

# Otimização da Degradação do Corante Cristal Violeta em Solução Aquosa pelo Processo Fenton com Ferrita Preparada a partir de Rejeito de Mineração de Ferro

## *Optimization of Crystal Violet Dye Degradation in Aqueous Solution by the Fenton Process with Ferrite Prepared from Iron Mining Tailings*

Luciana B. Biazati,<sup>a,b</sup> Sandra A. D. Ferreira,<sup>a</sup> Roberta F. Nunes,<sup>c</sup> Yana L. S. Almeida,<sup>b</sup> Yuri M. de Moura,<sup>b</sup> Eustáquio V. R. de Castro,<sup>a</sup> and Maria de Fátima F. Lelis<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Química, CCE, Universidade Federal do Espírito Santo, Campus Goiabeiras, 29075-910 Vitória, ES, Brasil

<sup>b</sup>Área Tecnológica/Engenharia Química, Universidade Vila Velha, Campus Boa Vista, 29102-920, Vila Velha, ES, Brasil

<sup>c</sup>Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química/Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 05508-010, São Paulo-SP, Brasil

\*E-mail: [mfflelis@yahoo.com.br](mailto:mfflelis@yahoo.com.br)

Recebido em: 23 de Junho de 2022

Aceito em: 25 de Outubro de 2022

Publicado online: 8 de Dezembro de 2022

Dyes and their wide application in clinical analysis laboratories and teaching experimental microbiology are of great environmental concern due to the high volume of wastewater produced and the inefficiency of conventional treatment methods. The present study was carried out to verify the possibility of using the produced ferrite from iron mining waste in the degradation of the crystal violet dye used in the Gram staining technique, an alternative treatment to the conventional ones to avoid the disposal of effluents in laboratories in the environment. To identify the best conditions of ferrite mass and hydrogen peroxide concentration, a design of experiments named Central composite rotatable design (CCRD) was used. According to the results presented by the response surface, at the best conditions of hydrogen peroxide and ferrite mass found by the experimental design correspondent to 400 mg L<sup>-1</sup> and 20 mg, respectively, 93% of the crystal violet dye was degraded during 60 minutes of reaction. Therefore, the results presented in this work are crucial and describe the basic fundamentals for understanding the main phenomena that occur in this system, which enables the realization of future investigations for evaluating the industrial application of this system.

**Keywords:** Ferrite; Fenton process; mining tailings; dyes; violet crystal, CCRD.

## 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.<sup>1-4</sup> A geração deste tipo de efluente e sua destinação incorreta são considerados problemas crescentes,<sup>5</sup> devido a complexa estrutura química dos corantes, geralmente resistentes à degradação biológica aeróbica. A aplicação do sistema anaeróbico de tratamento pode resultar na liberação de moléculas como as aminas aromáticas, inviabilizando o tratamento,<sup>5</sup> além de requerer aplicação de técnicas alternativas às convencionais.<sup>6</sup>

A técnica de coloração de Gram é uma das mais utilizadas em laboratórios de análises clínicas e em aulas experimentais de ensino de microbiologia.<sup>7,8</sup> É importante para auxiliar no diagnóstico de doenças bacterianas, diferenciando as estruturas das paredes celulares das bactérias a partir da coloração adquirida após o tratamento com corantes.<sup>8-10</sup> A aplicação do corante cristal violeta (N-[4-[bis-[4-dimetilamino]-fenil]-metileno]-2,5-ciclohexadieno-1-ilidino]-N-cloreto de metilmetanamínico)<sup>11</sup> faz com que todas as classes de bactérias se coram de roxo.<sup>10</sup> Essa substância é amplamente utilizada desde 1890 na medicina e como corante em processos industriais.<sup>12</sup> O corante não é biodegradável, podendo persistir em diversos ambientes.<sup>12,13</sup> 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)<sup>14</sup> que penetra somente nas paredes vulneráveis de bactérias Gram-negativas, corando-as de rosa,<sup>10</sup> e possui baixa dose letal em ratos (10470 mg.kg<sup>-1</sup>) quando comparado ao cristal violeta (420 mg.kg<sup>-1</sup>).<sup>15-17</sup>

Considerando o grande volume de águas residuais gerado 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.<sup>18</sup> Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) surgiram como uma alternativa viável, atrativa e eficiente para a remoção de compostos orgânicos persistentes presentes nas matrizes aquosas.<sup>19</sup> Eles se baseiam na produção de espécies transitórias oxidantes, altamente

reativas e que apresentam grande potencial de degradação de compostos orgânicos, sendo o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), um dos mais importantes.<sup>19,20</sup> 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.<sup>20,21</sup> A concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  é importante para se obter eficiência na degradação do corante, enquanto a quantidade de íons ferro 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.<sup>20</sup> 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,<sup>22</sup> que são uma problemática para as mineradoras e principalmente para a população ao entorno dessas barragens devido ao risco de acidentes.<sup>23-27</sup> Estudos realizados por Garcia *et al.*<sup>27</sup> 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.<sup>24,28</sup> A ruptura da barragem de Fundão, em Minas Gerais, em 2015, afetou o leito do Rio Doce e conseqüentemente a população ribeirinha, atingindo cidades de Minas Gerais e do Espírito Santo, chegando até o oceano.<sup>24,28,29,30</sup> No ano de 2019, em Brumadinho, Minas Gerais, outra barragem se rompeu, trazendo diversos impactos ambientais e socioeconômicos.<sup>25,26,31</sup>

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.<sup>31-35</sup> 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.<sup>4,6,15,16</sup> Assim, o reaproveitamento do rejeito de mineração na produção de ferritas e sua aplicação como catalisador na reação Fenton<sup>25,34,36</sup> para degradação de corante proveniente da técnica de Gram correspondem a alternativas sustentáveis, visto que apresentam baixo custo e agregam valor ao resíduo. 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 catalisador de baixo custo, permitindo a redução de matérias primas destinadas as barragens. As melhores condições para degradação de corante são definidas a partir do planejamento experimental denominado Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR).

## 2. Metodologia

### 2.1. Preparo e caracterização 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 por 5 dias para obtenção do material seco. A remoção dos fragmentos maiores foi feita por peneiramento utilizando peneira de 2 mm de malha. Em seguida, foi feito o quarteamento da amostra conforme a Norma ABNT 10007 (2004).<sup>37</sup> Posteriormente, a amostra foi colocada em uma estufa a uma temperatura de 80° C durante 24 horas para retirada de umidade.

O teor de ferro da amostra de rejeito de mineração foi determinado pelo método de titulação volumétrica com dicromato de potássio dissolvendo-se a amostra com HCl concentrado e realizando o aquecimento e filtragem conforme a norma ABNT NBR 8577 (2011).<sup>38</sup>

### 2.2. Síntese e caracterização da ferrita

As ferritas foram preparadas pelo processo de reação de combustão, técnica simples, rápida e econômica em relação aos métodos tradicionais e resulta em tamanho de partículas pequenas e homogêneas.<sup>39</sup> O rejeito de mineração e a carboximetilcelulose (CMC) nas proporções 4:1 (rejeito:CMC) foram homogeneizados em um almofariz de ágata. Após esse procedimento, a mistura foi transferida para um cadinho e submetida a tratamento térmico em mufla (430 °C) por duas horas.

