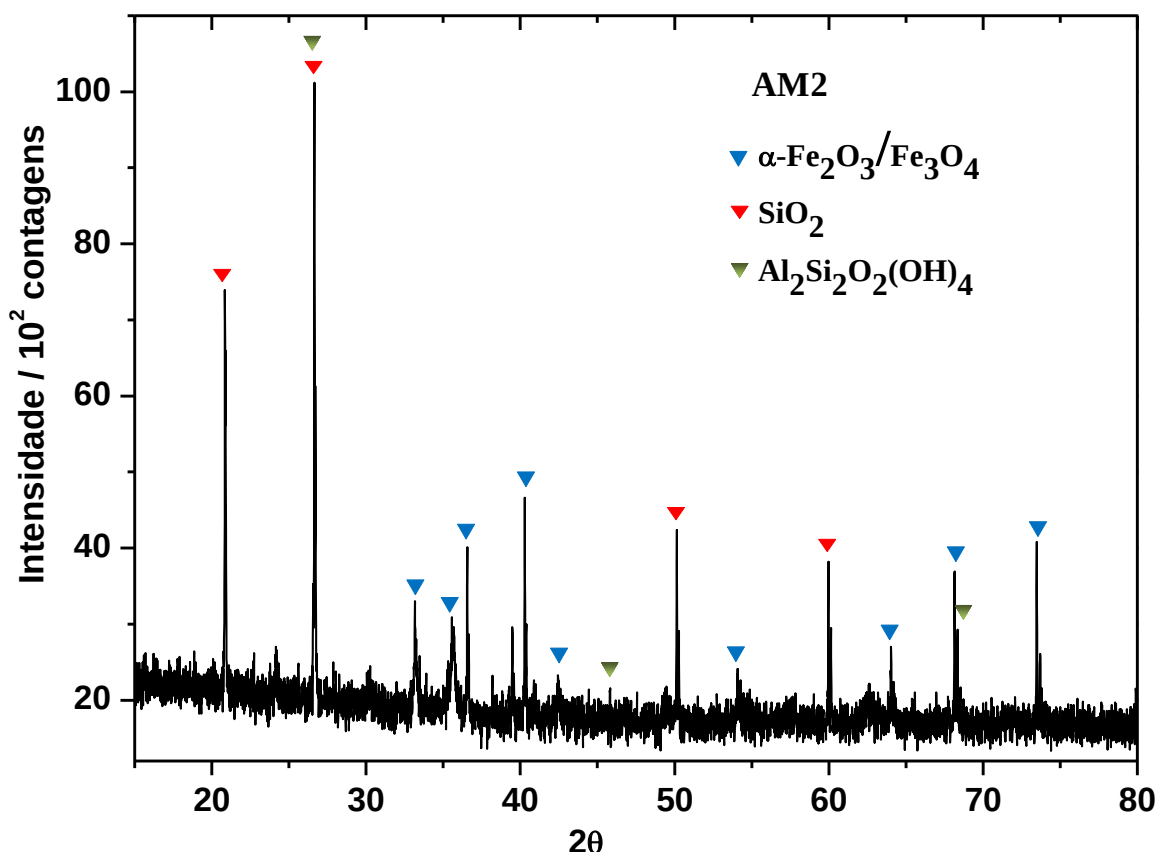


Figura 16 – Difratoograma da ferrita AM2 sintetizada a temperatura de 430 °C e proporção 3:1 (rejeito: CMC).

As principais fases minerais identificadas nas amostras AM3 e AM4 por DRX (Figura 17) foram quartzo (SiO₂), hematita (Fe₂O₃) e caulinita (Al₂SiO₅(OH)₄). Verifica-se nos difratogramas das amostras AM3 e AM4 que o pico na posição 36,1° em 2θ, apresenta-se com menor intensidade e mais alargado, indicando um material com menor cristalinidade. É possível que a temperatura mais baixa de síntese das ferritas AM3 e AM4 (350 °C) não foi o suficiente para converter o precursor em magnetita (Fe₃O₄). A temperatura mais elevada, de 430 °C, é essencial para a calcinação do CMC e formação de produtos de combustão, responsáveis por reduzir parte do Fe³⁺ em Fe²⁺, formando a fase magnetita.

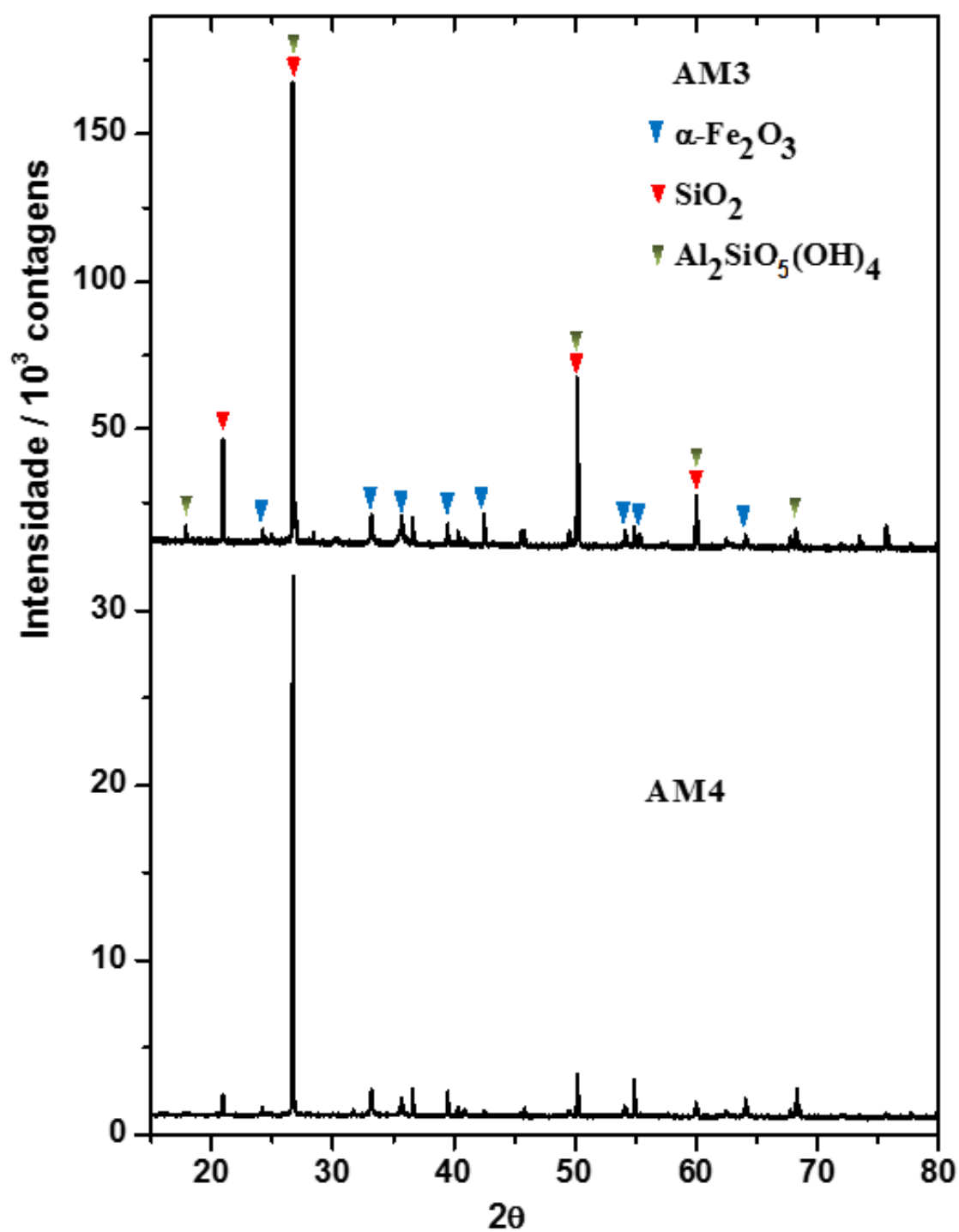


Figura 17 – Difratoograma das ferritas AM3 e AM4 sintetizadas a temperatura de 350 °C e proporções 3:1 e 4:1 de rejeito: CMC, respectivamente.

5.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens obtidas por MEV das amostras de ferrita AM1, AM2, AM3 e AM4 (Figuras 18, 19, 20 e 21), mostram uma morfologia heterogênea, com partículas de diferentes formas e tamanhos e com diâmetro muito pequeno, variando de 100 a 10 μm , aproximadamente. Observam-se superfícies lisas e com ausência de poros, além de pequenos aglomerados na superfície de partículas maiores. Tais características se enquadram ao que já foi reportado em literatura para materiais produzidos a partir do rejeito de mineração.^{24,28}

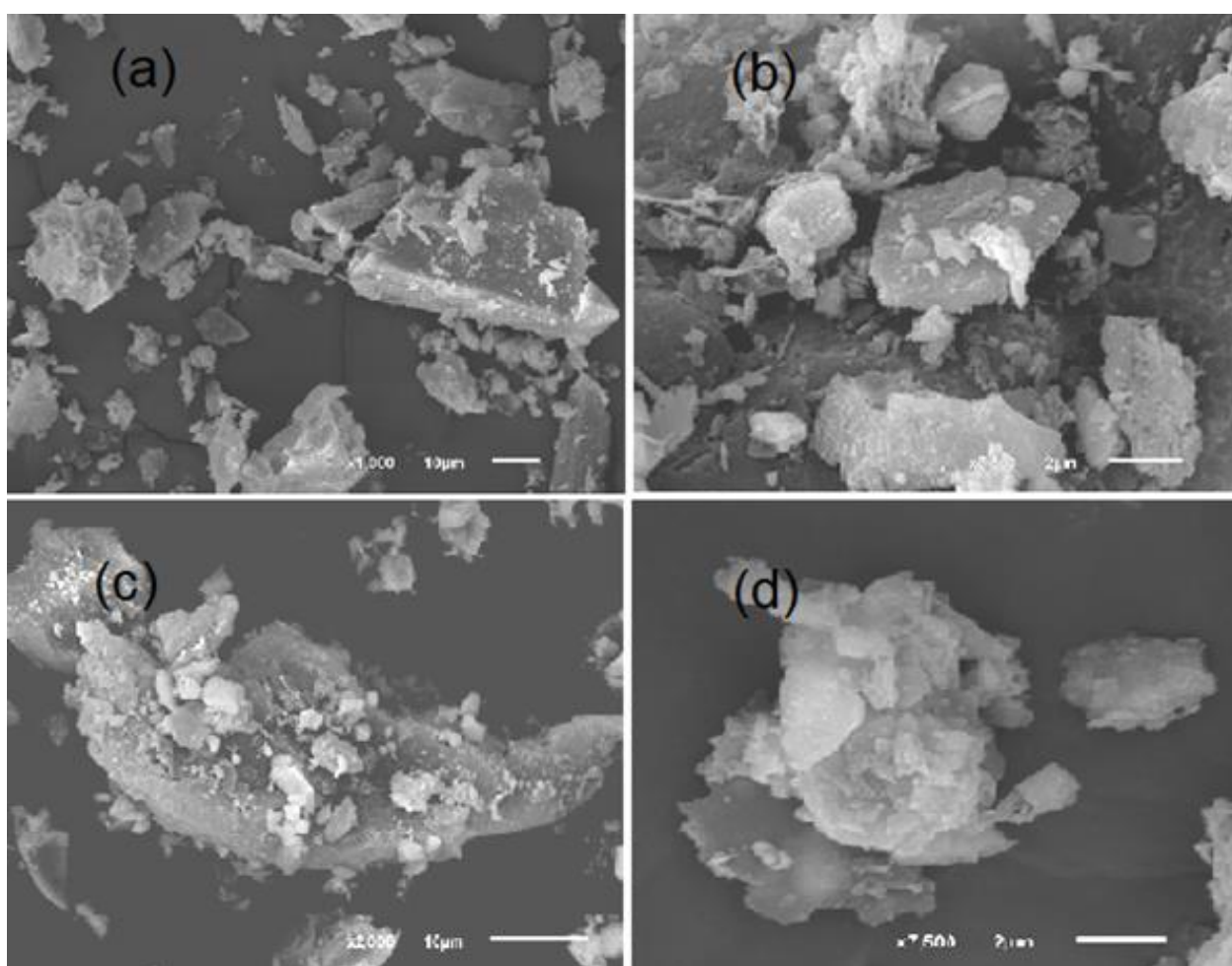


Figura 18 – Imagens de MEV obtidas da amostra de ferrita AM1, nas ampliações de 1000x (a), 7.500x (b), 2000x (c) e 7.500x (d)

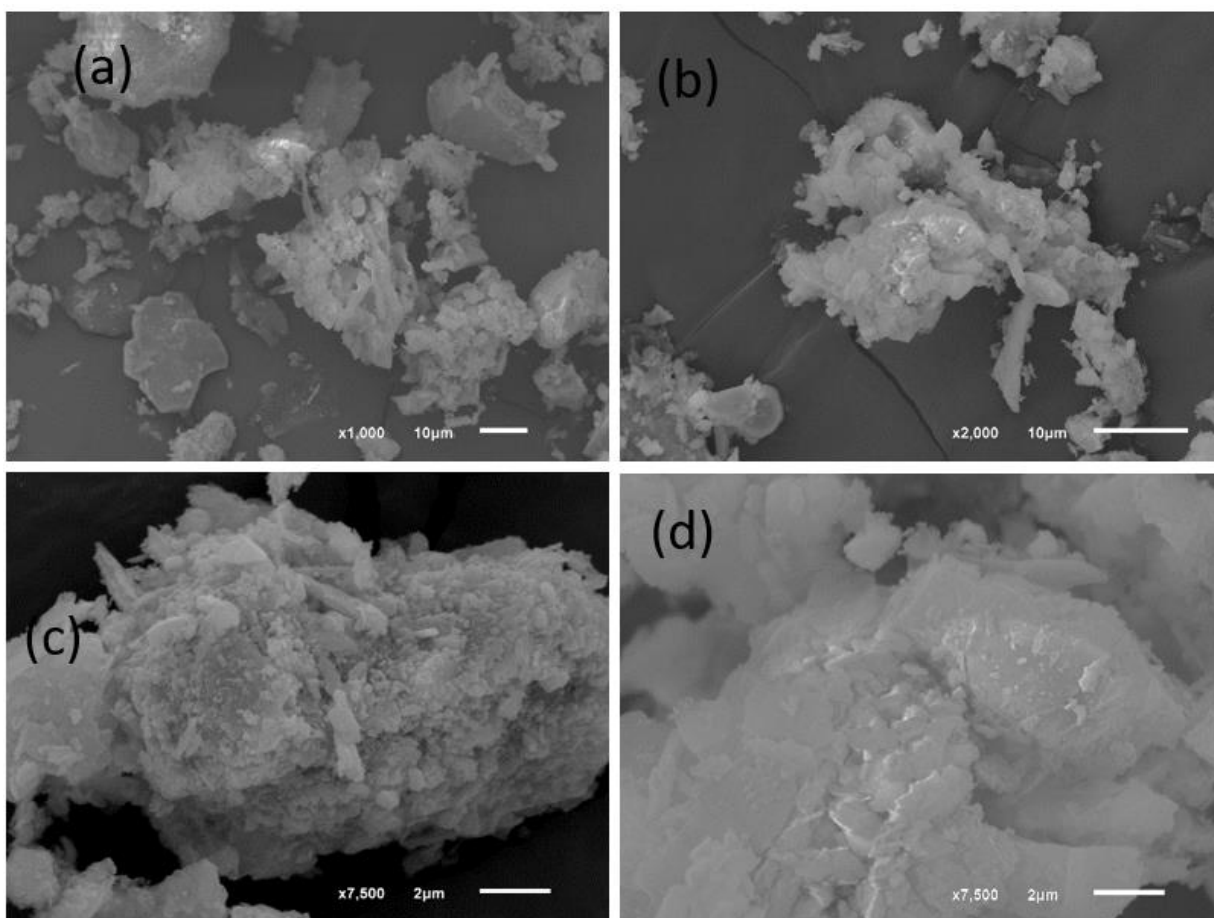


Figura 19 – Imagens de MEV obtidas da amostra de ferrita AM2, nas ampliações de 1000x (a), 7.500x (b), 2000x (c) e 7.500x (d)

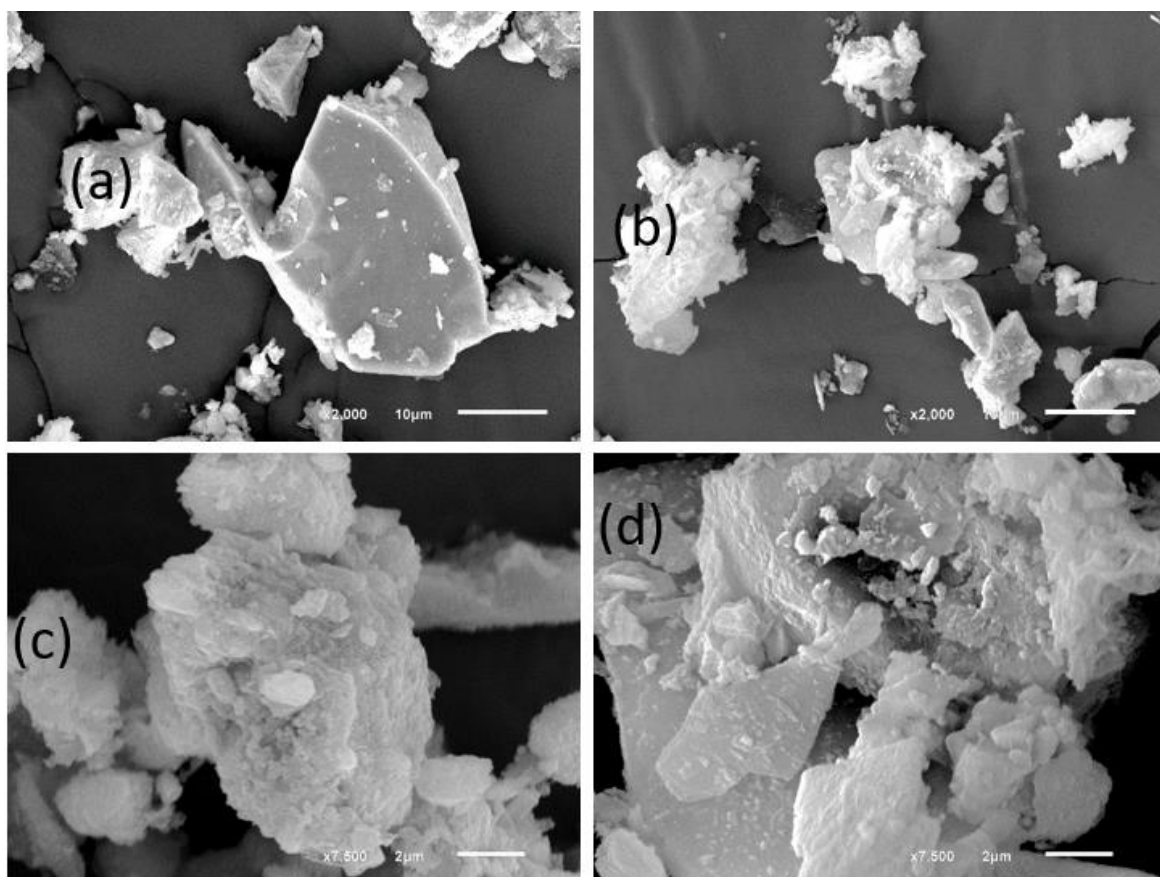


Figura 20 – Imagens de MEV obtidas da amostra de ferrita AM3 nas ampliações de 2000x (a e b) e 7.500x (c, d)

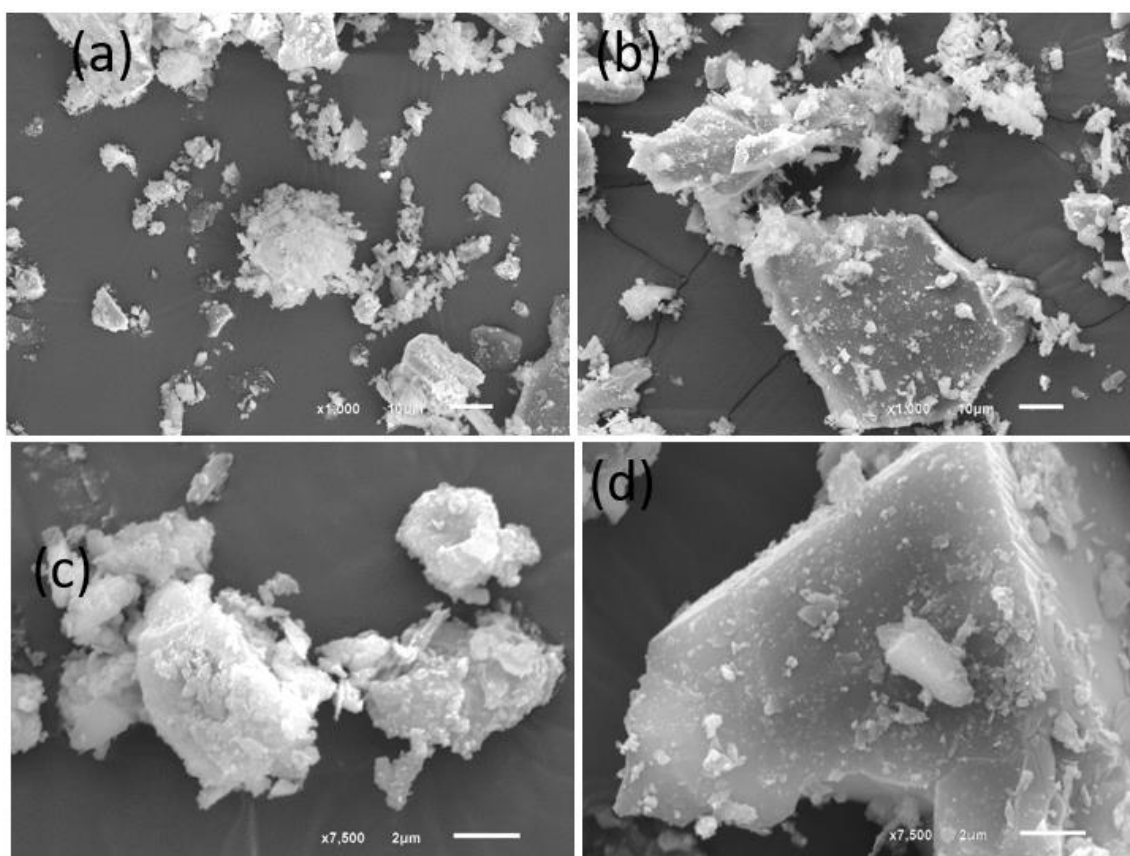


Figura 21 – Imagens de MEV obtidas da amostra de ferrita AM4, nas ampliações de 1000x (a e b) e 7.500x (c, d)

Os resultados observados nas Figuras 18, 19, 20 e 21 sugerem que, em se tratando da morfologia, não há efeito significativo na proporção de rejeito e CMC e da temperatura.