A ferrita obtida foi caracterizada por Difratomia de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). A DRX da ferrita foi obtida em um equipamento D8 Discover da Bruker, com radiação de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) e intervalo de varredura de  $2\theta$ , entre 10 e 90°. As imagens de MEV foram obtidas usando o equipamento JEOL 6610LV, e as análises de MET no equipamento JEOL JEM 1400.

### 2.3. Planejamento experimental para o processo Fenton

Os ensaios da catálise para a degradação do corante cristal violeta (CV) pelo POA do tipo Fenton seguiram as condições estabelecidas por DCCR. O planejamento apresenta dois níveis e uma triplicata no ponto central para estimativa do erro experimental. O DCCR é uma técnica estatística que permite estimar os efeitos de primeiro grau e os efeitos das interações entre os fatores selecionados, bem como os efeitos dos pontos axiais nos níveis  $\pm\alpha$  de cada fator.<sup>40</sup> O número de ensaios é definido pela Equação 1, onde K corresponde ao número de fatores avaliados e os pontos

centrais correspondem ao número de ensaios realizados no ponto central, não podendo ser inferior a 3.<sup>41</sup>

$$2^k_{\text{pontos fatoriais}} + 2 \cdot K_{\text{pontos axiais}} + \text{pontos centrais} = \text{número de ensaios} \quad (1)$$

A matriz do planejamento experimental aplicado a degradação do CV está descrita na Tabela 1, em que são apresentados os níveis codificados de cada variável independente, ou seja, o fatorial mínimo (-1), o fatorial máximo (+1), o axial mínimo (-1,41) e o axial máximo (+1,41) e o ponto central (0), como também os respectivos valores descodificados das duas variáveis independentes selecionadas, cujas combinações resultaram em 11 experimentos.

**Tabela 1.** Matriz de planejamento experimental para a degradação do corante cristal violeta

Ensaios	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>
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

\* X<sub>1</sub> = concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em mg L<sup>-1</sup> e X<sub>2</sub> = massa de ferrita (mg)

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. Neste estudo, as variáveis independentes selecionadas foram a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mg L<sup>-1</sup>), representado pelo código X<sub>1</sub>, e a massa de ferrita (mg), representado pelo código X<sub>2</sub>. A variável resposta corresponde ao percentual de degradação do cristal violeta.

A seleção das variáveis independentes e de seus valores de máximos e mínimos foram baseados na literatura.<sup>42,43,44</sup> Os valores mínimo e máximos selecionados para o X<sub>1</sub> correspondem a 200 mg L<sup>-1</sup> e 600 mg L<sup>-1</sup>, enquanto para a massa de ferrita os valores selecionados foram 10 e 20 mg.<sup>44-47</sup> A concentração inicial da solução de

cristal de violeta foi mantida fixa baseando-se nos estudos de Neves *et al.*,<sup>45</sup> Ferreira *et al.*,<sup>46</sup> Rocha *et al.*,<sup>47</sup> e Falqueto *et al.*<sup>48</sup>. A especificação dos intervalos de estudo das variáveis está descrita na Tabela 2.

#### 2.4. Síntese Desenvolvimento do modelo empírico

Um modelo empírico é gerado após o ajuste dos dados experimentais ao modelo matemático proposto, e corresponde a uma equação polinomial generalizada apresentada na Equação 2.<sup>49</sup>

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

onde y é a variável resposta; X<sub>i</sub> e X<sub>j</sub> são as variáveis independentes; β<sub>0</sub> é o intercepto; β<sub>i</sub> é o parâmetro referido aos efeitos lineares; β<sub>ij</sub> é o parâmetro referente os efeitos da interação dupla e β<sub>jj</sub> é o parâmetro referente aos efeitos quadráticos.

O software Statgraphics Plus®, Versão 5.0 (www.statgraphics.com) e o Matlab Versão 6.0 (www.mathworks.com) foram utilizados para o tratamento dos dados e para a geração da superfície de resposta, respectivamente.

#### 2.5. Ensaios de Catálise do Cristal Violeta pelo processo Fenton Heterogêneo

Inicialmente, a ferrita sintetizada foi colocada em béqueres contendo 50 mL de solução do corante CV ([CV]<sub>0</sub> = 10 mg L<sup>-1</sup>). Os béqueres ficaram em um local livre de luz por 60 minutos para o sistema atingir o equilíbrio de adsorção.<sup>46-48</sup> Após esse período, a ferrita foi adicionada a solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, iniciando o processo oxidativo em pH 6,38 e à temperatura do ambiente. Após a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a degradação do CV foi acompanhada por medidas da absorbância realizadas no espectrofotômetro UV/Visível, modelo IL-592 da marca Kasuaki, com varredura espectral entre 350 e 800 nm, e absorbância máxima em 584 nm. Os intervalos de análise foram os seguintes: 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos.

Para avaliar a eficiência e a influência da ferrita e do peróxido de hidrogênio no mesmo sistema reacional, foram realizados os seguintes ensaios: B1: somente solução de cristal violeta; B2: solução de cristal violeta e peróxido de hidrogênio e B3: solução de cristal violeta e ferrita. A porcentagem de degradação foi avaliada a partir da Equação 3.

**Tabela 2.** 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 Independentes	Código	Valores reais dos níveis codificados				
		-1,41	-1	0	1	1,41
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	X <sub>1</sub>	200	258,20	400	541,80	600
Ferrita (mg)	X <sub>2</sub>	10	11,50	15	18,50	20

$$\% \text{ degradação} = \left[ \frac{C_0 - C_t}{C_0} \right] \times 100 \quad (3)$$

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  $\text{mg L}^{-1}$ .

Os valores de concentração do CV foram determinados a partir da equação de reta proveniente da curva analítica do corante, correspondente a  $y = 56,214.x - 0,0056$ , com  $R^2 = 0,9928$ . A curva analítica foi construída com as soluções de cristal violeta na faixa de concentração de 0,63 a 10  $\text{mg.L}^{-1}$ . Aproximadamente 3,0 mL de cada solução foram inserida na cubeta de vidro para análise e o branco utilizado foi a água deionizada.

O estudo cinético da degradação foi realizado para comprovar a eficiência catalítica da ferrita. A Equação 4 referente a cinética de pseudo-primeira ordem foi utilizada no ajuste do modelo.

$$\ln \frac{C_0}{C} = k.t \quad (4)$$

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.

## 2.6. Análise do teor de ferro residual total da solução de cristal violeta após a catálise

A análise do teor de ferro total dissolvido no sistema foi realizada para o ensaio que apresentou maior eficiência de degradação em 60 minutos de catálise. A ferrita foi retirada do sistema com o auxílio de um ímã e em seguida a solução foi filtrada com papel de filtro comum. O equipamento de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES 2100 DV, Perkin Elmer) foi utilizado juntamente ao software WinLab 32<sup>®</sup> (versão 5.5).