5.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A MET é uma técnica de imagem baseada em luz e que usa um feixe de elétrons para gerar imagens, fornecendo a morfologia, distribuição e tamanho das partículas presente no interior da amostra. Observam-se nas imagens das Figuras 22, 23, 24 e 25, referentes respectivamente às amostras de ferrita AM1, AM2, AM3 e AM4, que as partículas estão bem dispersas na amostra, apresentando tamanhos até próximo a 30 nm.

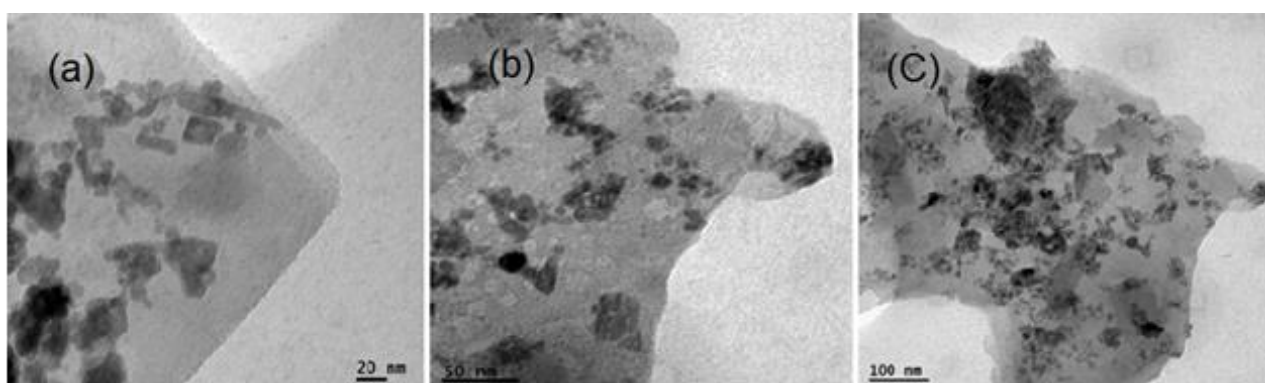


Figura 22 – Imagens de MET obtidas da amostra de ferrita AM1, nas ampliações de 20 nm (a), 50 nm (b) e 100 nm (c)

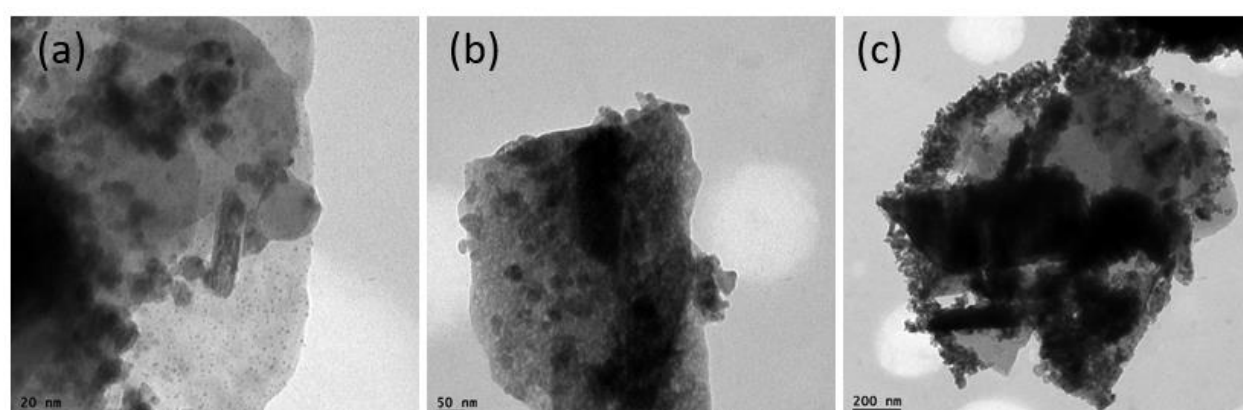


Figura 23 – Imagens de MET obtidas da amostra de ferrita AM2, nas ampliações de 20 nm (a), 50 nm (b) e 200 nm (c)

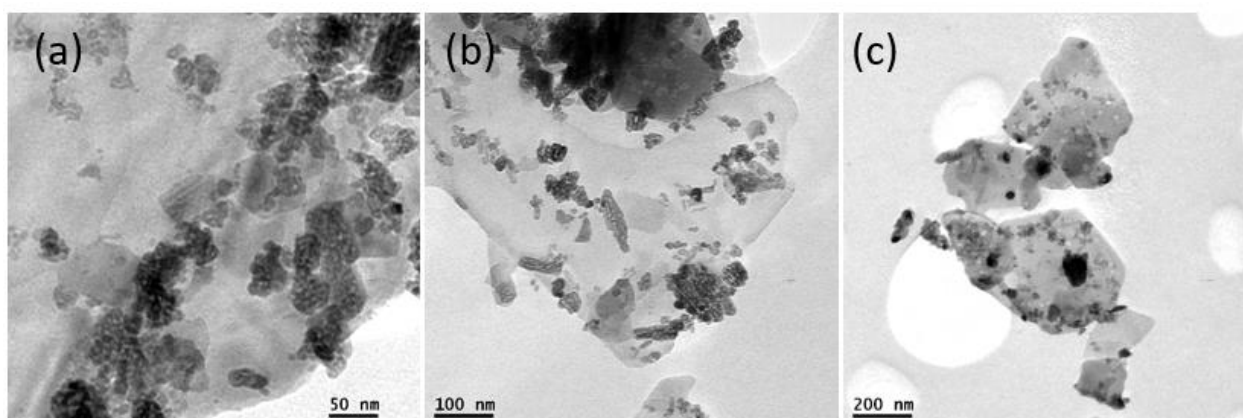


Figura 24 – Imagens de MET obtidas da amostra de ferrita AM3, nas ampliações de 50 nm (a), 100 nm (b) e 200 nm (c)

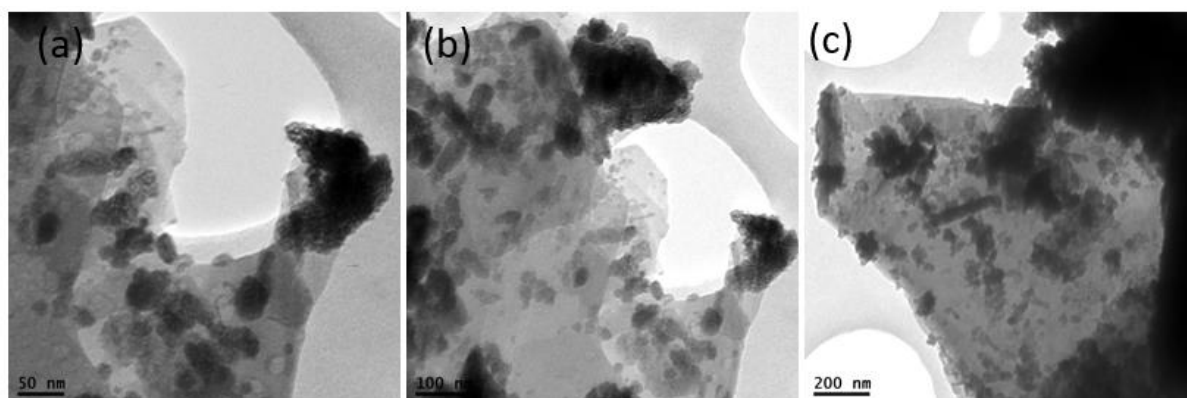


Figura 25 – Imagens de MET obtidas da amostra de ferrita AM4, nas ampliações de 50 nm (a), 100 nm (b) e 200 nm (c)

Os resultados observados nas Figuras 22, 23, 24 e 25 sugerem que não há efeito significativo na proporção de rejeito:CMC e da temperatura em se tratando da morfologia, distribuição e tamanho das partículas.

5.3 Construção da curva analítica do Cristal Violeta

A curva analítica construída do cristal violeta está associada à equação de reta apresentada na Figura 26.

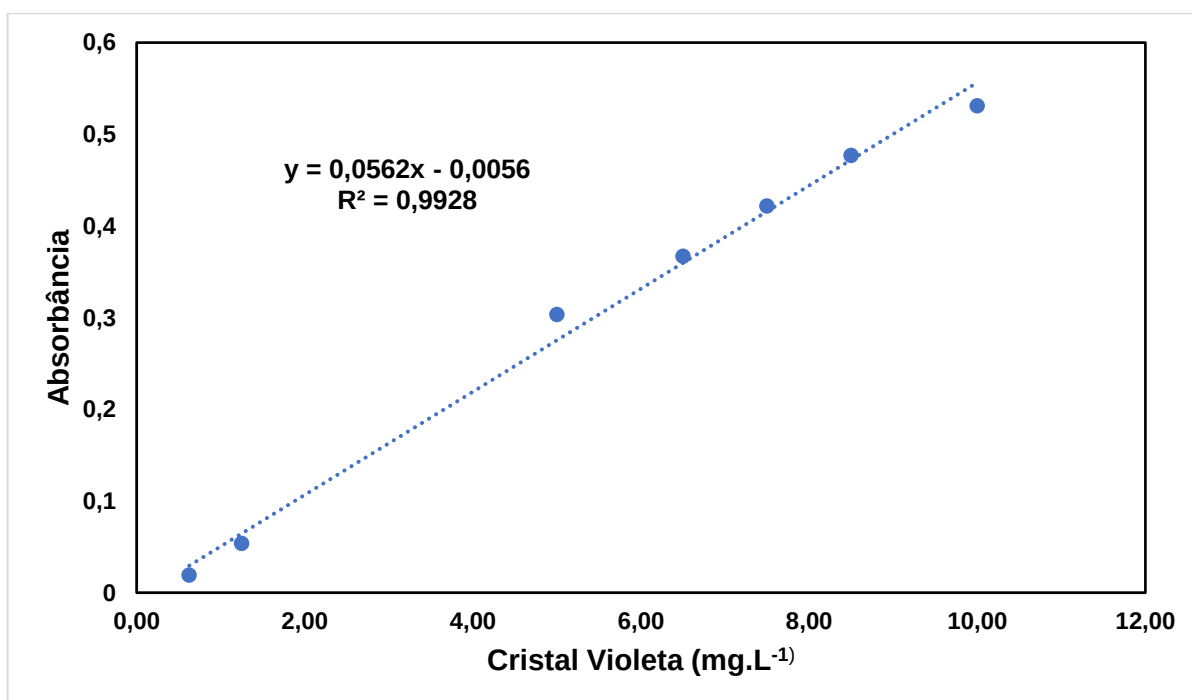


Figura 26 – Curva analítica do corante cristal violeta

O valor do coeficiente de determinação da curva analítica foi de 0,9928 e comprova a linearidade do método. A linearidade é a capacidade de um método em produzir resultados diretamente proporcionais à concentração do analito de interesse.¹³⁷

5.4 Avaliação dos efeitos das variáveis independentes na degradação do cristal violeta pelo processo Fenton Heterogêneo

A utilização da metodologia do DCCR das ferritas permitiu a obtenção dos resultados experimentais referentes à degradação do cristal violeta. Por meio da utilização desta metodologia, juntamente à análise de variância ANOVA, foi possível avaliar a influência das variáveis independentes X_1 (concentração de H_2O_2) e X_2 (massa de ferrita) sobre a eficiência na degradação do CV para as diferentes ferritas.

5.4.1 Avaliação do planejamento de experimentos utilizando a ferrita AM1

Os resultados de catálise provenientes da matriz de planejamento experimental DCCR utilizando a ferrita AM1 estão apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11 – Matriz do planejamento experimental DCCR e resultados dos ensaios da reação de degradação do cristal de violeta por meio do processo Fenton degradação do cristal de violeta por meio do processo Fenton utilizando a ferrita AM1

ENSAIO	X_1 (mg.L ⁻¹)	X_2 (mg)	% DEGR AM1
E1	258,20	11,50	75,72
E2	541,80	11,50	79,18
E3	258,20	18,50	88,91
E4	541,80	18,50	85,43
E5	200,00	15,00	78,96
E6	600,00	15,00	77,75
E7	400,00	10,00	69,19
E8	400,00	20,00	93,00
E9	400,00	15,00	91,70
E10	400,00	15,00	89,25
E11	400,00	15,00	88,14

* %DEGR = percentual de degradação do corante cristal violeta após 60 minutos de catálise.

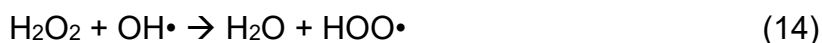
Média e desvio da % degradação dos pontos centrais (60 minutos de reação): (89,70 ± 2) %

* X_1 = [H_2O_2]; X_2 = massa de ferrita.

De fato, a menor percentagem de degradação usando as ferritas foi de 69,19 %, obtida no ensaio E7, com X_1 (concentração de H_2O_2) e X_2 (massa de ferrita) correspondentes, respectivamente, a 400,00 mg.L⁻¹ e 10,00 mg. Por outro lado, aplicando-se o mesmo valor de X_1 (concentração de H_2O_2) no ensaio E8 e dobrando-se X_2 (massa de ferrita), foram obtidas as melhores degradações do corante CV. De fato, o aumento da massa de ferrita AM1 resultou na maior disponibilidade de ferro ativo na sua superfície, acelerando a reação de geração de radicais livres hidroxila e, conseqüentemente, aumentando a degradação do CV.¹¹⁷

De modo geral, o aumento de X_1 (concentração de H_2O_2) e X_2 (massa de ferrita) favoreceram a degradação do corante utilizando a ferrita AM1. Por exemplo, no presente estudo, nos ensaios E1 e E3 onde $X_1 = 258,20$ mg.L⁻¹ (concentração de H_2O_2), houve um aumento de 75,72 % para 88,91 % de degradação ao aumentar X_2 (massa de ferrita) de 11,50 mg para 18,50 mg, respectivamente. O mesmo efeito foi observado entre os ensaios E2 e E4, com o aumento da degradação de 79,18 % para 85,43 % ao utilizar $X_1 = 541,80$ mg.L⁻¹ (concentração de H_2O_2), e aumentar X_2 (massa de ferrita) de 11,50 mg para 18,50 mg. Por fim, entre os ensaios E7 e os ensaios do ponto central (ensaio E9, E10 e E11), realizados com $X_1 = 400$ mg.L⁻¹ (concentração de H_2O_2) e X_2 (massa de ferrita), respectivamente, de 10,00 mg e 15,00 mg, houve um aumento linear na porcentagem de degradação de 69,19 % para (89,70 ± 1,80) %. Já no ensaio E8, que também utilizou $X_1 = 400$ mg.L⁻¹ (concentração de H_2O_2) obteve 93,00 % de degradação do CV ao aplicar X_2 (massa de ferrita) de e 20,00 mg.

Em relação à X_1 (peróxido de hidrogênio), houve uma pequena diferença na degradação entre os ensaios E3 e E4, de 88,91 % para 85,43 %, por meio da aplicação de maiores valores de X_2 (ferrita), correspondente a 18,50 mg, e por meio do aumento de X_1 (concentração de H_2O_2) de 258,20 mg.L⁻¹ para 541,80 mg.L⁻¹. O mesmo efeito negativo foi observado entre os ensaios E5 e E6, no qual foi utilizado $X_2 = 15,00$ mg (massa de ferrita). De fato, a degradação diminuiu de 78,96 % para 77,75 %, ao triplicar X_1 (concentração de H_2O_2). O peróxido de hidrogênio, quando em excesso, reage com os radicais hidroxila, gerando radicais hidroperoxila ($HOO\bullet$), como apresentado na Equação 14. Este radical sequestra o radical hidroxila, diminuindo a disponibilidade desse radical e, conseqüentemente, reduzindo a eficiência da catálise (Equação 15).¹⁷



Por outro lado, o aumento ou diminuição de X_1 (concentração de H_2O_2) também favoreceu a degradação apenas para X_2 (massa de ferrita) entre 11,50 e 15,00 mg. Por exemplo, entre os ensaios E1 e E2 realizados com $X_2 = 11,50$ mg (massa de ferrita), o aumento de X_1 (concentração de H_2O_2) de $258,20 \text{ mg.L}^{-1}$ para $541,80 \text{ mg.L}^{-1}$ favoreceu a degradação do CV, aumentando a degradação em 3,46 % no ensaio E2 quando comparada com o ensaio E1. Entre o ensaio E5 e os ensaios realizados no ponto central (ensaio E9, E10 e E11) com $X_2 = 15,00$ mg (massa de ferrita), houve um aumento na degradação de 78,96 % para $(89,70 \pm 1,80) \%$ ao aumentar X_1 (concentração de H_2O_2) de $200,00 \text{ mg.L}^{-1}$ para $400,00 \text{ mg.L}^{-1}$. Por fim, ao diminuir X_1 (concentração de H_2O_2) de $600,00 \text{ mg.L}^{-1}$ para $400,00 \text{ mg.L}^{-1}$ e utilizar $X_2 = 15,00$ mg (massa de ferrita) nos ensaios E6 e nos ensaios do ponto central (E9, E10, E11), foi possível observar um aumento na degradação de 77,75 % para $(89,70 \pm 1,80) \%$, respectivamente.

A avaliação dos resultados da análise estatística para a porcentagem de degradação utilizando a ferrita AM1 comprovou uma influência significativa dos fatores X_1 (concentração de H_2O_2) e X_2 (massa de ferrita) sobre a variável resposta (%DEGR), como observado no Diagrama de Pareto apresentado na Figura 27.