## 3. Resultados e Discussão

### 3.1. Caracterização da ferrita

A análise por DRX foi utilizada para a caracterização mineralógica do rejeito de mineração, permitindo identificar a presença de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) como componentes predominantes na amostra (Figura 1a). O difratograma também revelou a presença das reflexões características dos argilominerais caulinita ( $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) em menor quantidade (ficha JCPDS n<sup>o</sup> 78-21100), corroborando com os resultados da análise granulométrica obtidas por Bressiani *et al.*<sup>50</sup> O teor de ferro na amostra de rejeito de mineração, determinado por dicromatometria, foi de 18,95% (m/m) e está de acordo com os obtidos no estudo de Figueiredo *et al.*<sup>28</sup>

Na Figura 1b observa-se difratograma da ferrita produzida pelo processo de reação do estado sólido, com aquecimento a 430° C. Observou-se a presença de fases cristalinas, com picos bem definidos e característicos de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) de acordo com as fichas cristalográficas n<sup>o</sup> 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 2 $\theta$ , correspondente a reflexão do plano cristalino (104), relativo ao pico de maior intensidade da hematita e o na posição 36,1° em 2 $\theta$ , ao qual corresponde a reflexão do plano cristalino (311), devido a formação da fase magnetita. Observando a Figura 1a e a Figura 1b 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 estrutura e conferir um aumento na eficiência catalítica na reação do tipo Fenton.<sup>46,47,51,52</sup>

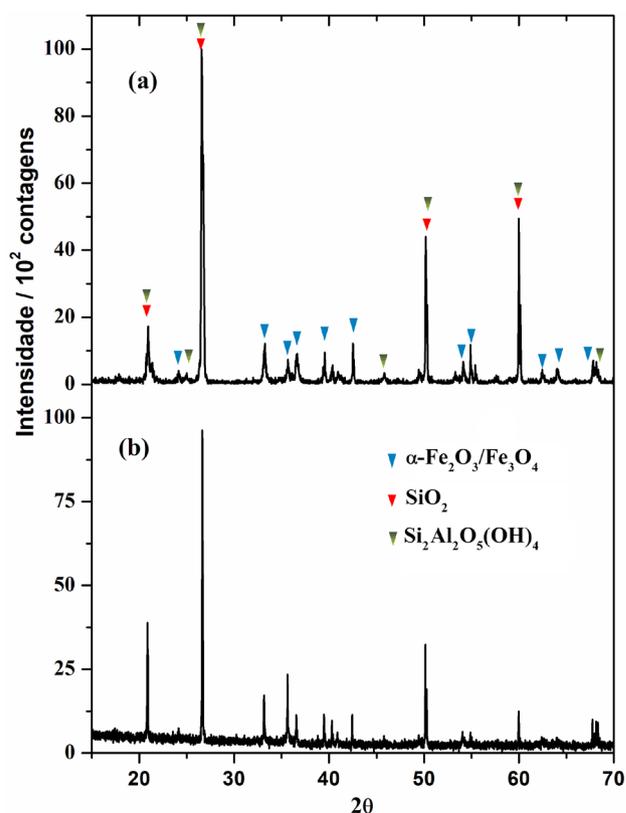
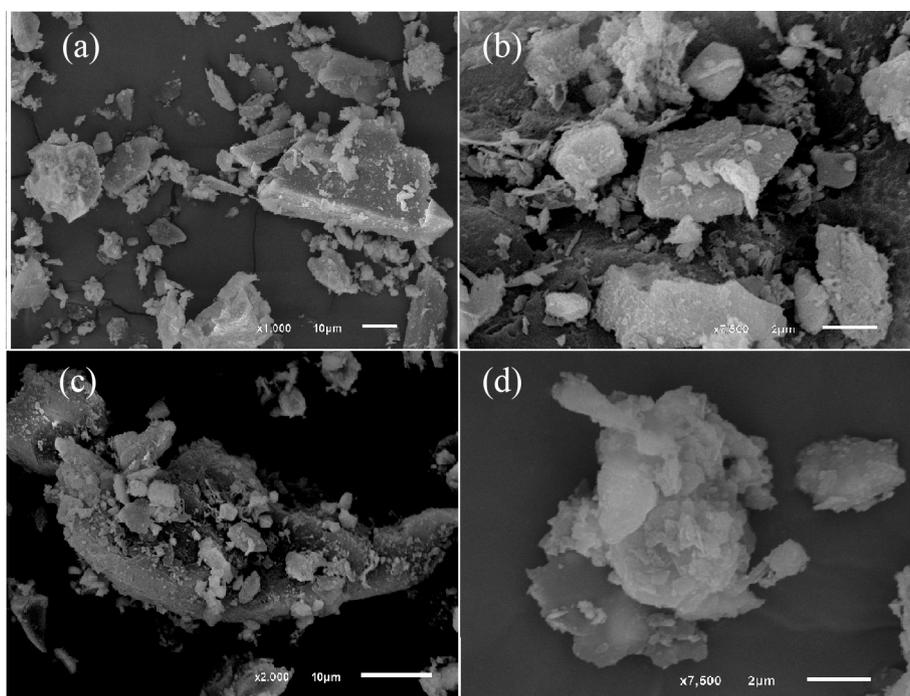


Figura 1. DRX da amostra do rejeito de mineração (a) e da ferrita sintetizada (b)

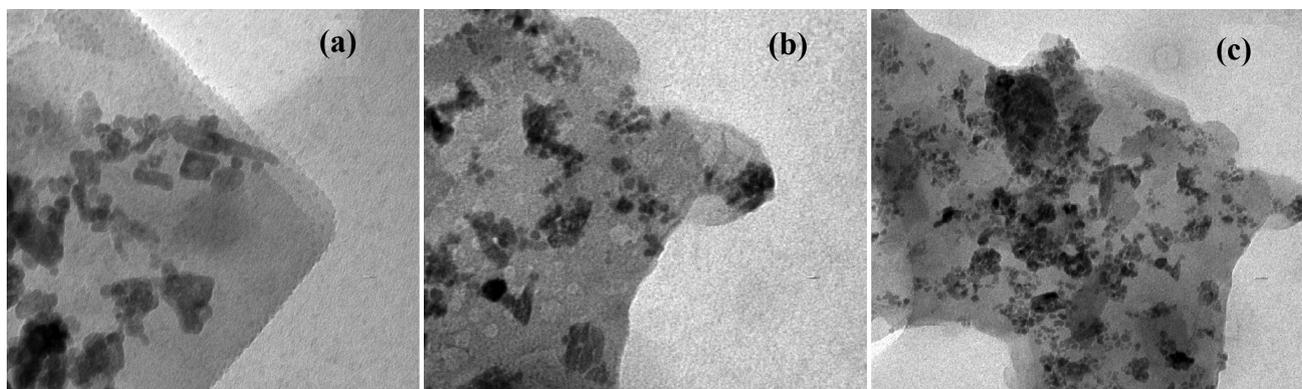
As imagens obtidas por MEV da amostra da ferrita (Figura 2), mostram uma morfologia heterogênea, com partículas de diferentes formas e tamanhos e algumas com formatos esféricos. Foi detectado um aglomerado de



**Figura 2.** Imagens de MEV obtidas da amostra da ferrita, nas ampliações de 1000x (a), 7.500x (b), 2000x (c) e 7.500x (d)

partículas com diferentes tamanhos e com diâmetros muito pequenos que variam de 10 a 50  $\mu\text{m}$ , aproximadamente. Foram obtidas imagens de quatro pontos, como mostra a Figura 3a, 3b, 3c e 3d com aproximações de 1000x, 7500x, 2000x e 7500x, respectivamente. Observam-se superfícies lisas 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.<sup>25,28</sup>

A Microscopia Eletrônica de Transmissão - MET é uma técnica de imagem baseada em luz, que usa um feixe de elétrons para gerar imagens, fornecendo a morfologia, distribuição e tamanho das partículas presentes na amostra. As imagens de MET (Figura 3) revelam nanopartículas geométricas e agregados com tamanhos e formas irregulares, apresentando dimensões próximas a 30 nm.



**Figura 3.** Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão obtidas da amostra de ferrita, nas ampliações de 20 nm (a), 50 nm (b) e 100 nm (c)

### 3.2. Avaliação dos efeitos das variáveis independentes na degradação do CV pelo processo Fenton Heterogêneo

A utilização da metodologia do DCCR permitiu a obtenção dos resultados experimentais apresentados na Tabela 3. Por meio da utilização desta metodologia, junto a análise de variância (ANOVA), foi possível avaliar a influência das variáveis independentes  $X_1 = \text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $X_2 = \text{Ferrita}$  (mg) sobre a eficiência na degradação do CV pelo processo Fenton Heterogêneo.

Observa-se pela Tabela 3 que foram obtidas diferentes eficiências de degradação e constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem ( $k_{\text{obs}}$ ) ao variar os valores de  $X_1$  e  $X_2$ . De fato, a menor eficiência de degradação (69,19%) e o menor valor de  $k_{\text{obs}}$  ( $0,019 \text{ min}^{-1}$ ) foram obtidos no ensaio E7, com valores de  $X_1$  e  $X_2$  correspondentes a  $400,00 \text{ mg L}^{-1}$  e  $10,00 \text{ mg}$ , respectivamente. Por outro lado, aplicando-se

**Tabela 3.** Matriz do planejamento experimental DCCR e resultados dos ensaios de degradação do cristal de violeta pelo processo Fenton Heterogêneo

Ensaio	X <sub>1</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	X <sub>2</sub> (mg)	Degradação (%)	k <sub>obs</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
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

Média e desvio da % de degradação (60 minutos de reação) e do k<sub>obs</sub> (50 minutos de reação) no ponto central: (89,70 ± 2) % e (0,0567 ± 0,002) min<sup>-1</sup>, respectivamente

esse mesmo valor de X<sub>1</sub> no ensaio E8 e dobrando o valor de X<sub>2</sub> foi obtida uma degradação do corante CV de 93% e k<sub>obs</sub> de 0,084 min<sup>-1</sup>, correspondente a maior constante de velocidade de pseudo-primeira ordem do planejamento realizado. De fato, o aumento de X<sub>2</sub> resultou na maior disponibilidade de ferro ativo na superfície da ferrita, acelerando a reação de geração de radicais hidroxila e, conseqüentemente, aumentando a degradação do CV.<sup>42</sup>

### 3.3. Avaliação estatística para o percentual de degradação do cristal violeta por Processo Fenton

A avaliação dos resultados da análise estatística para a eficiência de degradação comprovou uma influência significativa dos fatores X<sub>1</sub> e X<sub>2</sub> sobre a variável resposta, como observado no diagrama de Pareto (Figura 4).

A análise de variância (ANOVA) permitiu verificar os parâmetros que afetam significativamente a variável resposta com significância mínima de 95%, isto é, p-valor inferior a 0,05 (teste F global da ANOVA, onde F<sub>calc</sub> deve ser maior do que o F<sub>tab</sub>), e coeficientes de correlação próximos da unidade.<sup>54</sup> As informações do ANOVA estão descritas na Tabela 4 e comprovam a

influência significativa dos fatores X<sub>1</sub> e X<sub>2</sub> a partir do F<sub>calc</sub>, ao considerar o F<sub>tab</sub> de 6,608.

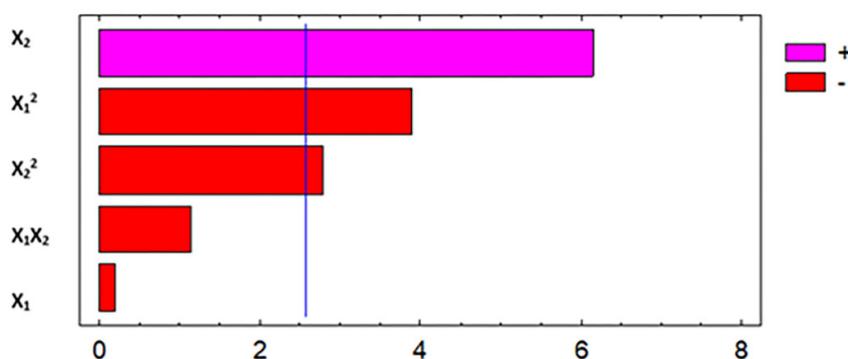
Após a determinação dos efeitos significativos observados no diagrama de Pareto, foi possível elaborar o modelo matemático referente à degradação da solução de CV em função das variáveis interferentes codificadas, apresentado na Equação 5.

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

onde X<sub>1</sub> é o valor codificado que representa a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mg L<sup>-1</sup>) e X<sub>2</sub> é o valor codificado que representa a massa de ferrita (mg).

A eficiência de degradação encontrada no ensaio E8 é próxima ao calculado pelo modelo proposto de 93%, demonstrando que ela funciona no domínio experimental utilizado.