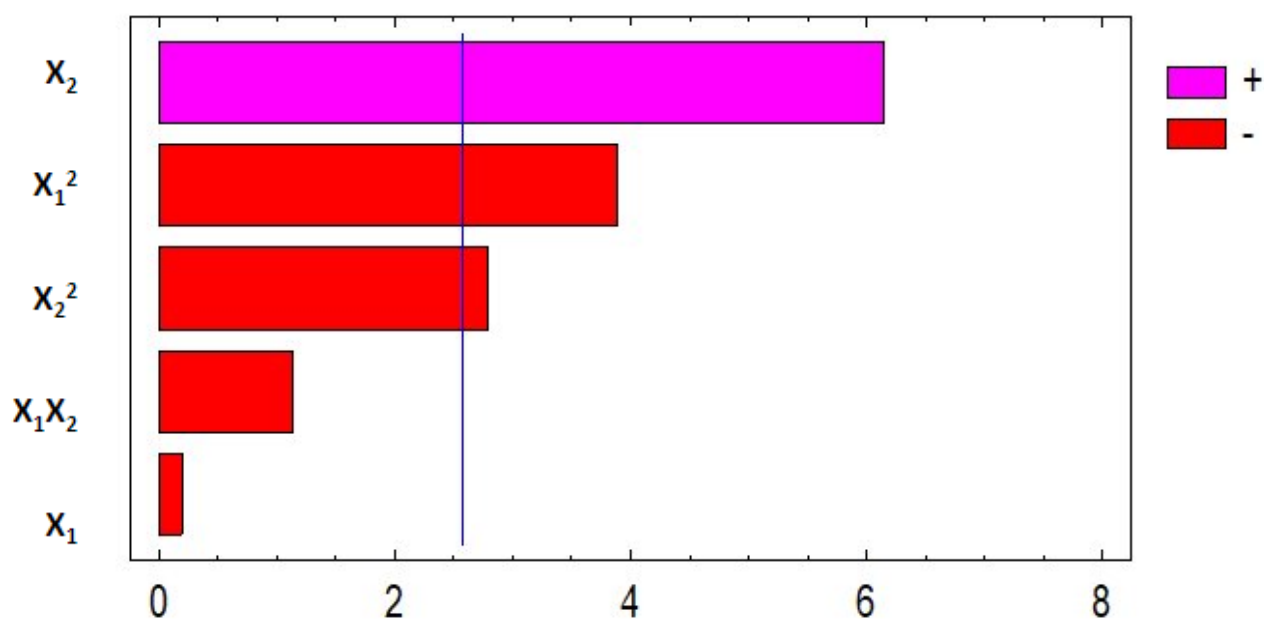


Figura 27 – Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a degradação do corante cristal violeta por Fenton Heterogêneo utilizando a ferrita AM1

A análise de variância (ANOVA) permitiu verificar os parâmetros que afetam significativamente a variável resposta com significância mínima de 95,00 %, isto é, p-valor inferior a 0,05 (teste F global da ANOVA, onde F_{calc} deve ser maior do que o F_{tab}), e coeficientes de determinação próximos da unidade.¹¹⁰ As informações do ANOVA estão descritas na Tabela 12.

Tabela 12 – Análise de variância (ANOVA) para a degradação do corante CV utilizando a ferrita AM1

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F_{calc}	p-valor
X_1	0,3697	1	0,3697	0,04	0,8507
X_2	356,6090	1	356,6090	37,88	0,0016
X_1^2	142,7930	1	142,7930	15,17	0,0115
X_1X_2	12,0591	1	12,0591	1,28	0,3091
X_2^2	73,1869	1	73,1869	7,77	0,0385
Erro total	47,0730	5	9,4146		
Total (correl.)	587,0290	10	58,70		

Nota-se que na Tabela 12 que, além do p-valor ser inferior à 0,05, o F_{calc} é maior que o F_{tab} (6,608) para X_2 , X_1^2 e X_2^2 . Isso significa que as variáveis independentes que apresentaram efeito significativo foram o efeito linear positivo de X_2 (massa de ferrita) e o efeito quadrático negativo de X_1 (concentração de H_2O_2) e de X_2 (massa de ferrita).

Após determinar os efeitos significativos no diagrama de Pareto para a ferrita AM1, foi possível elaborar o modelo matemático referente à degradação da solução de CV em função das variáveis interferentes codificadas, apresentado na Fórmula 6.

$$\% \text{DEGR} = 89,68 - 0,21X_1 + 6,68X_2 - 5,04X_1^2 - 3,61X_2^2 - 1,73X_1X_2 \quad (6)$$

Onde X_1 é o valor codificado que representa a concentração de H_2O_2 (mg.L^{-1}) e X_2 é o valor codificado que representa a massa de ferrita (mg).

Em relação ao percentual de degradação utilizando AM1, o coeficiente de determinação do modelo de superfície de resposta dado pela Fórmula 4 correspondeu a 0,9198. As Figuras 28 e 29 mostram, respectivamente, a superfície de resposta e as curvas de contorno da superfície de resposta referentes aos resultados utilizando a ferrita AM1.

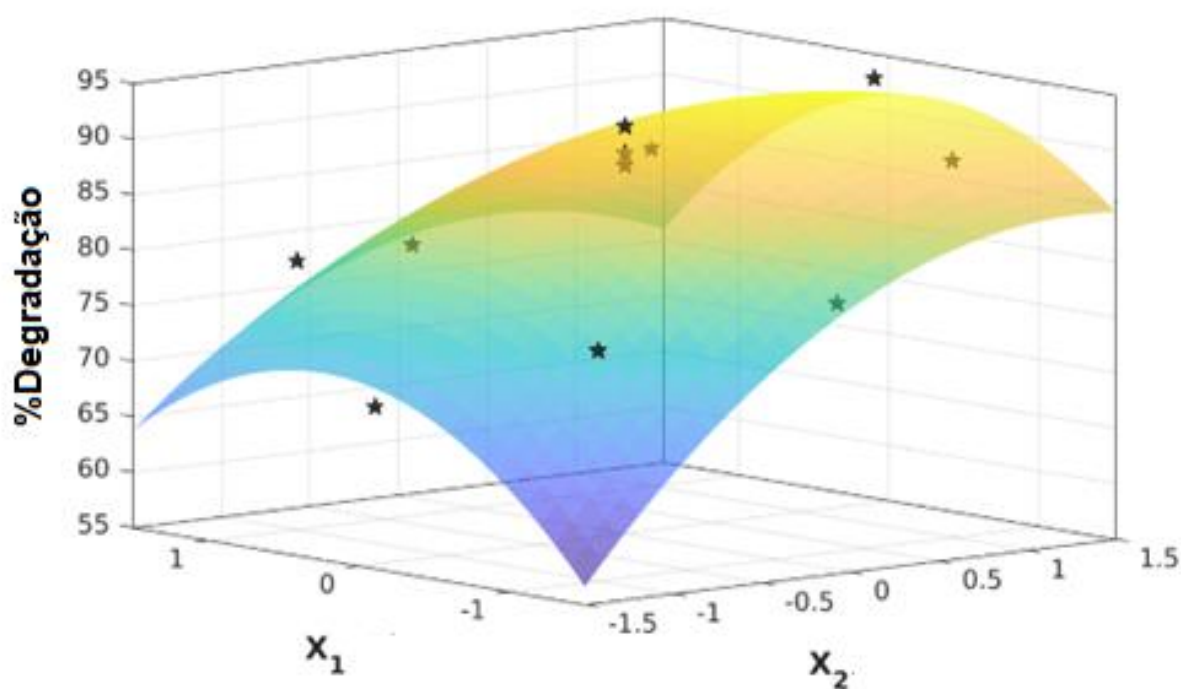


Figura 28 – Superfície de resposta para a degradação do cristal violeta utilizando a ferrita AM1

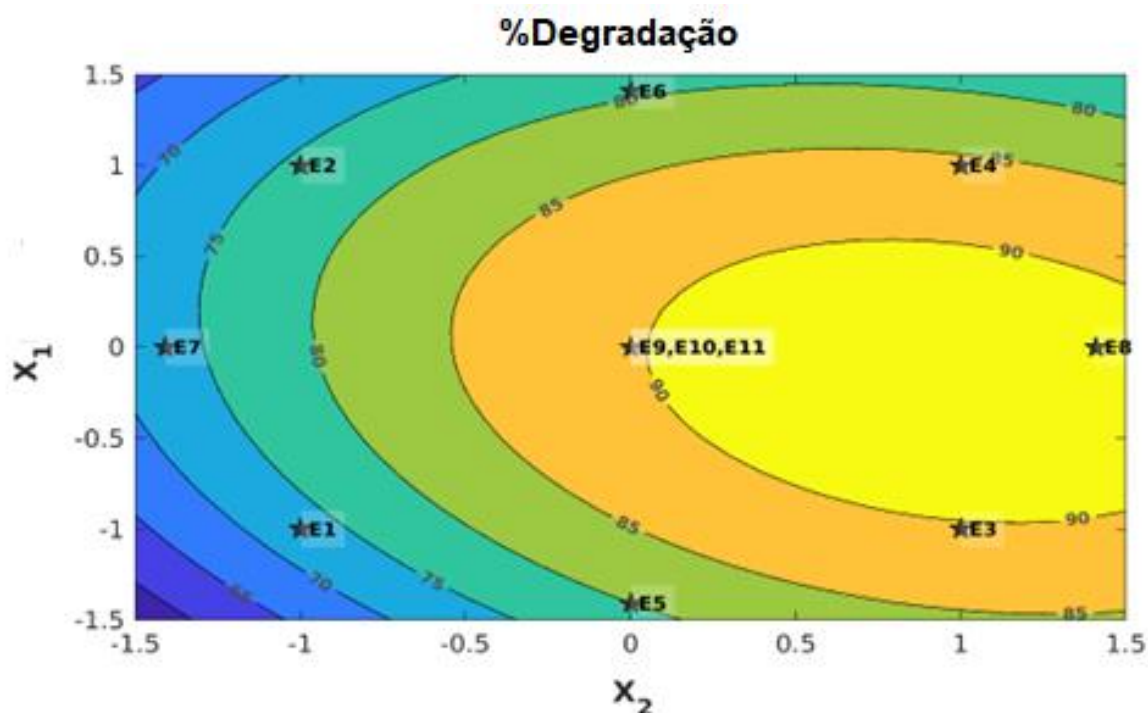


Figura 29 – Curva de contorno do modelo de superfície de resposta para a degradação do cristal violeta utilizando a ferrita AM1

Por meio das Figuras 28 e 29 é possível observar que, ao aumentar X_1 (concentração de H_2O_2) no meio reacional (no sentido do valor codificado de -1,41 até 1,41), a degradação passa por um máximo, ou seja, a degradação aumenta com o aumento de X_1 (concentração de H_2O_2) devido a geração de maior quantidade de espécies reativas em solução, e posteriormente diminui visto que o H_2O_2 em excesso passa a ter efeito sequestrador sobre os radicais hidroxila. Em relação à X_2 (massa de ferrita), por outro lado, a superfície mostra que há aumento na degradação de CV ao aumentar o valor de X_2 (massa de ferrita) e o efeito inibidor da ferrita começa a aparecer apenas em quantidades muito altas. O aumento de X_2 (massa de ferrita) para valores acima do valor considerado como ótimo pode resultar no consumo de radicais hidroxila por espécies Fe^{2+} , e consequentemente, na diminuição de espécies reativas responsáveis pela degradação do corante, de acordo com a Equação 16.²²



Adicionalmente, a superfície de resposta demonstra um ponto de inflexão, cuja degradação corresponde a 93,00 % para valores de X_1 (concentração de H_2O_2) e de X_2 (massa de ferrita) correspondentes a 373,34 mg.L⁻¹ ($X_1 = -0,188$) e 18,39 mg (X_2

= 0,969), respectivamente. Os valores de concentração de peróxido de hidrogênio e de massa de ferrita foram decodificados por interpolação.

5.4.2 Avaliação do planejamento de experimentos utilizando as ferritas AM2, AM3 e AM4

Os resultados de catálise provenientes da matriz de planejamento experimental DCCR utilizando as ferritas AM2, AM3 e AM4 estão apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13 – Matriz do planejamento experimental DCCR e resultados dos ensaios da reação de degradação do cristal de violeta por meio do processo Fenton degradação do cristal de violeta por meio do processo Fenton utilizando as ferritas AM2, AM3 e AM4

ENSAIO	X ₁	X ₂	% DEGR	% DEGR	% DEGR
	(mg.L ⁻¹)	(mg)	AM2	AM3	AM4
E1	258,20	11,50	78,19	52,36	37,88
E2	541,80	11,50	77,43	51,29	36,67
E3	258,20	18,50	78,51	54,21	49,75
E4	541,80	18,50	80,46	70,68	58,07
E5	200,00	15,00	76,27	57,12	44,87
E6	600,00	15,00	80,22	62,41	66,71
E7	400,00	10,00	56,47	46,11	62,93
E8	400,00	20,00	80,26	70,04	70,10
E9	400,00	15,00	76,28	69,92	67,78
E10	400,00	15,00	72,28	59,87	62,64
E11	400,00	15,00	78,64	55,49	61,94

* %DEGR = percentual de degradação do corante cristal violeta após 60 minutos de catálise.

* Média e desvio da % degradação dos pontos centrais (60 minutos de reação): AM2 (75,73 ± 2) %; AM3 (61,76 ± 6) % e AM4 (64,12 ± 2) %.

* X₁ = [H₂O₂] e X₂ = massa de ferrita.

O menor percentual de degradação foi de 56,47 % utilizando a AM2 e de 46,11 % utilizando a AM3, ambas no ensaio E7, cujos valores de X₁ = 400,00 mg.L⁻¹ (concentração de H₂O₂) e X₂ = 10,00 mg (massa de ferrita). Por outro lado, ao aplicar o mesmo valor de X₁ (concentração de H₂O₂) e duplicar X₂ (massa de ferrita) no ensaio E8, são obtidos um dos melhores resultados de degradação do corante para as ferritas citadas, com valor de 80,26 % para AM2 e 70,04 % para AM3. Isso se deve à maior disponibilidade de ferro na superfície da ferrita. Foi observado também o aumento no

percentual de catálise ao triplicar X_1 (concentração de H_2O_2) e com $X_2 = 15,00$ mg (massa de ferrita) nos ensaios E5 e E6 ao utilizar as ferritas AM3 e AM4.

Ao avaliar os resultados de degradação utilizando a ferrita AM4, observou-se que $X_1 = 400,00$ mg.L⁻¹ (concentração de H_2O_2) e ao duplicar X_2 (massa de ferrita) nos ensaios E7 e E8, ocorreu um aumento gradual nos percentuais de degradação do CV, com valores de 62,93 % e 70,10 %, respectivamente. Por outro lado, ao aumentar X_1 (concentração de H_2O_2) de 258,20 mg.L⁻¹ para 541,80 mg.L⁻¹ e manter $X_2 = 18,50$ mg (massa de ferrita) nos ensaios E3 e E4, observou-se um aumento na porcentagem de degradação de 49,75 % para 58,07 %.

De modo geral, o aumento das variáveis X_1 (concentração de H_2O_2) e X_2 (massa de ferrita) podem favorecer a degradação do corante CV utilizando as ferritas AM2, AM3 e AM4. O aumento na massa de ferrita resulta na maior disponibilidade de ferro ativo na sua superfície, aumentando, dessa forma, a degradação do CV e o aumento do peróxido favorece a formação de radical hidroxila, que reage com o CV, degradando-o.^{18,117}

Ao comparar os percentuais de degradação, observa-se que os maiores valores foram de 80,46 % para AM2, 70,68 % para AM3 e 70,10 % para AM4. Os menores valores de degradação, referentes à AM3 e AM4, podem ser explicadas pela forma de síntese dessas ferritas. Estes catalisadores foram produzidos a partir do método de reação de combustão, sendo submetidos à uma temperatura mais baixa (350 °C) que as ferritas AM1 e AM2 (430 °C). À 430 °C a decomposição térmica do CMC foi favorecida, produzindo derivados de carbono responsáveis pela conversão do precursor em Fe_3O_4 . É possível que a temperatura mais baixa (350 °C) usada na síntese de AM3 e AM4 tenha interferido negativamente na decomposição térmica do CMC e, conseqüentemente, na formação de Fe_3O_4 . Dessa forma, a eficiência na produção de radicais hidroxila pode ter sido afetada, resultando em menores percentuais de degradação do cristal violeta.^{121,123,125,126}

A avaliação dos resultados da análise estatística para a porcentagem de degradação utilizando as ferritas AM2, AM3 e AM4 comprovou que não houve nenhuma influência significativa dos fatores X_1 (concentração de H_2O_2) e X_2 (massa de ferrita) sobre a variável resposta (%DEGR) em 60 minutos de catálise. A afirmação

é baseada nos Diagramas de Pareto apresentados nas Figuras 30, 31, 32 e nas Tabelas 14, 15 e 16, que mostram a Análise de Variância (ANOVA) para essas ferritas, visto que o p-valor é maior que 0,05 para a maioria das fontes de variação e $F_{\text{calculado}}$ (F_{calc}) é menor que F_{tabelado} ($F_{\text{tab}} = 6,608$).

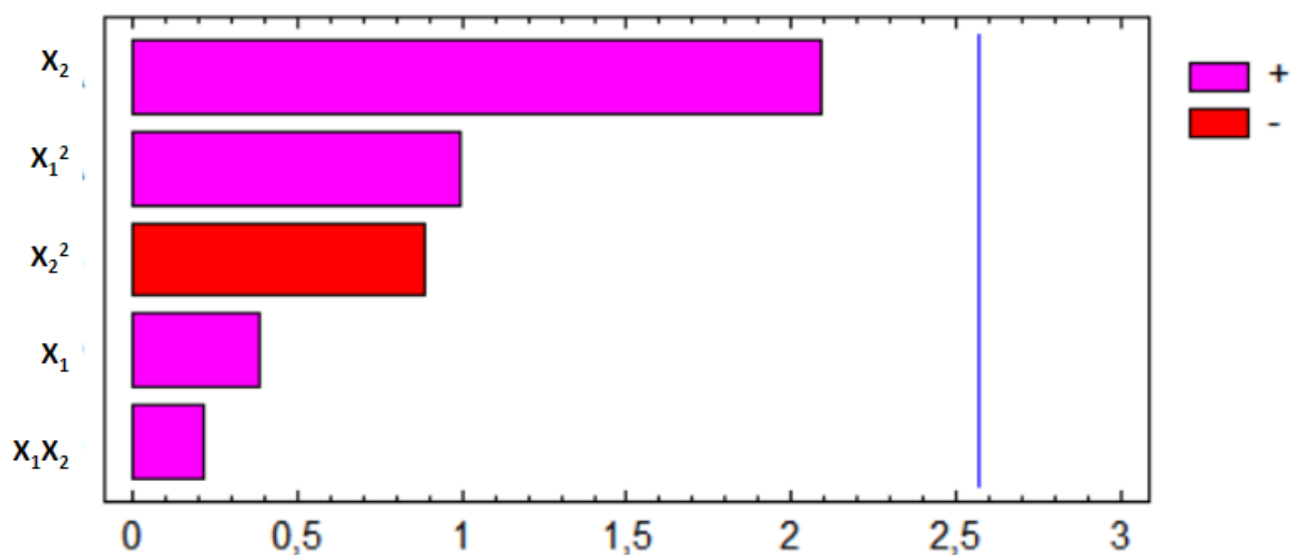


Figura 30 – Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a degradação do corante cristal violeta por Fenton Heterogêneo utilizando a ferrita AM2

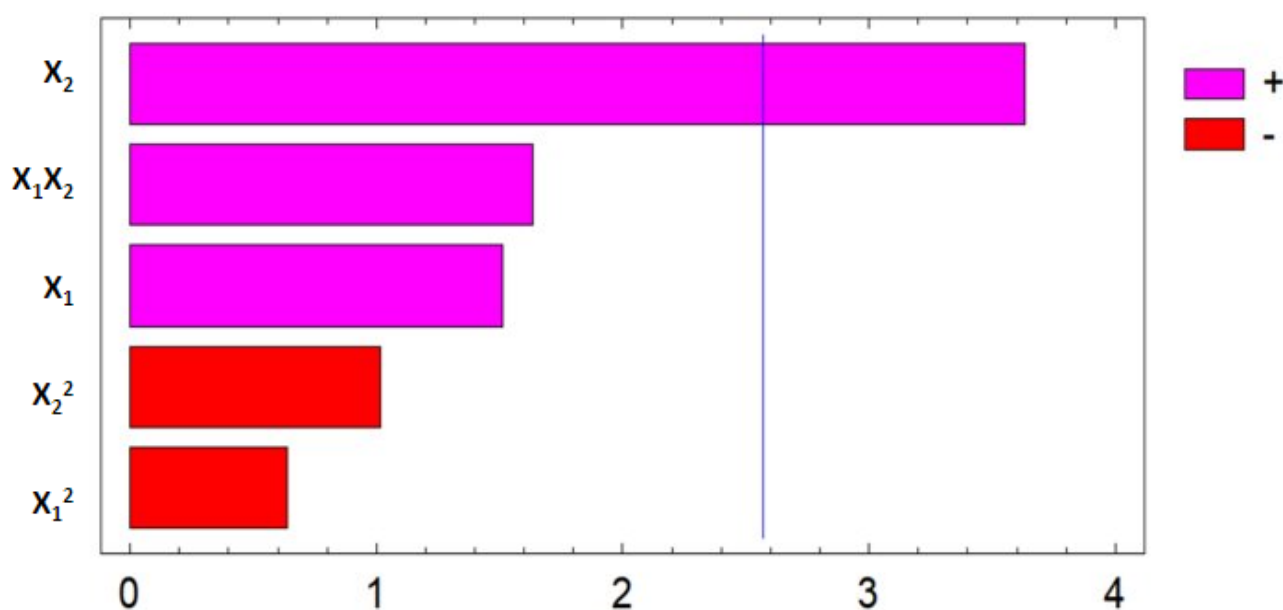


Figura 31 – Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a degradação do corante cristal violeta por Fenton Heterogêneo utilizando a ferrita AM3