Em relação a eficiência de degradação, o coeficiente de determinação do modelo de superfície de resposta dado pela Equação 5 correspondeu a 91,98%. As variáveis independentes que apresentaram efeito significativo foram o efeito linear positivo de X<sub>2</sub>, o efeito quadrático negativo



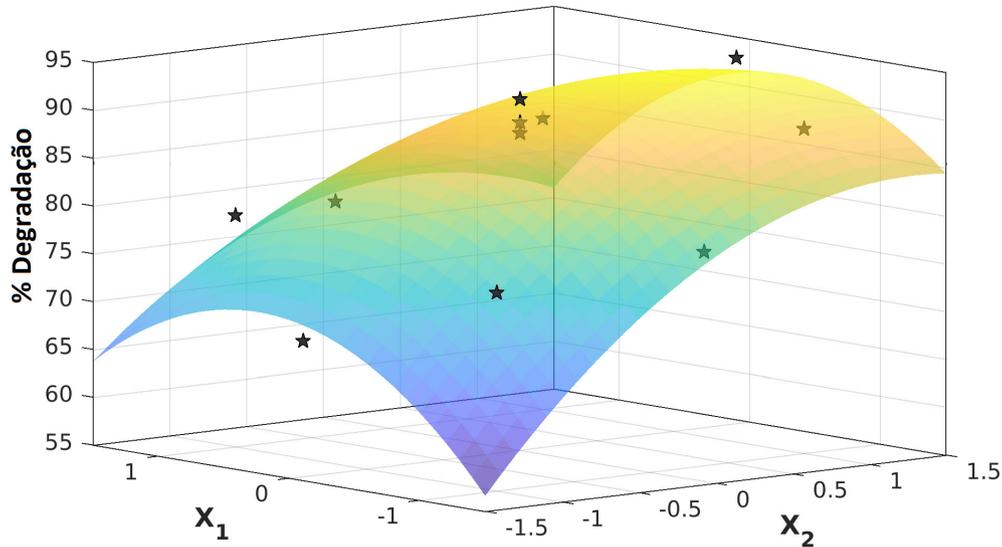
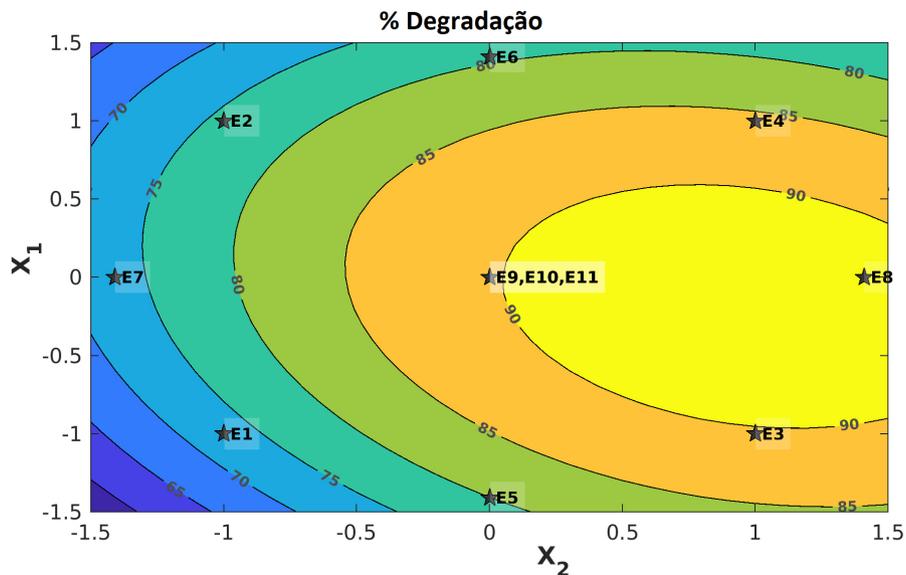
**Figura 4.** Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a degradação do corante CV, X<sub>1</sub> é a concentração de peróxido de hidrogênio, em mg L<sup>-1</sup> e X<sub>2</sub> é a massa de ferrita, em mg)

**Tabela 4.** Análise de variância (ANOVA) para a degradação do corante CV

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F <sub>calc</sub>	p-valor
X <sub>1</sub>	0,3697	1	0,3697	0,040	0,8507
X <sub>2</sub>	356,6090	1	356,6090	37,88	0,0016
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	142,7930	1	142,7930	15,17	0,0115
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	12,0591	1	12,0591	1,28	0,3091
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	73,1869	1	73,1869	7,77	0,0385
Erro total	47,0730	5	9,4146		
Total (correl.)	587,0290	10			

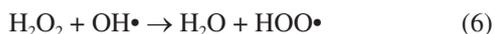
de X<sub>2</sub> e o efeito quadrático negativo do X<sub>1</sub>. As Figuras 5 e 6 mostram a superfície de resposta e as curvas de contorno da superfície de resposta, respectivamente.

De modo geral, o aumento de X<sub>1</sub> e X<sub>2</sub> favoreceram a degradação do corante. Nos ensaios E1 e E3 onde X<sub>1</sub> = 258,20 mg L<sup>-1</sup>, houve um aumento de 75,72% para

**Figura 5.** Superfície de resposta para a degradação do cristal violeta**Figura 6.** Curva de contorno do modelo de superfície de resposta a degradação do CV

88,91% de degradação ao aumentar  $X_2$  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  $X_1 = 541,80 \text{ mg L}^{-1}$ , e aumentar  $X_2$  de 11,50 mg para 18,50 mg. Entre os ensaios do ponto central (ensaios E8, E9 e E10) e os ensaios E7 e E8, todos realizados com  $X_1 = 400,00 \text{ mg L}^{-1}$ , houve um aumento linear na porcentagem de degradação de 69,19% para 89,70% e posteriormente 93% ao aplicar  $X_2$  de 10 mg, 15 mg e 20 mg, respectivamente.

Também foi possível observar uma diminuição na eficiência de degradação entre os ensaios E3 e E4, realizados com a mesma massa de ferrita ( $X_2 = 18,50 \text{ mg}$ ) ao aumentar o valor de  $X_1$  de  $258,20 \text{ mg L}^{-1}$  para  $541,80 \text{ mg L}^{-1}$ . O mesmo efeito negativo foi observado entre os ensaios E5 e E6, nos quais foi utilizada a massa de ferrita de  $X_2 = 15,00 \text{ mg}$ . De fato, a eficiência de degradação diminuiu de 78,96 % para 77,75 %, ao aumentar  $X_1$  de  $200 \text{ mg L}^{-1}$  para  $600 \text{ mg L}^{-1}$ . Tal comportamento pode ser explicado pela diminuição na eficiência de catálise, resultante da reação entre o excesso de peróxido de hidrogênio e os radicais hidroxila, gerando radicais hidroperoxila ( $\text{HOO}\cdot$ ) (Equação 6). Este radical sequestra o radical hidroxila, diminuindo a sua disponibilidade e, conseqüentemente, reduzindo a eficiência da catálise (Equação 7).<sup>20</sup>

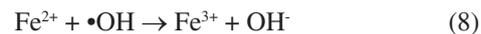


Por outro lado, o aumento ou diminuição de  $X_1$  também favoreceu a degradação apenas para  $X_2$  entre 11,50 e 15,00 mg. Entre os ensaios E1 e E2 realizados com  $X_2 = 11,50 \text{ mg}$ , o aumento de  $X_1$  de  $258,20 \text{ mg L}^{-1}$  para  $541,80 \text{ mg L}^{-1}$  favoreceu a degradação, 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 (ensaios E9, E10 e E11) com  $X_2 = 15 \text{ mg}$ , houve um aumento na eficiência de degradação de 78,96% para  $(89,70 \pm 1,80)\%$  ao aumentar  $X_1$  de  $200 \text{ mg L}^{-1}$  para  $400 \text{ mg L}^{-1}$ . Por fim, ao diminuir  $X_1$  de  $600 \text{ mg L}^{-1}$  para  $400 \text{ mg L}^{-1}$  e utilizar  $X_2$  de 15,00 mg entre os ensaios E6 e os ensaios do ponto central (E9, E10, E11), foi possível observar um aumento na degradação de 77,75% para  $(89,70 \pm 1,80)\%$ , respectivamente. Tal comportamento é identificado e confirmado pela superfície de reposta e sua curva de contorno (Figuras 5 e 6, respectivamente).

Por meio da superfície de resposta e sua curva de contorno é possível observar que ao aumentar  $X_1$  no meio reacional (no sentido do valor codificado de  $-1,41$  até  $1,41$ ), a eficiência de degradação passa por um máximo. Ou seja, a degradação aumenta com o aumento de  $X_1$  devido a geração de maior quantidade de espécies reativas em solução, e posteriormente, diminui visto que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  em excesso passa a ter efeito sequestrador sobre os radicais hidroxila.<sup>20</sup> Em relação à  $X_2$ , por outro lado, a superfície mostra que há aumento na eficiência de degradação ao aumentar  $X_2$ , e

o efeito inibidor da ferrita começa a aparecer apenas em quantidades muito altas.

O aumento de  $X_2$  para valores acima do valor considerado como ótimo pode resultar no consumo de radicais hidroxila por espécies Fe (II), e conseqüentemente, na diminuição de espécies reativas responsáveis pela degradação do corante, de acordo com a Equação 8.<sup>24,54</sup>



Adicionalmente, a superfície de resposta demonstra um ponto de inflexão, cuja eficiência de degradação corresponde a 93% para valores de  $X_1$  e de  $X_2$  correspondentes a  $373,34 \text{ mg L}^{-1}$  ( $X_1 = -0,188$ ) e  $18,39 \text{ mg}$  ( $X_2 = 0,969$ ), respectivamente. Tais condições são similares as condições do ensaio E8, cujos valores de  $X_1$  e  $X_2$  correspondem, respectivamente, a  $400 \text{ mg L}^{-1}$  e  $20 \text{ mg}$ .

### 3.4. Comprovação experimental dos resultados nas condições ótimas de degradação do cristal violeta

Diante da identificação dos melhores valores de  $X_1$  e  $X_2$  para a degradação do corante CV pelo processo Fenton (ensaio E8), foram realizados os ensaios de degradação, considerando o tempo de processo de 60 min.

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 7 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  $\text{H}_2\text{O}_2$  o processo de oxidação foi menor quando comparado com a adsorção realizada pela ferrita. Os experimentos utilizando o processo Fenton aumentaram significativamente a degradação, proporcionando uma eficiência de aproximadamente 93,00% em 60 min de reação. 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.<sup>50-52</sup>

Nos espectros apresentados na Figura 7, foram observadas pequenas bandas de absorção abaixo de 400 nm. De acordo com BIAZATI *et al.*<sup>51</sup> e TERRES *et al.*<sup>53</sup>; 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.

A Figura 8 mostra a eficiência de degradação da solução do corante CV em função do tempo de reação Fenton, utilizando a ferrita. Observa-se que após 60 minutos de reação ocorreu uma adsorção próxima de 20,2% do corante CV, seguida pela degradação de mais de 93,0% do CV.

O experimento também foi realizado utilizando somente o rejeito de mineração após secagem em estufa ( $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ) durante 24 horas. Todavia, o rejeito não apresentou eficiência

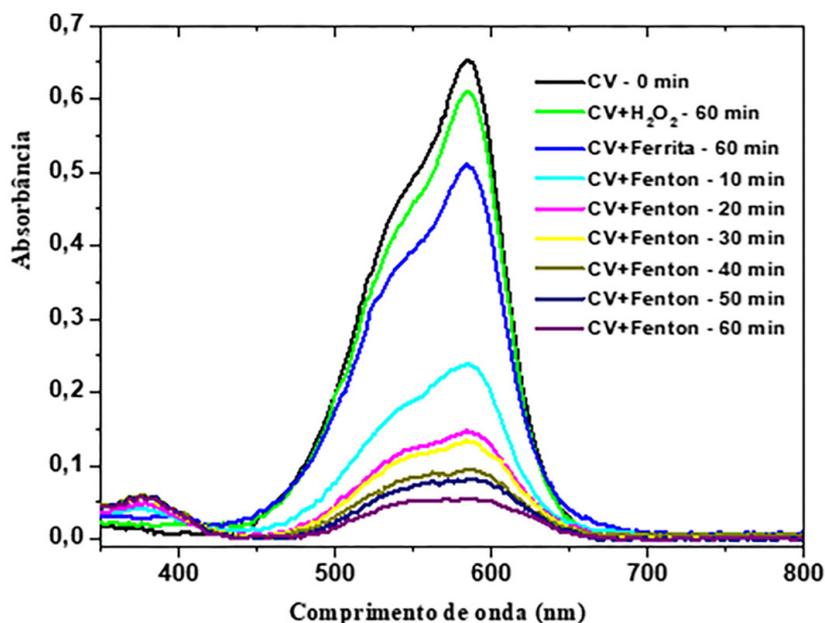


Figura 7. Mudanças de absorção espectral UV/Vis da solução do corante CV nas condições experimentais (50,00 mL da solução,  $10,00 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $X_1 = 20,00 \text{ mg}$  de ferrita,  $X_2 = 392,31 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , pH 6,38) utilizando a ferrita sintetizada

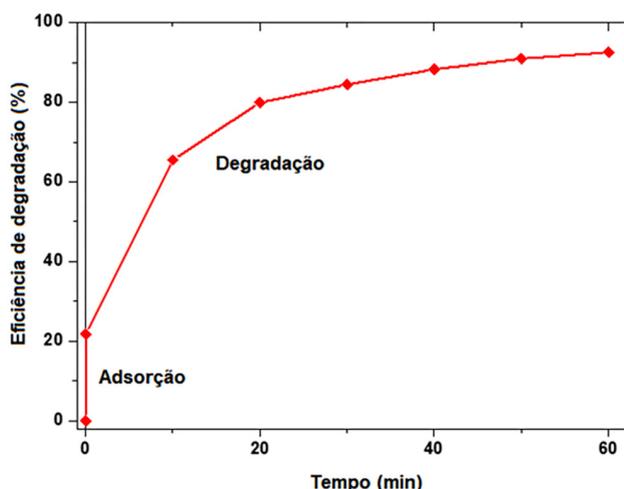


Figura 8. Eficiência de degradação da solução do corante CV em função do tempo de reação

catalítica nessas condições. Por outro lado, foi observada uma adsorção de 7,5% 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.

### 3.5. Determinação do teor de ferro total dissolvido na solução após a catálise

Para verificar o teor de ferro total livre em solução proveniente da ferrita, foi realizada a análise por ICP/OES (Espectrômetro de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado).

O valor encontrado de ferro total dissolvido no filtrado

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 430/2011 CONAMA<sup>54</sup>, o limite permitido de ferro total dissolvido em efluentes é de  $15 \text{ mg L}^{-1}$ . Dessa forma, pode-se afirmar que a ferrita é capaz de ser retirada com facilidade do sistema sem deixar resíduos de ferro em concentrações acima da permitida pela legislação.