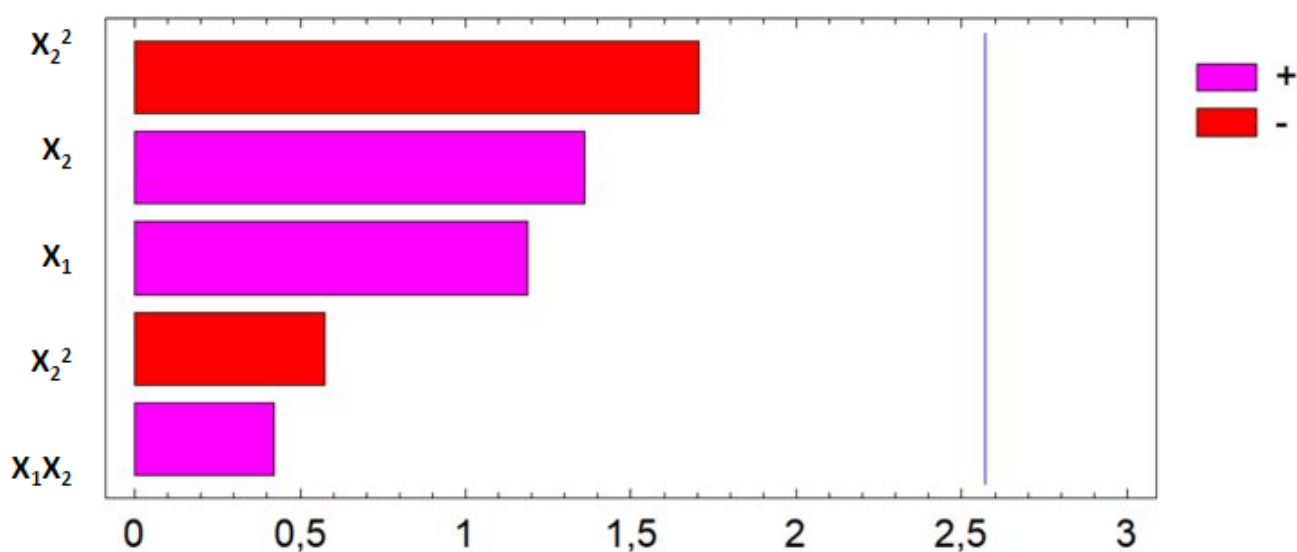


Figura 32 – Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a degradação do corante cristal violeta por Fenton Heterogêneo utilizando a ferrita AM4

Tabela 14 – Análise de variância (ANOVA) para a degradação do corante CV utilizando a ferrita AM2

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F _{calc}	p-valor
X_1	5,75931	1	5,75931	0,15	0,7168
X_2	170,664	1	170,664	4,37	0,0909
X_1^2	38,4803	1	38,4803	0,98	0,3666
X_1X_2	1,83648	1	1,83648	0,05	0,8369
X_2^2	30,9178	1	30,9178	0,79	0,4144
Erro total	195,362	5	39,0724		
Total (correl.)	471,425	10	47,14		

Tabela 15 – Análise de variância (ANOVA) para a degradação do corante CV utilizando a ferrita AM3

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F _{calc}	p-valor
X ₁	65,4805	1	65,4805	2,28	0,1915
X ₂	378,724	1	378,724	13,18	0,0151
X ₁ ²	11,792	1	11,792	0,41	0,5500
X ₁ X ₂	76,9294	1	76,9294	2,68	0,1627
X ₂ ²	29,7089	1	29,7089	1,03	0,3559
Erro total	143,661	5	28,7322		
Total (correl.)	698,227	10	69,82		

Tabela 16 – Análise de variância (ANOVA) para a degradação do corante CV utilizando a ferrita AM4

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F _{calc}	p-valor
X ₁	180,084	1	180,084	1,41	0,2882
X ₂	235,92	1	235,92	1,85	0,2320
X ₁ ²	370,296	1	370,296	2,90	0,1492
X ₁ X ₂	22,7028	1	22,7028	0,18	0,6907
X ₂ ²	41,8409	1	41,8409	0,33	0,5917
Erro total	638,099	5	127,62		
Total (correl.)	1447,91	10	144,79		

Dessa forma, não foi dada continuidade aos planejamentos experimentais envolvendo as ferritas AM2, AM3 e AM4. Porém, não se pode desconsiderar o potencial catalítico e promissor dessas ferritas. O %DEGR foi superior a 70,00 % para os experimentos de catálise do CV envolvendo essas ferritas, apresentando bons resultados em 60 minutos de reação Fenton.

Ao avaliar os resultados de degradação do CV com as diferentes ferritas, pode-se concluir que a temperatura de 430 °C favoreceu a formação da fase magnetita, aumentando a capacidade de catálise. Já a proporção de 4:1 de rejeito: CMC

favoreceu maior adsorção em detrimento do maior teor de rejeito. Dessa forma, a ferrita AM1 está relacionada a um melhor resultado no %DEGR que as outras ferritas, visto que ela foi sintetizada em uma temperatura de 430 °C e com uma mistura de rejeito: CMC de 4:1.

5.5 Comprovação experimental dos resultados nas condições ótimas de degradação do cristal violeta utilizando a ferrita AM1

Diante da identificação dos melhores valores de $X_1 = 373,34 \text{ mg.L}^{-1}$ (concentração de H_2O_2) e $X_2 = 18,39 \text{ mg}$ (massa de ferrita) para a degradação do corante CV utilizando a ferrita AM1 pelo processo Fenton, foram realizados os ensaios de degradação, considerando o tempo do experimento de 60 min. Os testes foram importantes para comprovar experimentalmente os resultados considerados ideais de degradação do corante.

A atividade catalítica da ferrita, assim como a adsorção do corante pela ferrita foram detectadas pela diminuição do pico referente ao comprimento de onda de máxima absorção do CV no UV-Vis (580 nm). A Figura 33 mostra as bandas de absorção de UV/Vis das soluções do corante CV em função do tempo. Observou-se também que somente na presença de H_2O_2 o processo de oxidação foi menor quando comparado com a adsorção realizada pela ferrita.

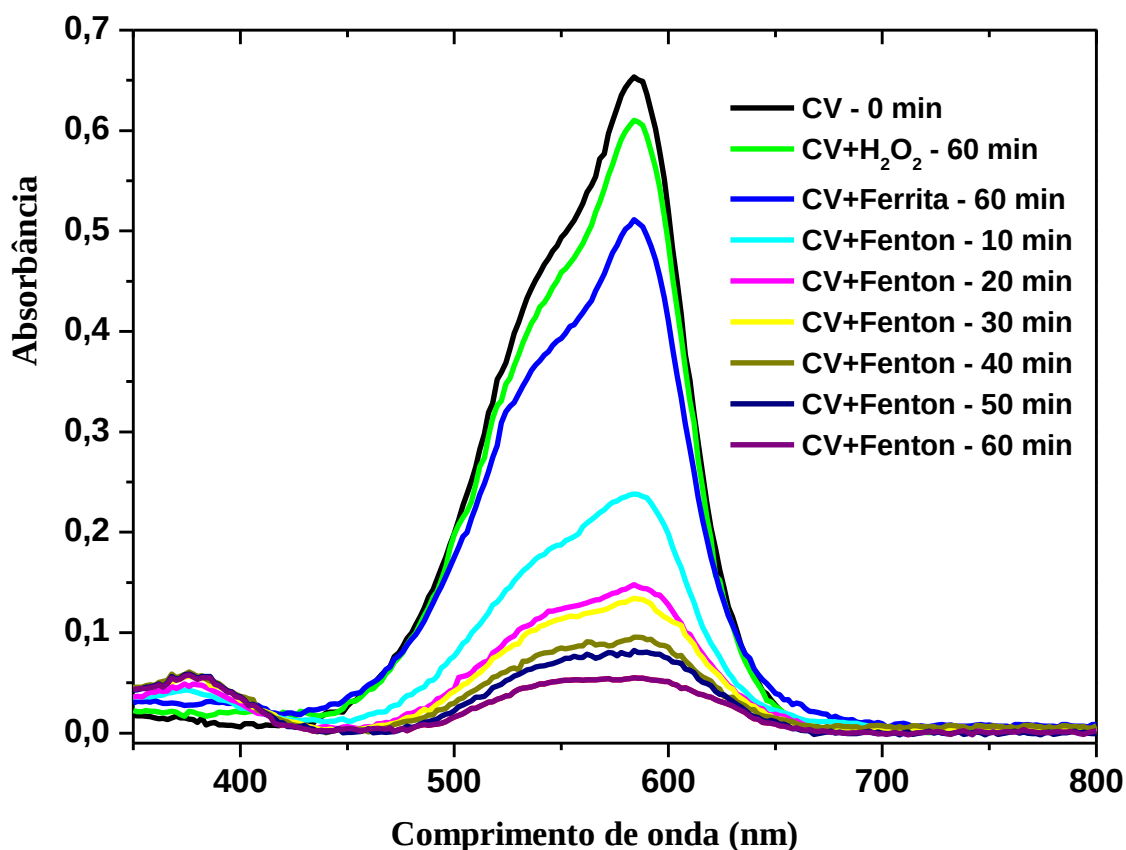


Figura 33 – Mudanças de absorção espectral UV/Vis da solução do corante CV nas condições experimentais (50,00 mL da solução de CV à 10,00 mg.L⁻¹, X₁ = 373,34 mg.L⁻¹(concentração de H₂O₂), X₂ = 18,39 mg de ferrita AM1, T = 25 °C, pH 6,38).

Nos espectros apresentados na Figura 33, foram observadas pequenas bandas de absorção abaixo de 400 nm, que foram aumentando ao longo do tempo de reação de catálise. De acordo com Biazati *et al.* (2022)¹⁰⁷ e Terres *et al.* (2014)¹³⁸, as bandas de absorção abaixo de 400 nm estão associados à produtos de degradação, devido à presença de anéis aromáticos da estrutura do corante, um indício de que o CV está sendo degradado. Fan *et al.* (2009)¹³⁹ afirma que a espécie •OH é a principal oxidante no processo, embora outras espécies menos oxidantes também tenham papel relevante, como •OH₂ e H₂O₂. A Figura 34 apresenta, de forma resumida, as principais reações químicas que acontecem no Fenton e que proporcionam a degradação do CV, com formação de produtos com anéis aromáticos.

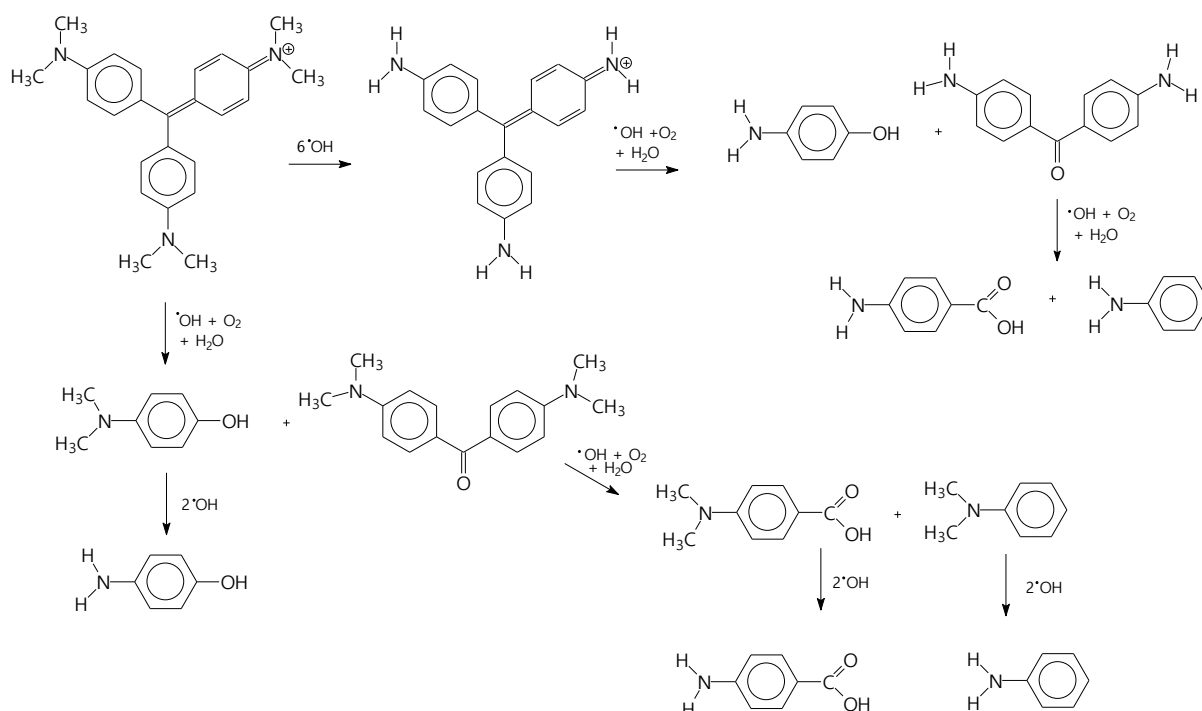


Figura 34 – Representação simplificada das reações químicas relacionadas à degradação do corante cristal violeta a partir do processo Fenton.

Fonte: Adaptado de FAN (2009)¹³⁹.

O processo Fenton aumentou significativamente a degradação utilizando a ferrita AM1, proporcionando uma eficiência de 93,00 % em 60 min de reação, como visto na Figura 35, sendo 20,00 % referente à adsorção do CV. O percentual de degradação do CV encontrado foi idêntico ao estimado matematicamente, ou seja, de 93,00 %. Dessa forma, pode-se confirmar que o modelo proposto é adequado na catálise do CV utilizando a ferrita AM1. As espécies oxidantes ativas como $\cdot\text{OH}$ são produzidas em um intervalo de tempo muito curto, resultando em rápida oxidação de corante. Estudos prévios observados na literatura demonstraram resultados similares.^{107,135}

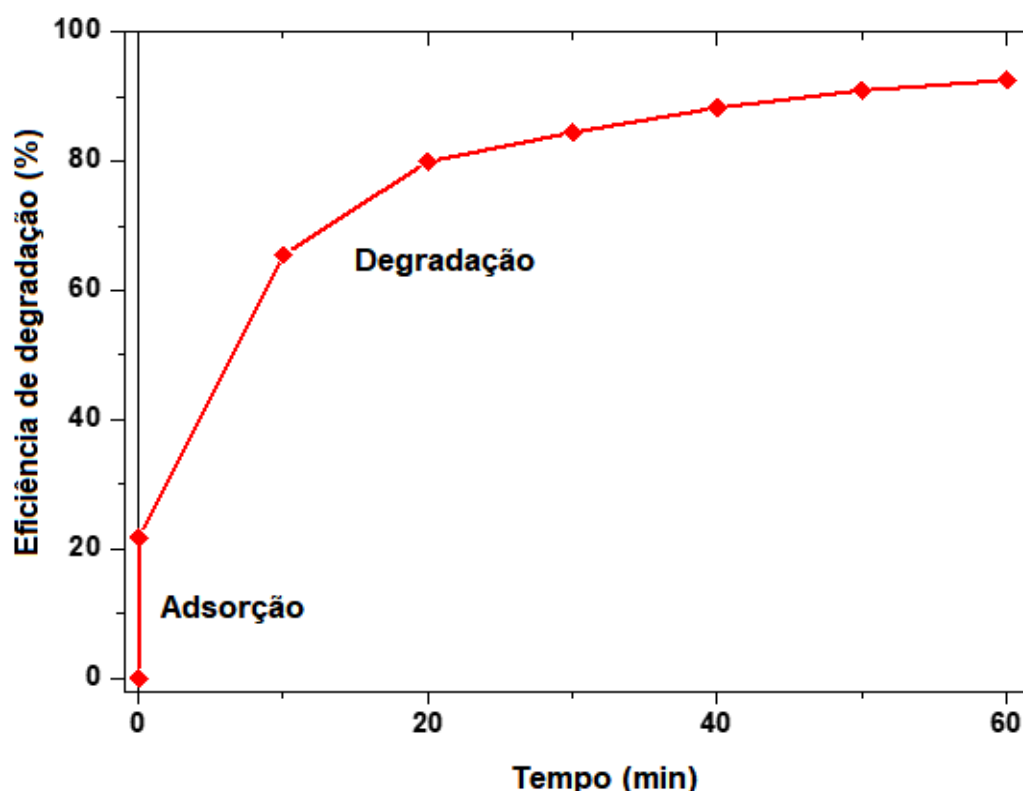


Figura 35 – Eficiência de degradação da solução do corante CV em função do tempo de reação nas condições experimentais (50,00 mL da solução de CV à $10,00 \text{ mg.L}^{-1}$, $X_1 = 373,34 \text{ mg.L}^{-1}$ (concentração de H_2O_2), $X_2 = 18,39 \text{ mg}$ de ferrita AM1, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH } 6,38$).

Ao fazer um comparativo com os percentuais de degradação das ferritas AM1, AM2, AM3 e AM4, encontrados na Figura 36 e realizados com $X_1 = 373,34 \text{ mg.L}^{-1}$ (concentração de H_2O_2) e $X_2 = 18,39 \text{ mg}$ (massa de ferrita), foi verificado que após 60 minutos ocorreu uma adsorção do corante CV em torno de 20,00 % nas ferritas com maior proporção do rejeito de mineração (4:1), ou seja, AM1 e AM4. Já as ferritas com menor proporção de rejeito (3:1), AM2 e AM3, adsorveram em torno de 10,00 % do CV. O maior teor de rejeito de mineração utilizado na síntese da ferrita está diretamente relacionado com o maior poder de adsorção do CV. Foi observado também que os melhores resultados de catálise estão relacionados às ferritas AM1 e AM2, cujas temperaturas de síntese foram mais altas, de 430°C . A temperatura mais alta favorece a formação da fase magnetita.

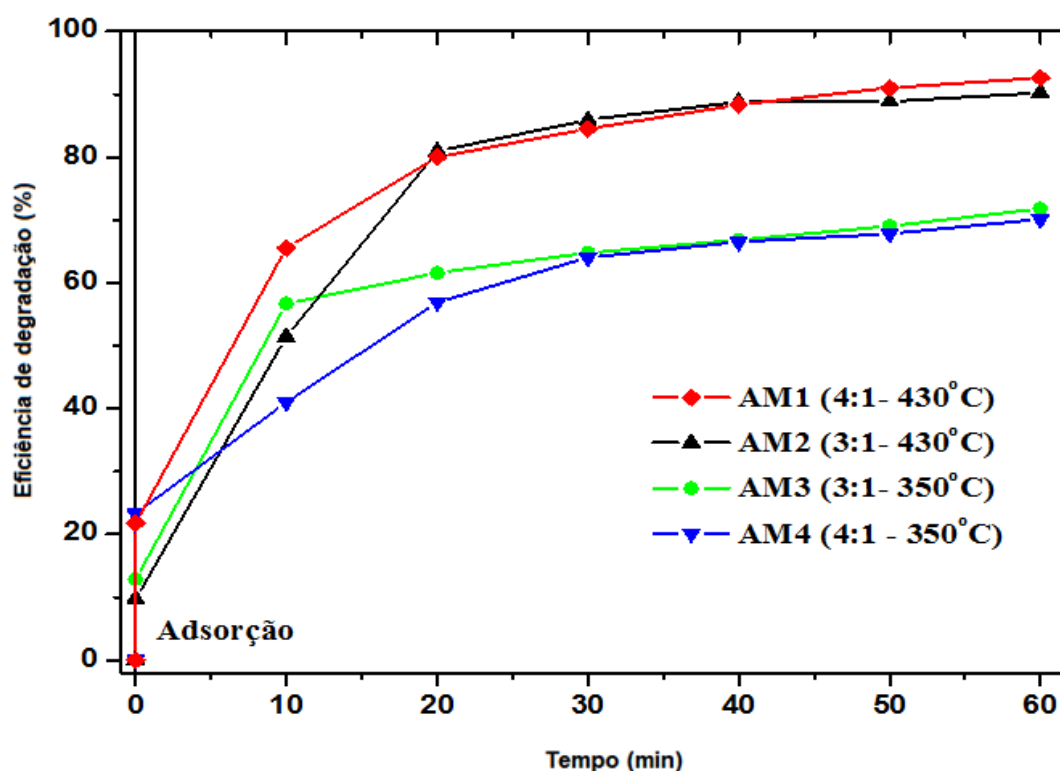


Figura 36 – Eficiência de catálise do cristal violeta em função do tempo de reação nas condições experimentais consideradas ótimas para AM1 (50,00 mL da solução de CV à 10,00 mg.L⁻¹, X₁ = 373,34 mg.L⁻¹ (concentração de H₂O₂), X₂ = 18,39 mg de ferrita, T = 25 °C, pH 6,38) utilizando as ferritas AM1, AM2, AM3 e AM4.