## 4. Considerações Finais

O presente estudo mostra que o rejeito de mineração pode ser utilizado como fonte de ferro na preparação de ferrita pela técnica fácil e rápida de reação de combustão, e a avaliação do seu desempenho catalítico na degradação do corante cristal violeta de solução aquosa pelo processo de Fenton. Por meio do planejamento experimental aplicado ao processo Fenton, foi possível obter as condições ótimas de degradação do corante CV. Os resultados deste estudo demonstraram que a ferrita apresenta um efeito predominantemente positivo sobre a degradação do cristal violeta. Também foi possível comprovar que a concentração de peróxido e a massa de ferrita desempenham um papel importante no desempenho do processo Fenton para degradação do corante.

Adicionalmente, podemos destacar que o planejamento experimental foi importante para o alcance dos resultados, com uma excelente correlação entre a eficiência de degradação prevista e observada, resultando em uma excelente correlação entre o modelo e os dados experimentais que confirmaram a validade e praticabilidade do modelo adotado. Não houve diferença no percentual de degradação do cristal

violeta entre a resposta predita no modelo matemático e a obtida no melhor tratamento do planejamento experimental, que foi de 93 %.

Este trabalho demonstra que o rejeito possui elevado potencial para utilização como matéria-prima na produção de ferrita magnética, eficiente aplicação na remoção de corante cristal violeta, facilidade de separação do meio reacional, além de apresentar valores de concentração de ferro na solução, abaixo do limite estabelecido pela legislação.

## Agradecimentos

Agradecemos ao NCQP, a PRPPG/UFES, à UVV pelo fornecimento das instalações e a Rede Candonga pelo suporte técnico e financeiro concedido, e em especial ao laboratório de Difração de Raios-X do NCPQ, ao LUCCAR pelas análises de MEV e MET e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## Referências Bibliográficas

- 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* **2012**, 93, 154. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
- 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 Safety and Environmental Protection* **2015**, 95, 215. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
- Brillas, E.; Martinez-Huitle, C. A.; Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review, *Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, 166, 603. [[Crossref](#)]
- Nguyen, C. H.; Juang, R. S.; Efficient removal of cationic dyes from water by a combined adsorption-photocatalysis process using platinum-doped titanate nanomaterials, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2019**, 99, 166. [[Crossref](#)]
- Niebisch, C. H.; Foltran, C.; Serra Domingues, R. C.; Paba, J.; Assessment of Heteroporus biennis secretion extracts for decolorization of textile dyes, *International Biodeterioration & Biodegradation* **2014**, 88, 20. [[Crossref](#)]
- Lafi, R.; Gzara, L.; Lajimi, R. H.; Hafiane, A.; *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification* **2018**, 132, 105. [[Crossref](#)]
- Verma, A. K.; Dash, R. R.; Bhunia, P.; Treatment of textile wastewater by a hybrid ultrafiltration/electrodialysis process, *Journal of Environmental Management* **2012**, 93, 154. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
- Freitas, V. R.; Picoli, S. U.; A Coloração de Gram e as Variações na sua Execução, *NewsLab* **2007**, 82. 124. [[Link](#)]
- Albini, C. A.; Souza, H. A. P. H. M.; Pereira, S. M.; *Manual Newprow de Microbiologia*, Microscience: Curitiba, 2002.
- Ramirez, L. C. C.; Lozano, L. C.; Principios físicoquímicos de los colorantes utilizados en microbiología Principios físicoquímicos de los colorantes, *Nova* **2020**, 18, 73. [[Crossref](#)]
- Ahmad, R.; Studies on adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto coniferous pinus bark powder (CPBP), *Journal of Hazardous Materials* **2009**, 171, 767. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
- Mittal, A.; Malviya, A.; Kaur, D.; Gupta, V. K.; Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials, *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, 343, 463. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
- Kyi, P. P.; Quansagh, J. O.; Lee, C. G.; Moon, J. K.; Paark, S.; The Removal of Crystal Violet from Textile Wastewater Using Palm Kernel Shell-Derived Biochar, *Applied Sciences* **2020**, 10, 2251. [[Crossref](#)]
- Gupta, V. K.; Mittal, A.; Jain, R.; Mathur, M.; Sikarwar, S.; Adsorption of Safranin-T from wastewater using waste materials— activated carbon and activated rice husks, *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, 303, 80. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
- Zanoni, M. V. B.; Yanamaka, H.; *Corantes: Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento*, 1a ed., Cultura Acadêmica: São Paulo, 2016. [[Link](#)]
- Weyermann, C.; Kirsch, D.; Vera, C. C.; Spengler, B.; Evaluation of the Photodegradation of Crystal Violet upon Light Exposure by Mass Spectrometric and Spectroscopic Methods, *Journal of Forensic Sciences* **2009**, 54, 2. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
- Heshmati, S.; Karamizand, Z.; Fattahi, H.; Hossini, H.; Oxidation of Crystal Violet in Aqueous Solutions Using the Fenton Process, *International Journal of Health and Life Sciences* **2019**, 5, 2. [[Crossref](#)]
- Kasih, T. P.; Faghlefi, M. A.; Radjagukguk, R. Murphiyanto, R. D. J.; Dye Decoloration, Methylene Blue, Organic Pollutant, Pin to surface configuration, Plasma AOPs, FTIR, *Rasayan Journal of Chemistry* **2019**, 12, 1375. [[Crossref](#)]
- Bustillo-Lecompte, C.; Colina-Marquez, J.; Rehmann, L.; Special Issue: Application of Advanced Oxidation Processes, *Processes* **2020**, 8, 867. [[Crossref](#)]
- Nogueira, R. F. P.; Trovó, A. G.; Silva, M. R. A.; Villa, R. D.; Oliveira, M. C.; Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton, *Química Nova* **2007**, 30, 400. [[Crossref](#)]
- Collins, J.; Bolton, J.; *Advanced Oxidation Handbook*, 1a. ed., American Water Works Association: Ore mineralogy and its relevance for selection of concentration methods in processing of Brazilian iron ores, *Transactions of the Institution of Mining & Metallurgy* **2003**, 112, 54. [[Crossref](#)]
- Freitas, C. M.; Silva, M. A.; Menezes, F. C.; O desastre na barragem de mineração da Samarco - fratura exposta dos limites do Brasil na redução de risco de desastres, *Ciência e Cultura* **2016**, 68, 25. [[Crossref](#)]
- Agência Nacional de Águas; *Encarte especial sobre a Bacia do Rio Doce: rompimento da barragem em Mariana/MG*, Brasília, 2016. [[Link](#)]