O experimento também foi realizado utilizando 18,39 mg de amostra de rejeito de mineração como fonte de ferro após secagem em estufa (T = 80 °C) durante 24 horas e com 373,34 mg.L⁻¹ de H₂O₂. O objetivo foi avaliar a atividade catalítica do rejeito de mineração na degradação do CV. Todavia, o rejeito não apresentou eficiência catalítica nessas condições, visto que não possui Fe²⁺ em sua composição. Por outro lado, foi observada uma adsorção de 7,50 % do corante devido a dispersão do material na solução. Tal efeito pode estar relacionado à suspensão das partículas ao longo do tempo reacional, o que dificultou a medida de absorbância para os ensaios realizados com o rejeito de mineração após a secagem. A Figura 37 mostra a pequena alteração na banda de absorção máxima após 60 minutos de experimento.

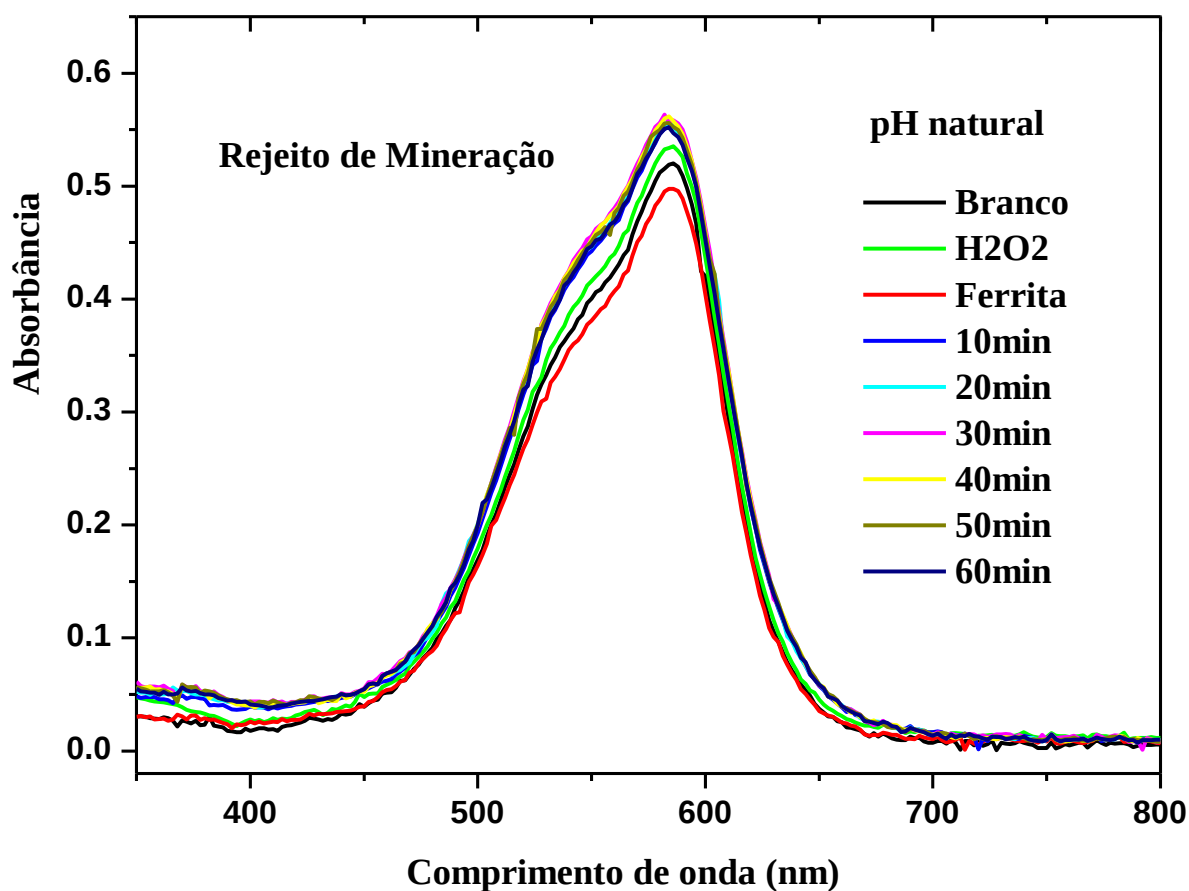


Figura 37 – Catálise por processo Fenton Heterogêneo nas condições experimentais (50,00 mL da solução de CV à $10,00 \text{ mg.L}^{-1}$, $X_1 = 373,34 \text{ mg.L}^{-1}$ (concentração de H_2O_2), rejeito de mineração = $18,39 \text{ mg}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH } 6,38$).

A presença de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ na estrutura da ferrita AM1 confere aumento na eficiência catalítica da reação do tipo Fenton. Já o rejeito de mineração tem a predominância da espécie Fe^{3+} e, dessa forma, já esperava-se uma ineficiente atividade catalítica na degradação do cristal violeta.^{107,130,135}

5.6 Cinética reacional para a degradação do corante cristal violeta por processo Fenton Heterogêneo utilizando a ferrita AM1

O estudo cinético da degradação foi realizado para comprovar a eficiência de catálise da ferrita AM1. A equação da cinética de pseudo-primeira ordem para o cristal violeta (Fórmula 6) obteve um melhor coeficiente de correlação para os dados, se ajustando adequadamente.

$$\ln \frac{C_0}{C} = k \cdot t \quad (6)$$

Onde C_0 é a concentração inicial do corante, C é a concentração do corante no tempo t e K é a constante de velocidade de primeira ordem.

Os gráficos de cinética de degradação para os 11 ensaios de catálise realizados a partir do DCCR utilizando a ferrita AM1 estão apresentados nas Figuras 38 a 48.

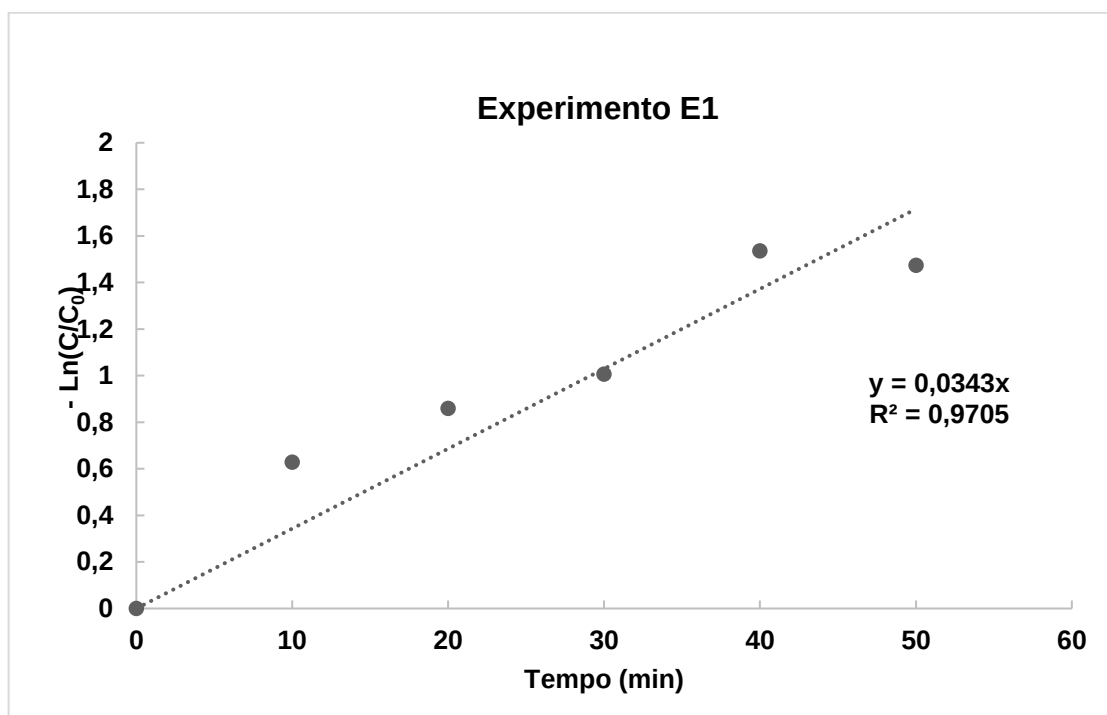


Figura 38 – Gráficos de cinética de degradação dos ensaios de degradação do cristal violeta pelo processo Fenton nas condições experimentais (50,00 mL da solução de CV à $10,00 \text{ mg.L}^{-1}$, $X_1 = 258,20 \text{ mg.L}^{-1}$ (concentração de H_2O_2), $X_2 = 11,50 \text{ mg}$ de ferrita AM1, $T = 25^\circ\text{C}$, pH 6,38).

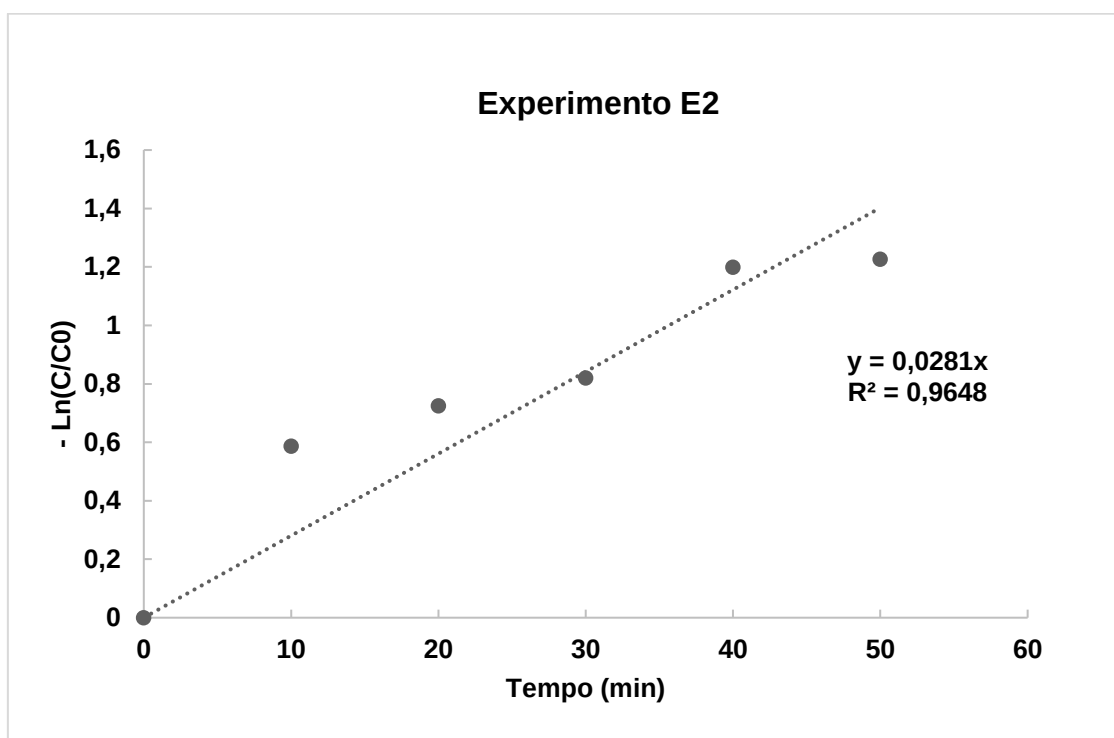


Figura 39 – Gráficos de cinética de degradação dos ensaios de degradação do cristal violeta pelo processo Fenton nas condições experimentais (50,00 mL da solução de CV à 10,00 mg.L⁻¹, X₁ = 541,80 mg.L⁻¹ (concentração de H₂O₂), X₂ = 11,50 mg de ferrita AM1, T = 25 °C, pH 6,38).

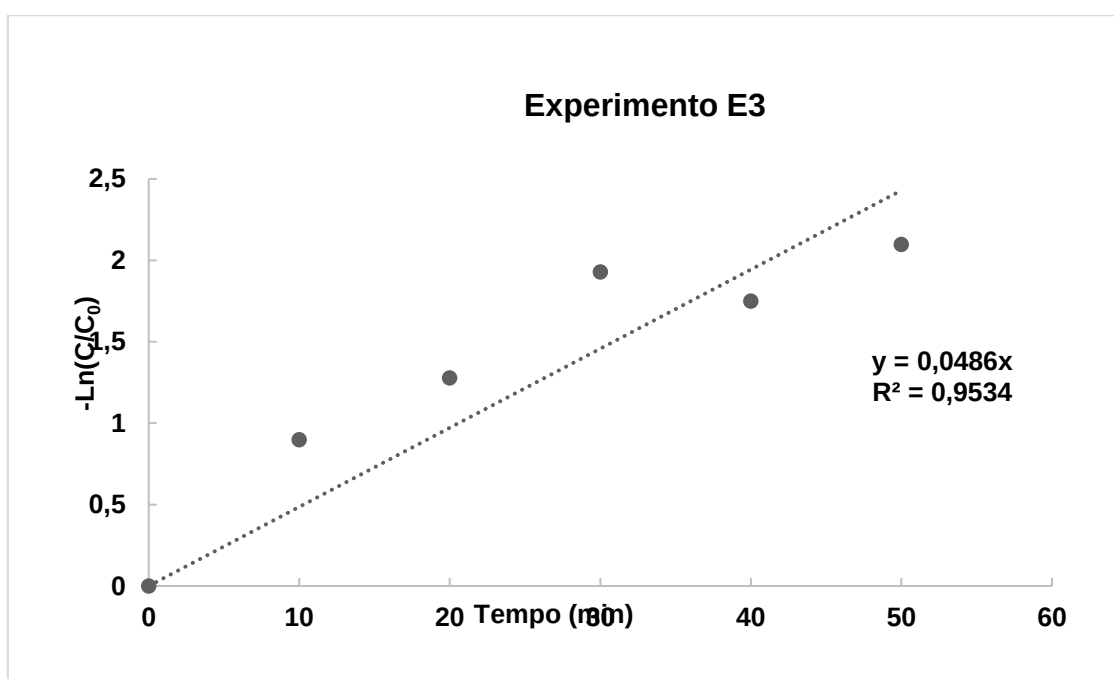


Figura 40 – Gráficos de cinética de degradação dos ensaios de degradação do cristal violeta pelo processo Fenton nas condições experimentais (50,00 mL da solução de CV à 10,00 mg.L⁻¹, X₁ = 258,20 mg.L⁻¹ (concentração de H₂O₂), X₂ = 18,50 mg de ferrita AM1, T = 25 °C, pH 6,38).

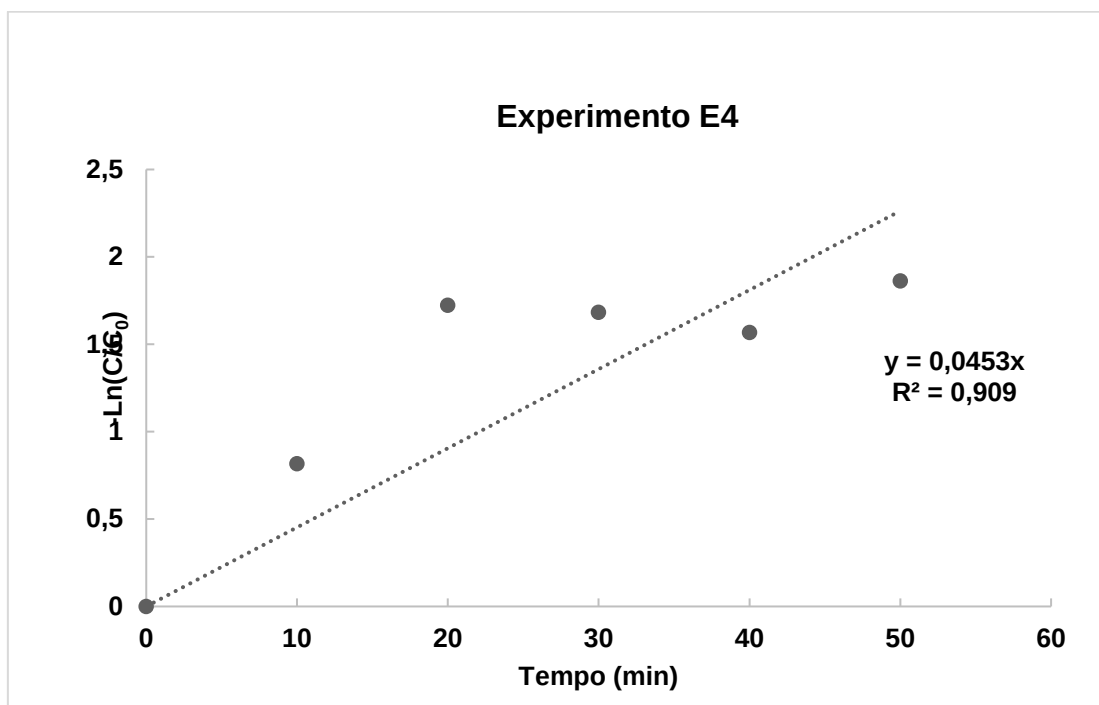


Figura 41 – Gráficos de cinética de degradação dos ensaios de degradação do cristal violeta pelo processo Fenton nas condições experimentais (50,00 mL da solução de CV à $10,00 \text{ mg.L}^{-1}$, $X_1 = 541,80 \text{ mg.L}^{-1}$ (concentração de H_2O_2), $X_2 = 18,50 \text{ mg}$ de ferrita AM1, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH } 6,38$).

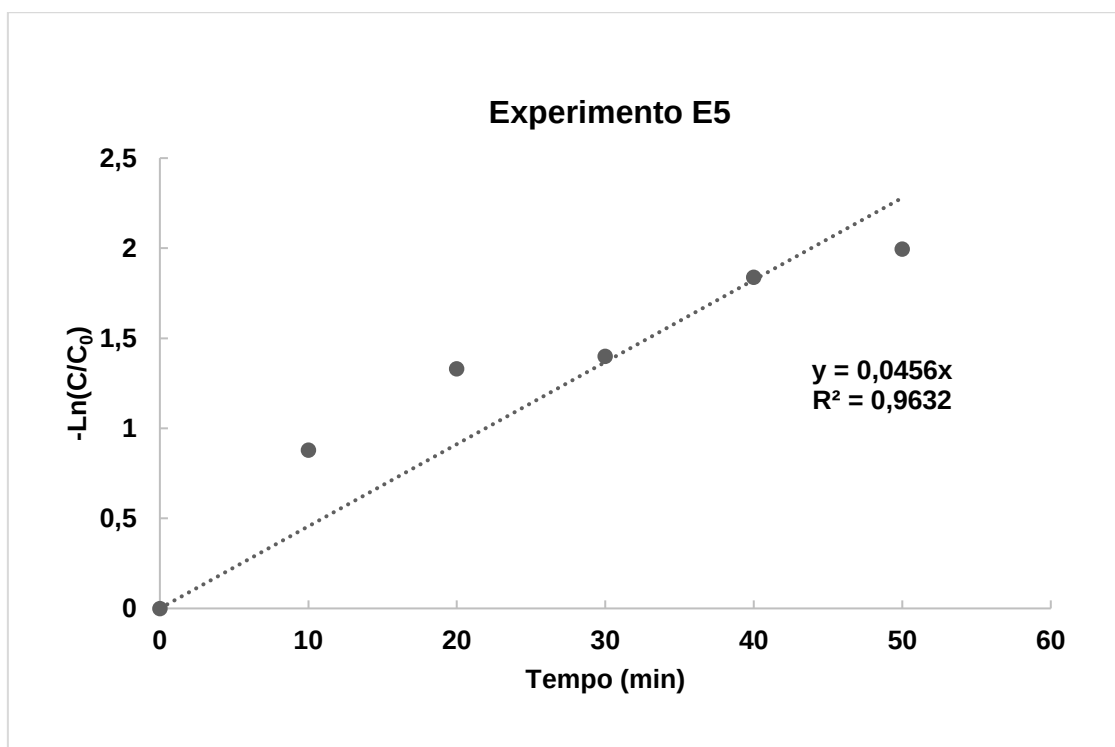


Figura 42 – Gráficos de cinética de degradação dos ensaios de degradação do cristal violeta pelo processo Fenton nas condições experimentais (50,00 mL da solução de CV à $10,00 \text{ mg.L}^{-1}$, $X_1 = 200,00 \text{ mg.L}^{-1}$ (concentração de H_2O_2), $X_2 = 15,00 \text{ mg}$ de ferrita AM1, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH } 6,38$).

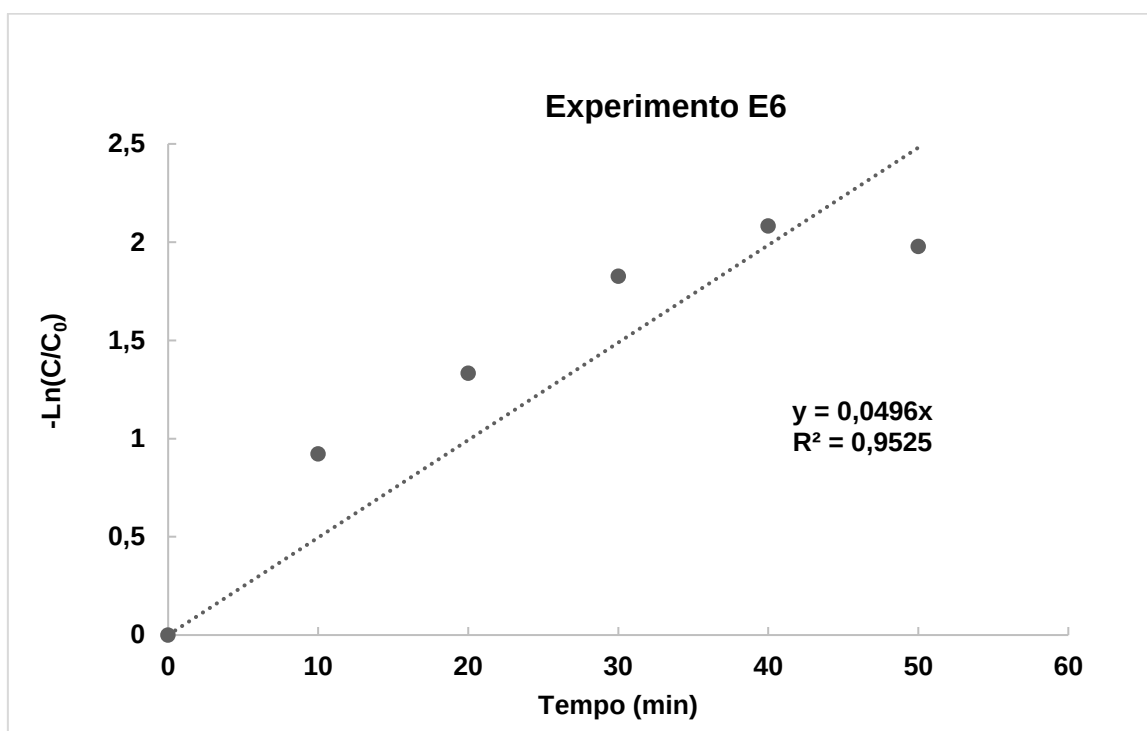


Figura 43 – Gráficos de cinética de degradação dos ensaios de degradação do cristal violeta pelo processo Fenton nas condições experimentais (50,00 mL da solução de CV à $10,00 \text{ mg.L}^{-1}$, $X_1 = 600,00 \text{ mg.L}^{-1}$ (concentração de H_2O_2), $X_2 = 15,00 \text{ mg}$ de ferrita AM1, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH } 6,38$).

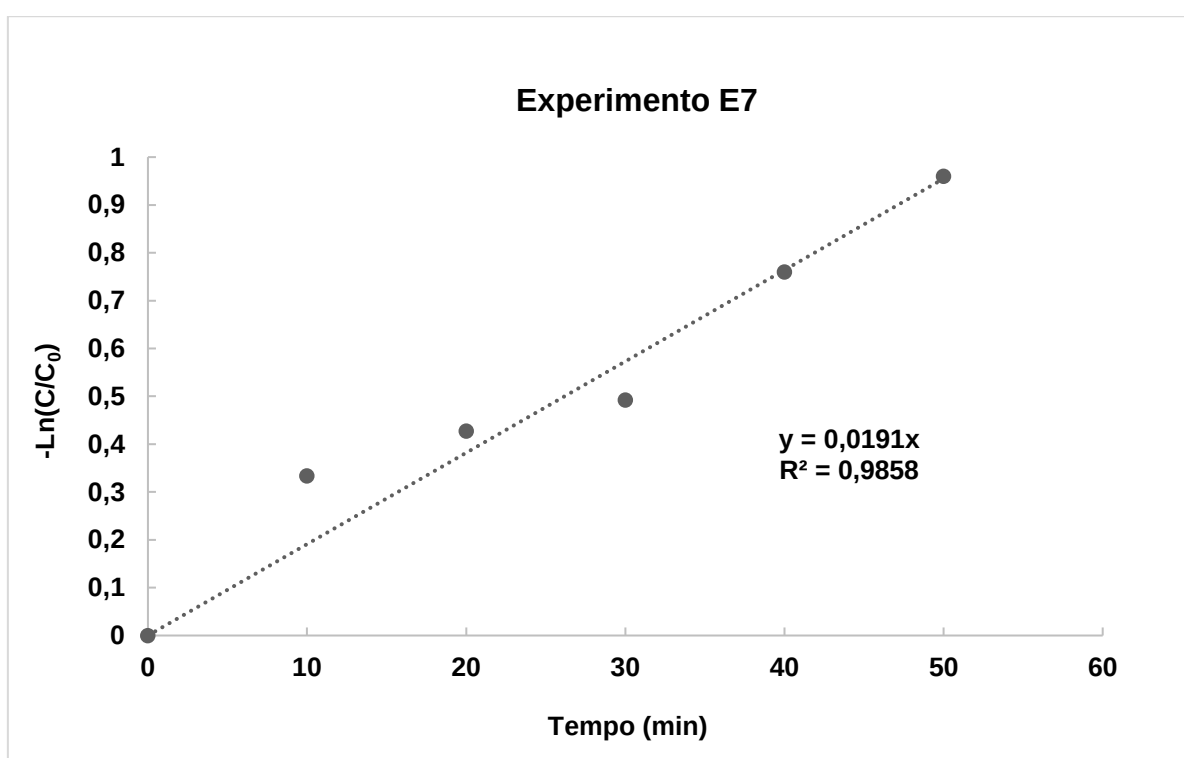


Figura 44 – Gráficos de cinética de degradação dos ensaios de degradação do cristal violeta pelo processo Fenton nas condições experimentais (50,00 mL da solução de CV à $10,00 \text{ mg.L}^{-1}$, $X_1 = 400,00 \text{ mg.L}^{-1}$ (concentração de H_2O_2), $X_2 = 10,00 \text{ mg}$ de ferrita AM1, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH } 6,38$).

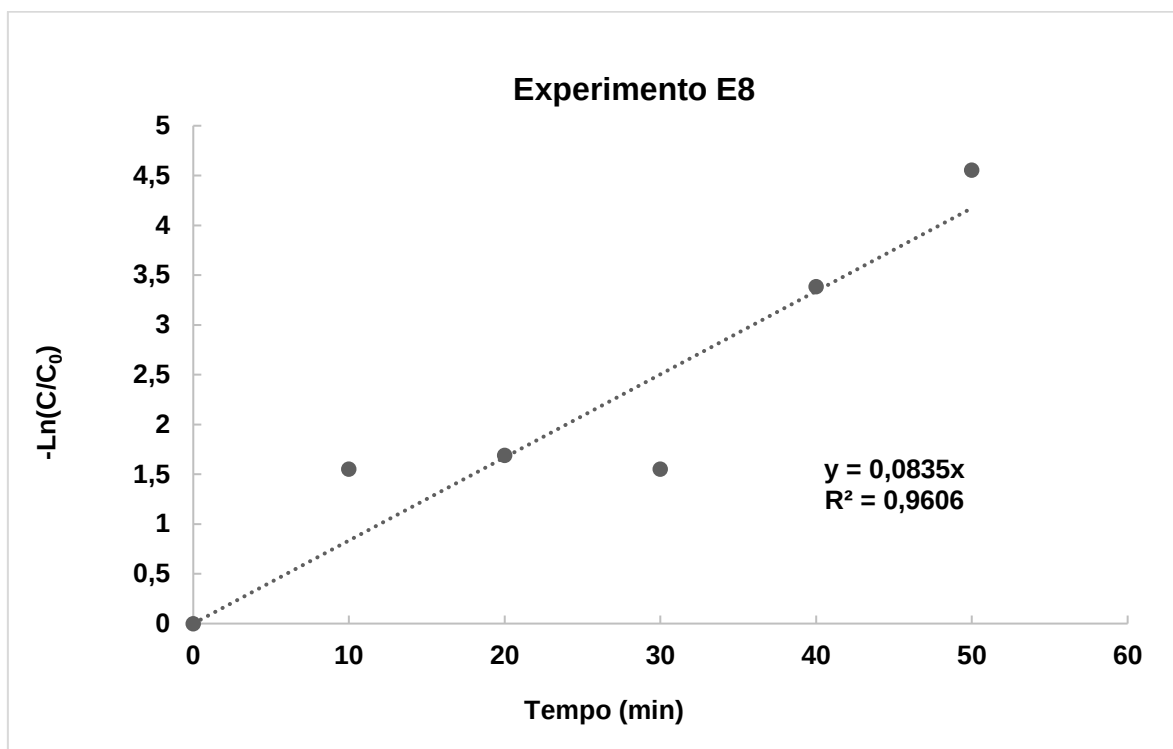


Figura 45 – Gráficos de cinética de degradação dos ensaios de degradação do cristal violeta pelo processo Fenton nas condições experimentais (50,00 mL da solução de CV à 10,00 mg.L⁻¹, X₁ = 400,00 mg.L⁻¹ (concentração de H₂O₂), X₂ = 20,00 mg de ferrita AM1, T = 25 °C, pH 6,38).

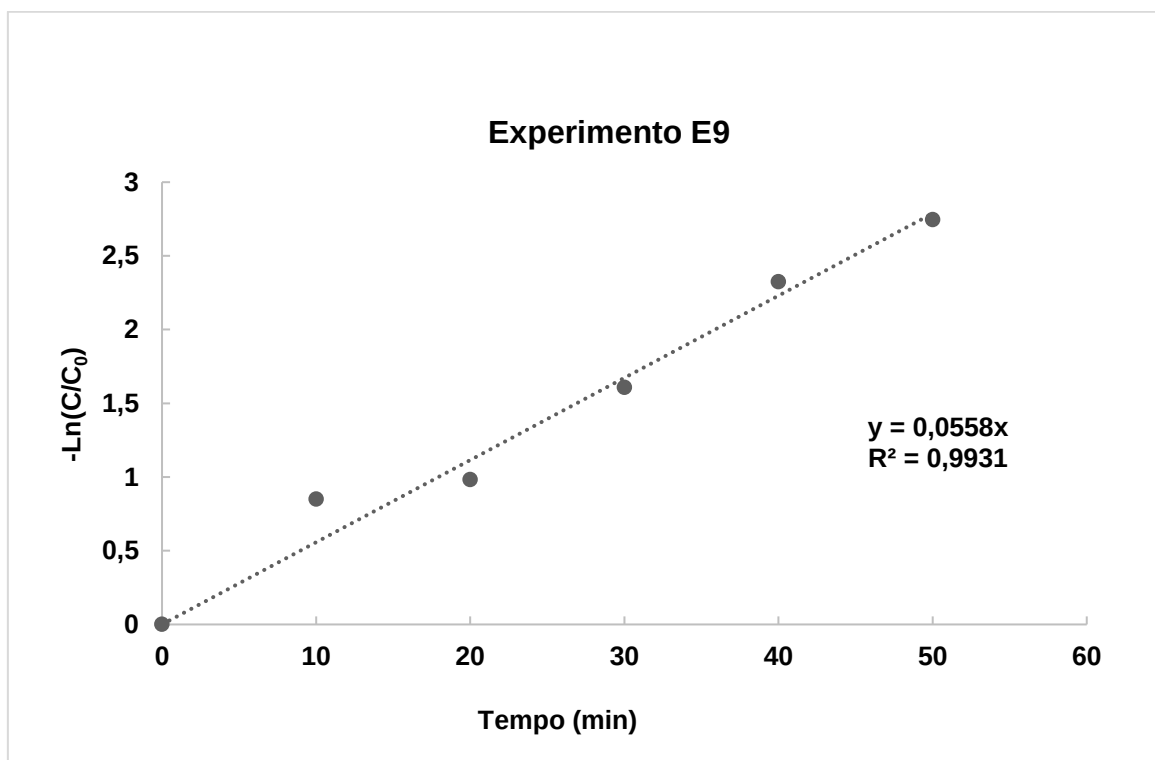


Figura 46 – Gráficos de cinética de degradação dos ensaios de degradação do cristal violeta pelo processo Fenton nas condições experimentais (50,00 mL da solução de CV à 10,00 mg.L⁻¹, X₁ = 400,00 mg.L⁻¹ (concentração de H₂O₂), X₂ = 15,00 mg de ferrita AM1, T = 25 °C, pH 6,38).

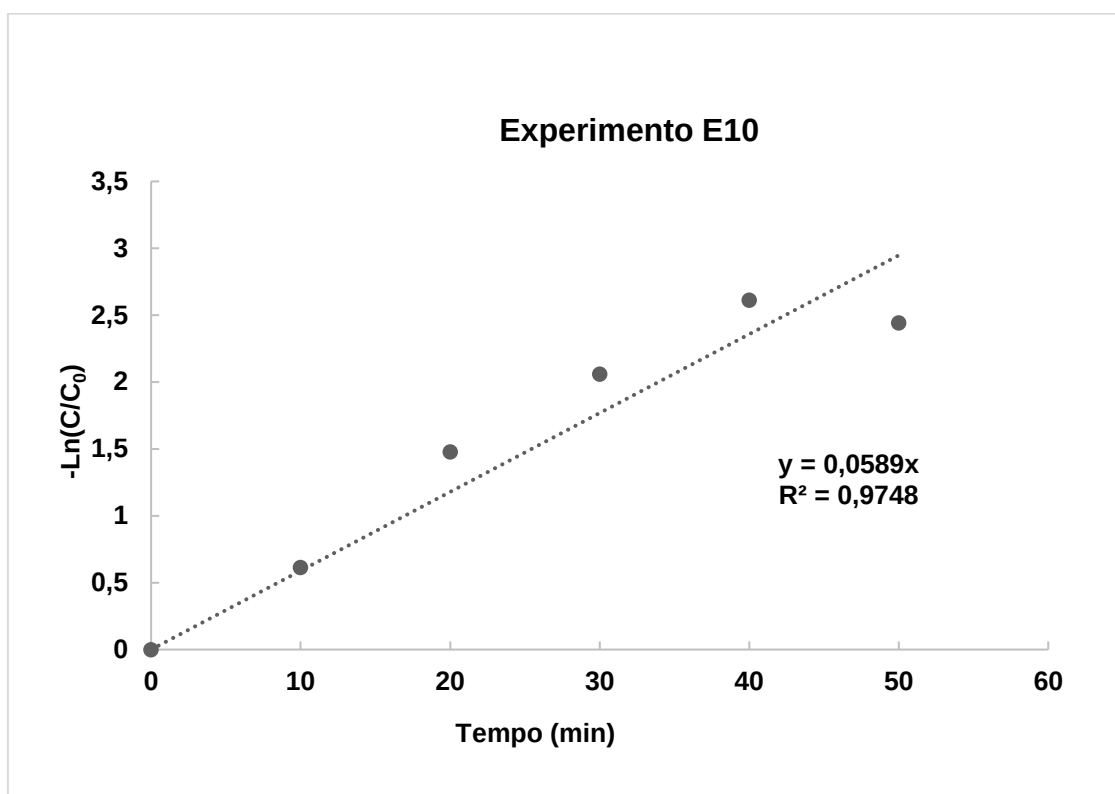


Figura 47 – Gráficos de cinética de degradação dos ensaios de degradação do cristal violeta pelo processo Fenton nas condições experimentais (50,00 mL da solução de CV à $10,00 \text{ mg.L}^{-1}$, $X_1 = 400,00 \text{ mg.L}^{-1}$ (concentração de H_2O_2), $X_2 = 15,00 \text{ mg}$ de ferrita AM1, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH } 6,38$).

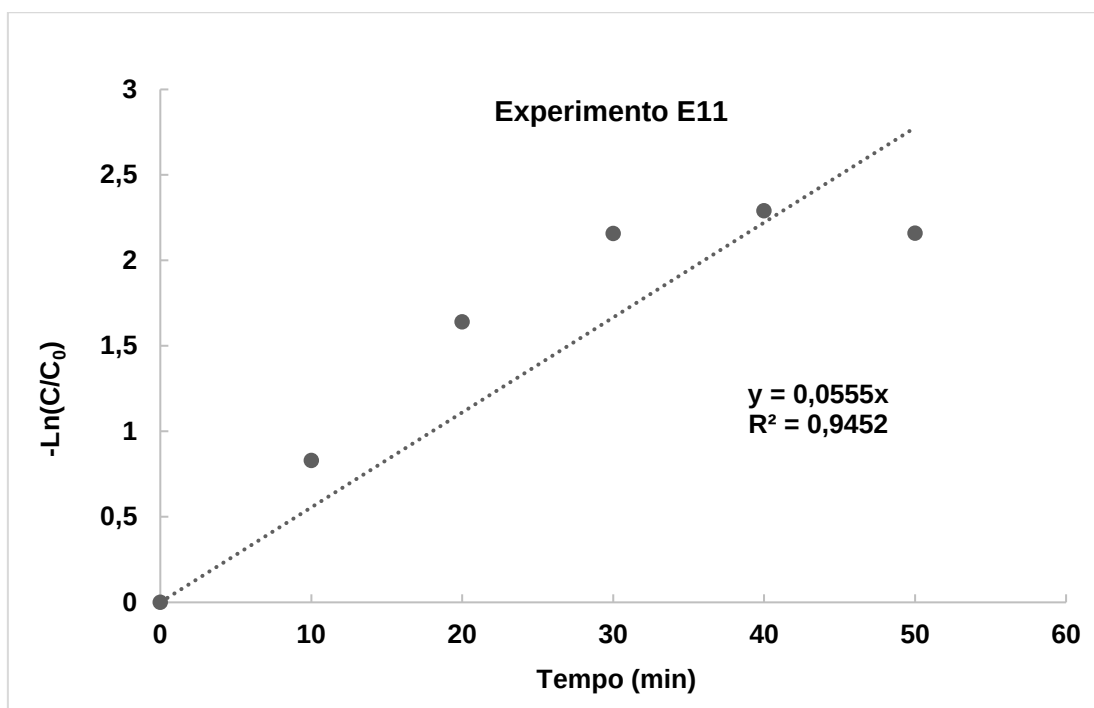


Figura 48 – Gráficos de cinética de degradação dos ensaios de degradação do cristal violeta pelo processo Fenton nas condições experimentais (50,00 mL da solução de CV à $10,00 \text{ mg.L}^{-1}$, $X_1 = 400,00 \text{ mg.L}^{-1}$ (concentração de H_2O_2), $X_2 = 15,00 \text{ mg}$ de ferrita AM1, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH } 6,38$).

A partir dos coeficientes angulares das retas, determinados em 50 minutos de catálise, foi possível calcular as constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem (K_{obs}). Os valores de K_{obs} e os coeficientes de determinação da degradação do CV (R^2) referentes à catálise com uso da ferrita AM1 estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 – Matriz do planejamento experimental com valores de constantes de velocidade e coeficientes de determinação dos ensaios de catálise utilizando a ferrita AM1

Ensaio	X_1 (mg.L ⁻¹)	X_2 (mg)	% DEGR	k_{obs} (min ⁻¹)	R^2
E1	258,20	11,50	75,72	0,034	0,9705
E2	541,80	11,50	79,18	0,028	0,9648
E3	258,20	18,50	88,91	0,049	0,9534
E4	541,80	18,50	85,43	0,045	0,9090
E5	200,00	15,00	78,96	0,046	0,9632
E6	600,00	15,00	77,75	0,050	0,9525
E7	400,00	10,00	69,19	0,019	0,9858
E8	400,00	20,00	93,00	0,084	0,9606
E9	400,00	15,00	91,70	0,056	0,9931
E10	400,00	15,00	89,25	0,059	0,9748
E11	400,00	15,00	88,14	0,056	0,9452

* k_{obs} (50 minutos de reação) no ponto central: (0,0567 ± 0,002) min⁻¹.

* X_1 = [H₂O₂]; X_2 = massa de ferrita.

De fato, a menor percentagem de degradação (69,19 %) e o menor valor de K_{obs} (0,0191 min⁻¹) foram obtidos no ensaio E7, com [H₂O₂] e massa de ferrita correspondentes, respectivamente, a 400,00 mg.L⁻¹ e 10,00 mg. Por outro lado, aplicando-se a mesma [H₂O₂] do ensaio E7 no ensaio E8, e dobrando-se a massa de ferrita para 20,00 mg, foi obtida uma degradação do corante CV de 93,00 %, e uma k_{obs} de 0,0835 min⁻¹, correspondente a maior constante de velocidade de pseudo-primeira ordem do planejamento realizado.

O tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) da degradação do CV também foi calculado, de acordo com a Fórmula 7 e descrito na Tabela 18.

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k} \quad (7)$$

Tabela 18 – Tempo de meia-vida de degradação do cristal violeta dos 11 ensaios de catálise utilizando AM1 e realizados por Delineamento Central Compostos Rotacional

Ensaio	Meia-vida (min)
E1	20,20
E2	24,66
E3	14,26
E4	15,30
E5	15,20
E6	13,97
E7	36,28
E8	8,30
E9	12,42
E10	11,77
E11	12,49

De acordo com a Tabela 18, o ensaio E8, cujo percentual de degradação do CV foi o mais elevado (93,00 %), apresentou, conseqüentemente, menor meia-vida para o corante, de apenas 8,30 minutos. Já o ensaio E7 possui menor percentual de degradação do CV (69,19 %) e maior meia-vida dentre todos os experimentos executados, de 36,28 minutos.

5.7 Análise do teor de ferro total dissolvido em solução de cristal violeta após catálise utilizando a ferrita AM1

Após 60 minutos de reação utilizando os parâmetros considerados ótimos de catálise, a ferrita AM1 foi retirada do sistema com o auxílio de um ímã. Em seguida, a solução foi filtrada com papel de filtro qualitativo com diâmetro 12,5 cm. O filtrado foi submetido à análise do teor de ferro total dissolvido no ICP-OES. O valor encontrado foi de $0,42 \text{ mg.L}^{-1} \pm 0,03$. O limite de detecção (LD) do equipamento é de $0,003 \text{ mg.L}^{-1}$ e o limite de quantificação é de $0,009 \text{ mg.L}^{-1}$ para o ferro.

De acordo com a Resolução nº 430⁷⁷ de 2011 do CONAMA, o limite permitido de ferro total dissolvido em efluentes é de $15,00 \text{ mg.L}^{-1}$. A solução analisada apresenta o teor de ferro total 35,71 vezes menor que o limite da resolução citada.

5.8 Reutilização da ferrita AM1 em novos ciclos de catálise do cristal violeta por Fenton Heterogêneo

A possibilidade de reutilização do catalisador foi avaliada após a utilização da ferrita AM1 no experimento de otimização da ferrita AM1 cujas concentrações de X_1 (concentração de H_2O_2) e X_2 (massa de ferrita) foram, respectivamente, 18,39 mg e 373,34 mg.L⁻¹ com maior degradação do CV.

Foram realizados dois novos ciclos de catálise utilizando as mesmas condições consideradas ótimas, ou seja, 373,34 mg.L⁻¹ de H_2O_2 e 18,39 mg da ferrita já utilizada. O resultado está apresentado na Figura 49.

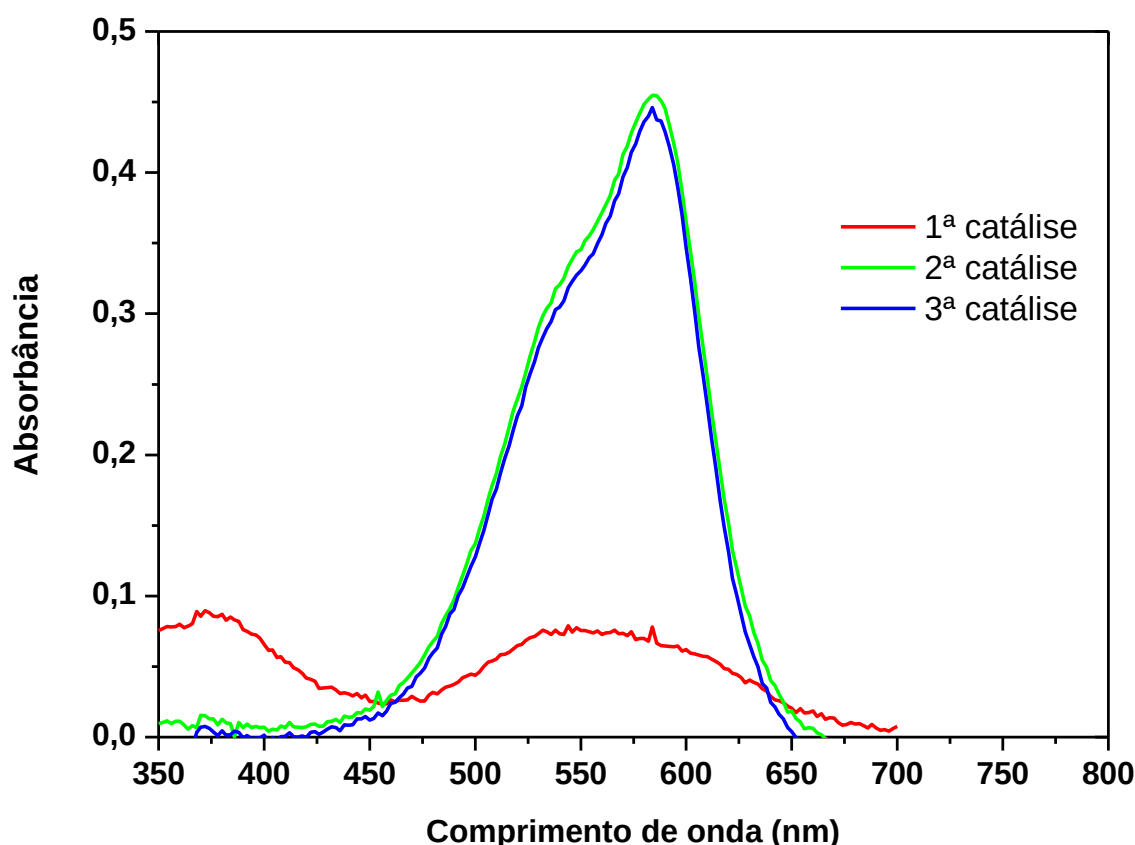
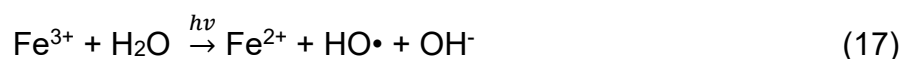


Figura 49 – Resultado da catálise por Fenton Heterogêneo do cristal violeta após o reuso da ferrita nas condições experimentais (50,00 mL da solução de CV à 10,00 mg.L⁻¹, X_1 = 373,34 mg.L⁻¹ (concentração de H_2O_2), X_2 = 18,39 mg de ferrita AM1, T = 25 °C, pH 6,38).

Ao avaliar a Figura 49, observa-se que a reutilização da ferrita em novos ciclos de catálise do CV por reação do tipo Fenton não é satisfatória. É possível que o Fe^{2+}

presente na superfície do catalisador sofreu oxidação ao reagir com H_2O_2 , diminuindo a eficiência da produção de radicais hidroxila e reduzindo, dessa forma, a catálise do CV. A aplicação desta ferrita já utilizada em um processo reacional do tipo foto-Fenton pode melhorar esse resultado, visto que, com essa técnica, o Fe^{3+} é reduzido a Fe^{2+} na presença da radiação ultravioleta, de acordo com a Equação 17.⁹³



Dessa forma, haverá formação de maior quantidade de radical livre, e, consequentemente, haverá aumento no percentual de degradação do CV.¹³³

6. CONCLUSÕES

A partir do método de síntese por reação de combustão, foi possível produzir uma ferrita a utilizando rejeitos gerados no beneficiamento do minério de ferro, considerado um grande problema para a mineradora e para a população do entorno de minas. De acordo com as diferentes técnicas utilizadas na caracterização, foi possível constatar que o tratamento realizado em elevada temperatura produziu partículas nanométricas de morfologia heterogênea, magnéticas e com presença de magnetita (Fe_3O_4), diferente das partículas de rejeito, que possuem hematita (Fe_2O_3) na sua composição.

As quatro ferritas sintetizadas foram utilizadas na degradação do corante cristal violeta a partir da reação Fenton. Para otimizar o processo, utilizou-se a ferramenta estatística denominada DRRC e somente resultados com a ferrita AM1 apresentaram influência significativa dos fatores peróxido de hidrogênio e ferrita sobre o percentual de degradação do CV. Dessa forma, a degradação estimada matematicamente foi de 93,00 % ao utilizar concentração de H_2O_2 (X_1) de 373,34 mg.L^{-1} e 18,39 mg da ferrita AM1 (X_2) em 60 minutos de reação. A comprovação experimental desses valores determinados matematicamente resultou em um percentual de 93,00 % de degradação do CV, valor idêntico ao estimado. A ferrita AM1 apresentou baixos valores de remoção do CV por adsorção quando comparados com a catálise, de aproximadamente 20,00 %.

Para avaliar a capacidade do rejeito de mineração como fonte de ferro na catálise do CV, foram utilizados 18,39 mg de amostra e 373,34 mg.L^{-1} de H_2O_2 em um ensaio de com 10,00 mg.L^{-1} de cristal violeta. Após 60 minutos, verificou-se uma redução de 7,50 % na coloração da solução. Tal efeito possivelmente se deve à adsorção do corante, visto que o rejeito não possui Fe^{2+} na sua composição, essencial na reação com o peróxido de hidrogênio para formação dos radicais hidroxila.

Apesar de não terem sido encontradas, matematicamente, condições de degradação adequadas para alcançar percentuais máximos de degradação do CV com as ferritas AM2, AM3 e AM4, elas apresentaram resultados satisfatórios na catálise. Os maiores percentuais de degradação foram de 80,46 % ($X_1 = 541,80 \text{ mg.L}^{-1}$

¹ e $X_2 = 18,50 \text{ mg}$), 70,68 % ($X_1 = 541,80 \text{ mg.L}^{-1}$ e $X_2 = 18,50 \text{ mg}$) e 70,10 % ($X_1 = 400,00 \text{ mg.L}^{-1}$ e $X_2 = 20,00 \text{ mg}$), respectivamente. Os maiores percentuais de degradação do CV, encontrados em 60 minutos de catálise, são das ferritas AM1 e AM2 e os resultados possivelmente estão relacionados à forma de síntese dessas ferritas, cujos valores de temperatura foram maiores (430 °C) do que a utilizada na síntese das ferritas AM3 e AM4 (350 °C). A temperatura mais elevada favoreceu a redução de parte do Fe^{3+} presente na superfície desses catalisadores. As proporções de rejeito e CMC estão atreladas à capacidade de adsorção. Foi observado que as ferritas AM1 e AM4, com maior proporção de rejeito, adsorveram em torno de 20,00 % do CV. Já as ferritas com menor proporção de rejeito, AM2 e AM3, adsorveram em torno de 10,00 %.

Dentre as ferritas produzidas, a AM1 está envolvida no maior %DEGR devido à sua forma de síntese. A temperatura mais alta, de 430 °C, favoreceu a formação da fase magnetita, essencial para aumentar a eficiência catalítica na reação do tipo Fenton. Além disso, a proporção 4:1 de rejeito:CMC dobrou a capacidade de adsorção do cristal violeta quando comparado com ferritas produzidas com proporção 3:1 de rejeito: CMC.

Após 60 minutos de ensaio de catálise nas condições ideais que resultam em uma máxima degradação do CV, a ferrita AM1 foi retirada do sistema e a solução foi avaliada para quantificar o ferro total livre e apresentou $0,42 \text{ mg.L}^{-1}$, valor 35,71 vezes inferior ao estipulado pela legislação CONAMA. A ferrita AM1 retirada do sistema foi lavada com água e etanol e foi reutilizada em dois novos ciclos de catálise. Ela se mostrou ineficiente na degradação do CV ao ser reutilizada. Isso possivelmente se deve à oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} na superfície do catalisador, que acarreta na redução da produção de radicais hidroxila.

A reação catalítica utilizando a ferrita AM1 apresentou cinética de pseudo-primeira ordem e com maior valor de constante de velocidade ($K_{\text{obs}} = 0,084 \text{ min}^{-1}$) para o ensaio considerado ótimo, cujo percentual de degradação do CV foi o mais elevado (93,00 %).

Aliada à uma síntese simples e de elevada estabilidade química e física, as ferritas sintetizadas podem ser consideradas promissoras no tratamento de efluente contendo corante.

7. PROPOSTAS FUTURAS

Como propostas futuras de pesquisa, podem ser elencados os seguintes tópicos:

- Realizar ensaio de caracterização por Difractometria de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia Eletrônica de Transmissão das ferritas após a catálise com o objetivo de avaliar a limitação na reutilização em novos ciclos de catálise.
- Determinar o tempo necessário para degradar 100% do corante cristal violeta nos ensaios realizados com o processo Fenton.
- Modificar as faixas das variáveis independentes peróxido de hidrogênio e das ferritas AM2, AM3 e AM4 utilizadas na degradação do cristal violeta. O objetivo é otimizar a catálise por processo Fenton Heterogêneo, determinando valores ideais de concentração de H_2O_2 e massa de ferrita para a máxima degradação do corante.
- Realizar a catálise com as ferritas produzidas utilizando o Processo Oxidativo Avançado do tipo foto-Fenton, pois ele costuma ser mais eficiente na catálise de moléculas orgânicas presentes em solução aquosa, visto que ocorre a redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} , otimizando o processo de degradação do CV.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANIRUDHAN, T. S.; RAMACHANDRAN, M. Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay(organoclay): Kinetic and competitive adsorption isotherm. *Process Saf. Environ. Prot.* **v. 95**, p. 215-225, 2015.
2. BRILLAS, E.; MARTINEZ-HUITLE, C. A.; Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. Na updated review. *Appl. Catal., B.* **v. 166–167**, p. 603–643, 2015.
3. NGUYEN, C. H.; JUANG, R. S. Efficient removal of cationic dyes from water by a combined adsorption-photocatalysis process using platinum-doped titanate nanomaterials. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **v. 99**, p. 166–179, 2019.
4. VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management*, **v. 93**, p. 154-168, 2012.
5. LAFI, R. et al. Treatment of textile wastewater by a hybrid ultrafiltration/ electrodialysis process. *Chem. Eng. Process.: Process Intensification* **v. 132**, n. July, p. 105–113, 2018.
6. NIEBISCH, C. H. et al. Assessment of *Heteroporus biennis* secretion extracts for decolorization of textile dyes. *International Biodeterioration and Biodegradation*, **v. 88**, p. 20–28, 2014.
7. FREITAS, V. R.; PICOLI, S. U. A Coloração de Gram e as Variações na sua Execução. *News Lab.* n. 82. p. 124–127, 2007.
8. ALBINI C. A.; SOUZA H. A. P. H. M.; PEREIRA S. M. Manual Newprow de Microbiologia. Curitiba: Microscience 2002.
9. RAMIREZ, L. C. C.; LOZANO, L. C. Principios físicoquímicos de los colorantes utilizados em microbiologia. *Nova*. **v. 18**, n. 33, p. 73-100, 2020.

10. AHMAD, R. Studies on adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto coniferous pinus bark powder (CPBP). *J. Hazard. Mater.*, **v. 171**, n. 1–3, p. 767–773, 2009.
11. KYI, P. P. et al. The Removal of Crystal Violet from Textile Wastewater Using Palm Kernel Shell-Derived Biochar. *Applied Sciences*, **v.10**, n.2251, p. 1-13, 2020.
12. MITTAL, A. et al. Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials. *J. Colloid Interface Sci.*, **v. 343**, n. 2, p. 463–473, 2010.
13. GUPTA, V. K. et al. Adsorption of Safranin-T from wastewater using waste materials- activated carbon and activated rice husks. *J. Colloid Interface Sci.*, **v. 303**, n. 1, p. 80–86, 2006.
14. HESHMATI, S. et al. Oxidation of Crystal Violet in Aqueous Solutions Using the Fenton Process. *International Journal of Health and Life Sciences*, **v. 5**, n. 2, 2019.
15. ZANONI, M. V. B.; YANAMAKA, H. Corantes: Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento. [s.n.], São Paulo, Ed. UNESP, 2016.
16. KASIH, T. P. et al. Organic pollutant model of methylene blue dye decoloration by non-thermal plasma advanced oxidation processes (AOPs) with pin to surface configuration. *Rasayan Journal of Chemistry*, **v. 12**, n. 3, p. 1375–1382, 2019.
17. BUSTILLO-LECOMPTE, C.; COLINA-MARQUEZ, J.; REHMANN, L. Special issue: Application of advanced oxidation processes. *Processes*, **v. 8**, n. 7, p. 8–10, 2020.
18. NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundamentos e aplicações ambientais do processo Fenton e foto-Fenton. *Química Nova*, **v. 30**, n. 2, p. 400-408, 2007.
19. COLLINS, J; BOLTON. J.; Advanced Oxidation Handbook. American Water Works Association, 1 ed. 2016.
20. AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. Encarte especial sobre a Bacia do Rio Doce: rompimento da barragem em Mariana/MG, Brasília, 2016. Disponível em: https://arquivos.ana.gov.br/RioDoce/EncarteRioDoce_22_03_2016v2.pdf. Acessado em: 12 de fevereiro de 2019.

21. ARAUJO, A. C. et al. Ore mineralogy and its relevance for selection of concentration methods in processing of Brazilian iron ores. *Transactions of the Institution of Mining & Metallurgy*. **v. 112**. p. 54-64, 2003.
22. FREITAS, C. M., O desastre na barragem de mineração da Samarco – fratura exposta dos limites do Brasil na redução de risco de desastres, *Ciência e Cultura*, **v.68**, n.3, p. 25-30, 2016.
23. GARCIA, L. C. et. al. Brazil's worst mining disaster: Corporations must be compelled to pay the actual environmental costs. *Ecological Applications*, **v. 27**, n 1, p. 5–9, 2017.
24. FIGUEIREDO, M. D. et al. Tailings from Fundão Tragedy: Physical–Chemical Properties of the Material That Remains by Candonga Dam. *Integrated Environmental Assessment and Management*. **v. 16**, n. 5, p. 636-642, 2020.
25. FIUZA, T. E. R. et al.; Iron-based inorganic pigments from residue: Preparation and application in ceramic, polymer, and paint. *Dyes Pigm.* **v. 148**, p. 319-328, 2018.
26. SILVA, F. O., et al. O estado da arte da síntese de semicondutores nanocristalinos coloidais. *Química Nova*, **v. 33**, n. 9, p. 1933-1939, 2010.
27. BASTOS, L. A. C. et al. Using Iron Ore Tailings from Tailing Dams as Road Material. *Journal of Materials in Civil Engineering*. **v. 28**, n. 10. 2016.
28. CARMIGNANO, O. R. et al., Iron in Tailings: Characterization and Applications. *J. Braz. Chem. Soc.* **v. 32**, n. 10, p. 1895-1911, 2021.
29. ZUCCHERATTE, A. C.; FREIRE, C. B.; LAMEIRAS, F. S.; Synthetic gravel for concrete obtained from sandy iron ore tailing and recycled polyethylthephtalate. *Construction and Building Materials*. **v. 151**, p. 8. 2017.
30. GALVÃO, J. L. B. et al. Reuse of iron ore tailings from tailings dams as pigment for sustainable paints. *Journal of Cleaner Production*, **v. 200**, p. 412-422, 2018.

31. IZIDORO, J. C., et al. Synthesis of zeolite A using the waste of iron mine tailings dam and its application for industrial effluent treatment. *Journal of Sustainable Mining*. **v. 18**, n. 4, p. 277-286, 2019.
32. FILIPPOV, L. O.; FILIPPOVA, I. V.; SEVEROV, V. V. The use of collectors mixture in the reverse cationic flotation of magnetite ore: The role of Fe-bearing silicates. *Miner. Eng.*, **v. 23**, p. 91-98, 2010.
33. PRATES, C. D., et al. Heterogeneous acid catalyst based on sulfated iron ore tailings for oleic acid esterification. *Appl. Catal., A*. **v. 600**, p. 1-11, 2020.
34. NATARAJAN, S.; BAJAJ, H. C.; TAYADE, R. J. Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process. *Journal of Environmental Sciences*, **v. 65**, p. 201–222, 2018.
35. BRASIL, Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS). Lei N° 12.305 de 02 de agosto de 2010. Brasília, 2017.
36. COSENZA, J. P.; ANDRADE, E. M.; ASSUNÇÃO, G. M. Economia Circular como Alternativa para o Crescimento Sustentável Brasileiro: análise da Política Nacional de Resíduos Sólidos. *Revista de Gestão Ambiental e Sustentabilidade*, **v. 9**, n. 1, p. 1-30. 2020.
37. GONÇALVES, T. M. et al. Economia Circular como Alternativa à Economia Linear. *Revista Matéria*, **v. 24**, n. 3. 2019.
38. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS (ABRELPE). Panorama de Resíduos Sólidos no Brasil, 2020. Disponível em: < <https://abrelpe.org.br/> >. Acessado em: 02 de agosto de 2021.
39. LIMA, A. S.; CRUZ, L. F. Economia Circular no Setor da Construção Civil – Resíduos Classe A. *Prociênci@s*, **v. 2**, n. 1, 2019.
40. BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. Plano Nacional de Resíduos Sólidos Brasília, 2020.

41. MERLI, R., PREZIOSI, M.; ACAMPORA, A. How do scholars approach the circular economy? A systematic literature review. *Journal of Cleaner Production*, v. **178**, 703–722, 2018.
42. SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE A GESTÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS – SINIR. Logística Reversa, 2018. Disponível em: < <https://sinir.gov.br/>>, Acessado em: 06 de agosto de 2021.
43. ANUÁRIO MINERAL BRASILEIRO. Principais substâncias metálicas. Agência Nacional de Mineração. Coordenação técnica de Marina Dalla Costa. Brasília. ANM, 2021.
44. FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. Inventário de Resíduos Sólidos da Mineração Ano Base 2017. Belo Horizonte, 2018. Disponível em: < http://www.feam.br/images/stories/2018/RESIDUOS/Relat%C3%B3rio_Invent%C3%A1rio_Industria_2018_ano_base_2017.pdf>. Acessado em: 25 de outubro de 2021.
45. D'AVILA, L. S. C.; **Influência das características do Itabirito Concentrado no Desempenho do Processo de Sinterização**. 2015. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.
46. PIRES, J. M. M. Potencial Poluidor de Resíduo Sólido da Samarco Mineração: Estudo de Caso da Barragem de Germano. *Sociedade de Investigações Florestais*. v. **27**; n. 3; p. 393-397, 2003.
47. LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C.; Tratamento de Minério. 5ª edição; Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia Mineral (CETEM)/Ministério de Ciência e Tecnologia (MCT), 2010.
48. NAKHAEI, F.; IRANNAJAD, M. Reagents types in flotation of iron oxide minerals: A review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. v. **39**, n. 2, p. 89–124, 2018.

49. MATIOLO, E. et al. Improving recovery of iron using column flotation of iron ore slimes. *Miner. Eng.*, **v.158**, n. 1, p. 1-14, 2020.
50. ARAUJO, C. B. **Contribuição ao estudo do comportamento de barragens de rejeito de mineração de ferro**. 2006. 133 p. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE), Rio de Janeiro, 2006.
51. PORTES, A. M. C. **Avaliação da disposição de rejeitos de minério de ferro nas consistências polpa e torta**. 2013. 154 p. Dissertação (Mestrado em Geotecnia e Transportes) – Programa de Pós-Graduação em Geotecnia e Transportes, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2013.
52. BRASIL, Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Laudo Técnico Preliminar, 2015.
53. COELHO, R. M. P.; Existe governança das águas no Brasil? Estudo de caso: O Rompimento da Barragem de Fundão, Mariana (MG). *Arquivos do Museu de História Natural e Jardim Botânico*. **v. 24**, n. 1/2, p. 16-43, 2015.
54. SILVA, R. C. F. et al.; Use of iron mining tailings from dams for carbon nanotubes synthesis in fluidized bed for 17 α -ethinylestradiol removal. *Environ. Pollut.*, **v. 260**, p. 1- 9, 2020.
55. ROCHA, L. C.; As Tragédias de Mariana e Brumadinho: É Prejuízo? Para Quem? *Caderno de Geografia*. **v. 31**, n. 1, p. 184-195, 2021.
56. BRASIL, Lei Nº 14.066, de 30 de Setembro de 2020. Estabelece a Política Nacional de Segurança de Barragens. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Brasília, 01 outubro 2020. Disponível em:< <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/lei-n-14.066-de-30-de-setembro-de-2020-280529982>> Acessado em: 15 de outubro de 2021.
57. LORENZINI, I. **Produção de Materiais Fotocatalisadores a partir de Rejeito de Mineração**. 2019. 55 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso de Bacharel em

Química) – Departamento de Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2019.

58. CAPILLE, M. G. L.; **Avaliação da Biodegradação da Solução Residual da Coloração de Gram por Basidiomicetos**. 2017. 70 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Tecnologia em Processos Ambientais) – Departamento de Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

59. MORADI, A. et al.; Impact of operating conditions for the continuous-flow removal of dye effluents in a fixed-bed reactor using light expanded clay aggregate as a green adsorbent with ultrasound-assisted desorption. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, **v. 15**; p. 1-13, 2020.

60. MATHEW, M. L. et al.; Low – cost multilayered green fiber for the treatment of textile industry waste water; *J. Hazard. Mater.*, **v. 365**, p. 297–305, 2019.

61. TROMBINI, R. B.; OBARA-DOI, S. M.; Remoção de Cor e Análises Físico-Química de Efluentes de Indústrias Têxteis Tratados com *Ganoderma Spp*; *Revista F@ciência*, **v.9**, n. 12, p. 101 – 122, 2012.

62. SALGADO, B. C. B. et al.; Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H₂O₂). *Engenharia Sanitária e Ambiental*. **v.14**, n.1, p. 1-8, 2009.

63. THAKUR, V.; SHARMA, S. Assessment of healthcare solid waste management practices for environmental performance: a study of hospitals in Himachal Pradesh, India. *Management of Environmental Quality: An International Journal*, **v. 32**, n. 3, p. 612–630, 2020.

64. BRASIL, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 222, de 28 de março de 2018. Regulamenta as Boas Práticas de Gerenciamento dos Resíduos de Serviços de Saúde e dá outras providências. Brasília, 2018. Disponível em: <https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2018/rdc0222_28_03_2018.pdf>. Acessado: 23 de agosto de 2021.

65. STABILE, E. **Identificação Físico-Química e Bacteriológica dos Resíduos Líquidos Gerados nos Laboratórios de Análises Clínicas Visando o Descarte Ambientalmente Correto**. 2019. 81 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental, Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2019.
66. TRABULSI, L. R. et al.; *Microbiologia*. 3 ed.; São Paulo. Ed. Atheneu, 2002.
67. ALMEIDA, J. M. S. **Evasão Bacteriana ao Sistema do Complemento**. 2019. 31 f. Dissertação (Mestrado Integrado em Ciências Farmacêuticas) – Departamento de Farmácia, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2019.
68. TORTORA, G.J., FUNKE, B.R., CASE, C.L. *Microbiologia*, 10 ed. Porto Alegre. Ed. Artmed, 2012.
69. ADAMS, E. Q.; ROSENSTEIN, L.; ZIEGEL, H. The Color and Ionization of Crystal-Violet. *J. Am. Chem. Soc.*, v. **624**, n. 1878, p. 1363–1371, 1914.
70. GOES, M. C. C. **Palha de Carnaúba (*Copernicia cerifera*) como Removedor dos Corantes Azul de Metileno e Cristal Violeta**. 2013. 104 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luiz, 2013.
71. SALGADO, H. M. R. **Adsorção de Corante Cristal Violeta em Cinza de Lavador de Gases Proveniente de Atividade Agroindustrial**. Dissertação (Mestrado Profissional). 2016, 110 f. Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologias e Inovações Ambientais, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2016.
72. FICHA DE INFORMAÇÃO DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS (FISPQ) Cristal Violeta, nº 2510, Alphatec, 2013. Disponível em: <https://controllabpr.com.br/files/fispq/15288123380FISPQ_VIOLETA_CRISTAL.pdf>. Acessado em: 12 de agosto de 2021.
73. COMMON CHEMISTRY (CAS), Safranine, nº 477-73-6, 2021. Disponível em: <https://commonchemistry.cas.org/detail?cas_rn=477-73-6&search=477-73-6>. Acessado em: 26 de agosto de 2021.

74. FICHA DE INFORMAÇÃO DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS (FISPQ) Safranina, nº 115948, Merck, 2017. Disponível em: <<https://www.icb.ufmg.br/institucional/administracao-central/gerencias/residuos/fispq-fichas-de-informacoes-de-seguranca-de-produtos-quimicos/321-safranina-solucao-segundo-gram/file>>. Acessado em: 20 de agosto de 2021.

75. CARVALHO, T. E. M. D. **Adsorção de Corantes Aniônicos de Solução Aquosa em Cinza Leve de Carvão e Zeólita de Cinza Leve de Carvão**. 2010, 119 f. Dissertação (Mestrado Ciências na área de Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

76. NEVES, B. C.; LIMA, E. P. P. Conditions of the provision of environmental services for collection and disposal of health services' residues at basic health units in the city of Pelotas, Rs, Brazil. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. **24**, n. 1, p. 61–69, 2019.

77. BRASIL, Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Disponível em:<https://www.adasa.df.gov.br/images/stories/anexos/8Legislacao/Res_CONAMA/Resolucao_CONAMA_430_2011.pdf>. Acessado em: 19 de agosto de 2021.

78. HASSANI, A. et al. Enhanced removal of basic violet 10 by heterogeneous sono-Fenton process using magnetite nanoparticles. *Ultrason. Sonochem.*, v. **42**, n. September 2017, p. 390–402, 2018.

79. MAROUDAS, A. et al. Synergetic decolorization of azo dyes using ultrasounds, photocatalysis and photo-fenton reaction. *Ultrason. Sonochem.*, v. **71**, p. 1-8, 2021.

80. ABIDIN, C. Z. A, et al., Study of $O_3/S_2O_8^{2-}$ Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Removal of Dye Industrial Effluents. *MATEC Web of Conferences*, v. **255**, p. 1–5, 2019.

81. CUNHA, G. M. A. et al; Uso do processo foto-fenton no tratamento de águas produzidas em campos de petróleo. 4º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, Campinas-SP, p. 1-10, 2007.
82. SILVA, D. N. **Degradação fotoquímica de hidrocarbonetos da gasolina em efluentes aquosos**. 2002. 117 f. Dissertação (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2002.
83. GILER-MOLINA, J. M. et al. Degradation of oxytetracycline in aqueous solutions: Application of homogeneous and heterogeneous advanced oxidative processes. *Sustainability*, v. **12**, n. 21, p. 1–19, 2020.
84. WEB OF SCIENCE. Disponível em: <<https://clarivate.com/webofsciencegroup/solutions/web-of-science/>>. Acessado em: 12 de agosto de 2022.
85. MIRZAEI, A. et al. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogenous Fenton-type processes – A review. *Chemosphere*, v. **174**, p. 665–688, 2017.
86. FENTON, H. J. H.; J. Oxidation of Tartaric Acid in Presence of Iron. *Chemistry Society*. v. **65**, p. 899, 1894.
87. DIAS, F. F.; OLIVEIRA, et al.; Residue-based iron catalyst for the degradation of textile dye via heterogeneous photo-Fenton. *Appl. Catal., B*, v. **186**, p. 136-142, 2016.
88. GILPAVAS, E.; DOBROSZ-GÓMEZ, I.; GÓMEZ-GARCÍA, M. Á. Coagulation-flocculation sequential with Fenton or Photo-Fenton processes as an alternative for the industrial textile wastewater treatment. *Journal of Environmental Management*, v. **191**, p. 189-197, 2017.
89. AL-KAHTANI, A. A.; ABOU TALEB, M. F. Photocatalytic degradation of Maxilon C.I. basic dye using CS/CoFe₂O₄/GONCs as a heterogeneous photo-Fenton catalyst prepared by gamma irradiation. *J. Hazard. Mater.*, v. **309**, p. 10–19, 2016.

90. KURIAN, M. et al.; Structural, magnetic, and acidic properties of cobalt ferrite nanoparticles synthesised by wet chemical methods. *J. Adv. Ceram.*, **v. 4**, n. 3, p. 199–205, 2015.
91. SOUZA, B. G. et al. A novel synthesis route to obtain magnetic nanocrystalline cobalt ferrite with photo-Fenton activity. *Mater. Chem. Phys.*, **v. 257**, n. July 2020, p. 10–15, 2021.
92. NAVALON, S.; ALVARO, M.; GARCIA, H. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. *Appl. Catal., B*, **v. 99**, n. 1–2, p. 1–26, 2010.
93. BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. *J. Hazard. Mater.*, **v. 275**, p. 121–135, 2014.
94. YAO, Y. et al. Magnetic recoverable MnFe₂O₄ and MnFe₂O₄-graphene hybrid as heterogeneous catalysts of peroxymonosulfate activation for efficient degradation of aqueous organic pollutants. *J. Hazard. Mater.*, **v. 270**, p. 61–70, 2014.
95. COSTA, R. C. C. et al. Remarkable effect of Co and Mn on the activity of Fe₃ - xM_xO₄ promoted oxidation of organic contaminants in aqueous medium with H₂O₂. *Catal. Commun.*, **v. 4**, n. 10, p. 525–529, 2003.
96. LIM, C. W.; LEE, I. S. Magnetically recyclable nanocatalyst systems for the organic reactions. *Nano Today*, **v. 5**, n. 5, p. 412–434, 1 jan. 2010.
97. LELIS, M. F. F. et al; Novel active heterogeneous Fenton system based on Fe₃-xM_xO₄ (Fe, Co, Mn, Ni): The role of M²⁺ species on the reactivity towards H₂O₂ reactions. *Journal of Hazardous Materials B*, **v. 129**, p. 171-178, 2006.
98. FLOREA, M. et al. Total oxidation of toluene on ferrite-type catalysts. *Catalysis Today*, **v. 141**, n. 3–4, p. 361–366, 2009.
99. SHARMA, A.; DUTTA, R. K. Se-doped CuO NPs/H₂O₂/UV as a highly efficient and sustainable photo-Fenton catalytic system for enhanced degradation of 4-bromophenol. *Journal of Cleaner Production*, **v. 185**, p. 464–475, 2018.

100. MUNOZ, M. et al. Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation – A review. *Appl. Catal., B*, v. **177**, p. 249–265, 2015.
101. KHARISOV, B. I.; DIAS, H. V. R.; KHARISSOVA, O. V. Mini-review: Ferrite nanoparticles in the catalysis. *Arabian Journal of Chemistry*, v. **12**, n. 7, p. 1234–1246, 2019.
102. FERRITE. In: Encyclopaedia Britannica, 12 setembro 2008. Disponível em <<http://academic-eb-britannica.ez43.periodicos.capes.gov.br/levels/collegiate/article/ferrite/34106>>. Acessado em: 21 de abril de 2018.
103. CORNELL, R.M.; SCHUWERTMANN, U. The iron oxide: structure properties, reactions occurrences and uses. Wiley-VCH Editor, 2 ed. ,1998.
104. LELIS, M. F. F. L.; **Ferritas dopadas com níquel ou cobalto: síntese, caracterização e ação catalítica na oxidação do monóxido de carbono**. 2003. 240 f. Tese (Doutorado em Ciências Químicas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2003.
105. BARRADA, V. B. **Síntese e caracterização de ferritas não dopadas e dopadas com Mn a partir de baterias Zn-MnO₂ exauridas e suas aplicações catalíticas**. 2017. 70 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2017.
106. BALDRIAN, P. Decolorization of synthetic dyes by hydrogen peroxide with heterogeneous catalysis by mixed iron oxides. *Appl. Catal., B*, v. **66**, p. 258–264, 2006.
107. BIAZATI, L. B. et al; Influence of the Local Structure on the Photocatalytic Properties of Zinc Spinel Ferrite Nanoparticles, *J. Braz. Chem. Soc.*, v. **33**, n.2, p. 1-9, 2022.
108. DENG, J. et al. Heterogeneous degradation of Orange II with peroxymonosulfate activated by ordered mesoporous MnF_{0.2}O₄. *Sep. Purif. Technol.*, v. **167**, p. 181–189, 2016.

109. NETO, A. S. **Síntese, Caracterização e Propriedades Magnéticas de Ferritas de Níquel-Cobre**. 2016. 140 f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016.
110. RODRIGUES, M. I; IEMMA, A. F. Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos – Uma estratégia Sequencial de Planejamentos. 1ª ed. Campinas: SP, Casa do Pão Editora, 2005.
111. ANJOS, A. Curso de Planejamento de Experimentos I. Curso realizado pela Universidade Federal do Paraná pelo Departamento de Estatística, em 2005.
112. ANTONY J., Design of Experiments for Engineers and Scientists. Netherlands: Elsevier, 2 ed. 2014.
113. MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C. Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments. New York: John Wiley & Sons, 700 p., 1995.
114. NOVAES, C. G. et al. Optimization of analytical methods using response surface methodology part i: Process variables. *Revista Virtual de Química*, v. **9**, n. 3, p. 1184–1215, 2017.
115. CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. Planejamento de Experimentos Usando o *Statistica*. Rio de Janeiro: RJ, E-Papers Serviços Editoriais, 2003.
116. NUNES, R. F.; GRIPA DE PAULA, D. C.; MARTINS, M. G. Produção de biodiesel do óleo de amendoim por transesterificação metílica e aplicação da superfície de resposta. *Scientia Plena*, v. **17**, n. 4, p. 1–16, 2021.
117. DRUMM, F. C. et al. Response surface methodology approach for the optimization of tartrazine removal by heterogeneous photo-Fenton process using mesostructured Fe₂O₃-supported ZSM-5 prepared by chitin-templating. *Chem. Eng. Commun.*, v. **205**, n. 4, p. 445–455, 2018.

118. GRASSI, P; et al. Preparação, caracterização e avaliação catalítica do compósito Fe_2O_3 /grafite em reação foto-Fenton. *Revista Matéria*, v. 24, n. 3. 2019.
119. LUCENA, L. G. et al. Multivariate optimization of solar photo-fenton process for chemical oxygen demand removal in landfill leachate treatment. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 23, n. 3, p. 499–507, 2018.
120. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10007: Amostragem de Resíduos Sólidos. Rio de Janeiro, 2004.
121. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8577: Minérios de ferro - Determinação do teor de ferro total por dicromatometria. São Paulo, 2011.
122. CERRUTTI, B. M.; FROLLINI, E. Carboximetilcelulose Como Agente de Estabilização De Suspensões Cerâmicas. Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polimeros, 2009, Foz do Iguaçu. 2009. v.10, p. 1–9. Disponível em: <https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbpol/2009/PDF/795.pdf>. Acesso em: 15 de julho de 2020.
123. COSTA, A. C. F. M.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. Ferritas Ni-Zn: síntese por reação de combustão e sinterização. *Cerâmica*, v. 49, n. 311, p. 133–140, 2003.
124. BISWAL, D. R.; SINGH, R. P. Characterisation of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer. *Carbohydr. Polym.*, v. 57, n. 4, p. 379–387, 2004.
125. GUGLIELMI, D, NEVES, W. F., BUOSCO, A. Caracterização da Carboximetilcelulose Comercial. *Cerâmica Industrial*, v. 13, n. 5. 2008.
126. SHEN, D. K.; GU, S. The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products. *Bioresource Technology*, v. 100, n. 24, p. 6496–6504, 2009.
127. MATEUS, N. B.; BARBIN, D.; CONAGIN, A. Viabilidade de uso do delineamento composto central. *Acta Scientiarum. Technology*, v. 23, n. 6, p. 1537–1546, 2001.
128. DEVI, L. G. et al. Photo degradation of Methyl Orange an azo dye by Advanced Fenton Process using zero valent metallic iron: Influence of various reaction

parameters and its degradation mechanism. *J. Hazard. Mater.*, **v. 164**, n. 2–3, p. 459–467, 2009.

129. FALQUETO, J. B. et al. Photocatalytic properties of Co/Co₃O₄ films recycled from spent Li-ion batteries. *Ionics*. **v. 24**, p. 2167-2173, 2018.

130. FERREIRA, S.A.D.; et al. Photocatalytic performance of granite waste in the decolorization and degradation of Reactive Orange 122. *J. Environ. Chem. Eng.*, **v. 7**, p. 103144, 2019.

131. ROCHA, A. K. S. et al. Copper ferrite synthesis from spent Li-ion batteries for multifunctional application as catalyst in photo Fenton process and as electrochemical pseudocapacitor. *Mater. Res. Bull.*, **v. 113**, n. February, p. 231–240, 2019.

132. PEREIRA, J. R. P.; PEGORETTI, V. C. B; LELIS, M. F. F. Degradação de compostos orgânicos em meio aquoso por meio de processos oxidativos avançados em presença de Fe₃-xCO_xO₄. *Revista Capixaba de Ciência e Tecnologia*. **v. 2**, n. 3, p. 1-6, 2007.

133. DEVI, L. G. et al. A novel synthesis route to obtain magnetic nanocrystalline cobalt ferrite with photo-Fenton activity. *Mater. Chem. Phys.*, **v. 257**, n. July 2020, p. 10–15, 2021.

134. NEVES, T. F. et al. Novel magnetic chitosan/quaternary ammonium salt graphene oxide composite applied to dye removal. *Journal of Environmental Chemistry*. **v. 8**, n. 4, p. 1-13, 2020.

135. MORAIS, V. S. et al. Syntesis of manganese ferrite from spent Zn-MnO₂ batteries and its application as a catalyst in heterogeneous photo-Fenton process. *Enviromenmental Chemical Engineering*. **v. 8**, n. 3, 2020.

136. BRESSIANI, T. S. et al. Produção de Madeira Plástica a partir do Rejeito de Mineração e Resíduo Plástico: Uma Atividade Experimental. *Revista Virtual de Química*. **v. 14**, n. 3, p. 372–379, 2022.

137. BRASIL, Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução nº 166, de 24 de julho de 2017. Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências. Brasília, 2018. Disponível em: <https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2018/rdc0222_28_03_2018.pdf>. Acesso: agosto 2021.

138. TERRES, J. et al. Decolorization and degradation of Indigo Carmine dye from aqueous solution catalyzed by horseradish peroxidase. *Biocatal. Biotransform.*, v. **32**, n. 1, p. 64–73, 2014.

139. FAN, H. J. et al. Degradation pathways of crystal violet by Fenton and Fenton-like systems: Condition optimization and intermediate separation and identification. *J. Hazard. Mater.*, v. **171**, n. 1–3, p. 1032–1044, 2009.