24. Carmignano, O. R.; Vieira, S. S.; Teixeira, A. P. C.; Lameiras, F. S.; Brandão, P. R. G.; Lago, R. M.; Iron Ore Tailings: Characterization and Applications, *Journal of The Brazilian Chemical Society* **2021**, *32*, 1895. [\[Crossref\]](#)
25. Zuccheratte, A. V.; Freire, C. B.; Lameiras, F. S.; Synthetic gravel for concrete obtained from sandy iron ore tailing and recycled polyethyltherephtalate, *Construction and Building Materials* **2017**, *151*, 859. [\[Crossref\]](#)
26. Garcia, L. C.; Ribeiro, D. B.; Roque, F. O.; Ochoa-Quintero, J. M.; Laurance, W. F.; Brazil's worst mining disaster: Corporations must be compelled to pay the actual environmental costs, *Ecological Applications* **2017**, *27*, 5. [\[Crossref\]](#) [\[PubMed\]](#)
27. Figueiredo, M. D.; Lameiras, F. S.; Ardisson, J. D.; Araujo, M. H.; Teixeira, A. P.; Tailings from Fundão Tragedy: Physical–Chemical Properties of the Material That Remains by Candonga Dam, *Integrated Environmental Assessment and Management* **2020**, *16*, 636. [\[Crossref\]](#) [\[PubMed\]](#)
28. Silva, R. C. F.; Ardisson, J. D.; Cotta, A. A. C.; Araujo, M. H.; Teixeira, A. P. C.; Use of iron mining tailings from dams for carbon nanotubes synthesis in fluidized bed for 17 $\alpha$ -ethinylestradiol removal, *Environmental Pollution* **2020**, *260*, 1. [\[Crossref\]](#) [\[PubMed\]](#)
29. Fiuza, T. E. R.; Borges, J. F. M.; Cunha, J. B. M.; Antunes, S. R. M.; Andrade, A. V. C.; Antunes, A. C.; Souza, E. C. F.; Iron-based inorganic pigments from residue: Preparation and application in ceramic, polymer, and paint, *Dyes and Pigments* **2018**, *148*, 319. [\[Crossref\]](#)
30. Bastos, L. A. C.; Silva, G. C.; Mendes, J. C.; Peixoto, R. A. F.; Using Iron Ore Tailings from Tailing Dams as Road Material, *Journal of Materials in Civil Engineering* **2016**, *28*, 10. [\[Crossref\]](#)
31. Galvão, J. L. B.; Andrade, H. D.; Brigolini, G. J.; Peixoto, R. A. F.; Mendes, J. C.; Reuse of iron ore tailings from tailings dams as pigment for sustainable paints, *Journal of Cleaner Production* **2018**, *200*, 412. [\[Crossref\]](#)
32. Izidoro, J. C.; Kim, M. C.; Bellelli, V. F.; Pane, M. C.; Botelho Junior, A. B.; Espinosa, D. C. R.; Tenório, J. A. S.; Synthesis of zeolite A using the waste of iron mine tailings dam and its application for industrial effluent treatment, *Journal of Sustainable Mining* **2019**, *18*, 277. [\[Crossref\]](#)
33. Prates, C. D.; Ballotin, F. C.; Limborço, H.; Ardisson, J. D.; Lago, R. M.; Teixeira, A. P. C.; Heterogeneous acid catalyst based on sulfated iron ore tailings for oleic acid esterification, *Applied Catalysis A: General* **2020**, *600*, 1. [\[Crossref\]](#)
34. 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, *Minerals Engineering* **2010**, *23*, 91. [\[Crossref\]](#)
35. 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* **2018**, *65*, 201. [\[Crossref\]](#) [\[PubMed\]](#)
36. ABNT; NBR 10007: Amostragem de resíduos sólidos. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.
37. ABNT; NBR ISSO 8577: Minérios de ferro - Determinação do teor de ferro total por Dicromatometria. São Paulo: ABNT, 2011.
38. Costa, A. C. F. M.; Morelli, M. R.; Kiminami, R. H. G. A.; Ferritas Ni-Zn: síntese por reação de combustão e sinterização, *Cerâmica* **2003**, *49*, 133. [\[Crossref\]](#)
39. Mateus, N. B.; Barbin, D.; Conagin, A.; Methylenedioxy flavonoids: assessment of cytotoxic and anti-cancer potential in human leukemia cells, *Acta Scientiarum* **2001**, *23*, 1537. [\[Crossref\]](#) [\[PubMed\]](#)
40. Nunes, R. F.; de Paula, D. C.; Martins, M. G.; Produção de biodiesel do óleo de amendoim por transesterificação metflica e aplicação da superfície de resposta, *Scientia Plena* **2021**, *17*, 1. [\[Crossref\]](#)
41. Drumm, F. C.; Oliveira, J. S.; Foletto, E. L.; Dotto, G. L.; Flores, E. M. M.; Enders, M. E. P.; Müller, E. I.; Janh, S. L.; Response surface methodology approach for the optimization of tartrazine removal by heterogeneous photo-Fenton process using mesostructured Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported ZSM-5 prepared by chitin-templating, *Chemical Engineering Communications* **2018**, *205*, 445. [\[Crossref\]](#)
42. Shaban, M.; Abukhadra, M. R.; Ibrahim, S. S.; Shahien, M. G.; Photocatalytic degradation and photo-Fenton oxidation of Congo red dye pollutants in water using natural chromite—response surface optimization, *Applied Water Science* **2017**, *7*, 4743. [\[Crossref\]](#)
43. Devi, L. G.; Kumar, S. G.; Reddy, K. M.; Munikrishnappa, C.; 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, *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *164*, 459. [\[Crossref\]](#) [\[PubMed\]](#)
44. Neves, T. F.; Dalarme, N. B.; Silva, P. M. M.; Landers, R.; Picone, C. S. F.; Prediger, P. Novel magnetic chitosan/quaternary ammonium salt graphene oxide composite applied to dye removal, *Journal of Environmental Chemistry Engineering* **2020**, *8*, 4. [\[Crossref\]](#) [\[PubMed\]](#)
45. Ferreira, S. A. D.; Donadia, J. F.; Gonçalves, G. R.; Teixeira, A. L.; Freitas, M. B. J. G.; Fernandes, A. R.; Lelis, M. F. F.; Photocatalytic performance of granite waste in the decolorization and degradation of Reactive Orange 122, *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2019**, *7*, 103144. [\[Crossref\]](#)
46. Rocha, A. K. S.; Magnago, L. B.; Santos, J. J.; Leal, V. M.; Marins, A. A. L.; Pegoretti, V. C. B.; Ferreira, S. A. D.; Lelis, M. F. F.; Freitas, M. B. J. G.; Copper ferrite synthesis from spent Li-ion batteries for multifunctional application as catalyst in photo Fenton process and as electrochemical pseudocapacitor, *Materials Research Bulletin* **2019**, *113*, 231. [\[Crossref\]](#)
47. Falqueto, J. B.; Magnago, L. B.; Rocha, A. K. S.; Pegoretti, V. C. B.; Dixini, P. V. M.; Celante, V. G.; Lelis, M. F. F.; Freitas, M. B. J. G.; Photocatalytic properties of Co/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> films recycled from spent Li-ion batteries, *Ionics* **2018**, *24*, 2167. [\[Crossref\]](#)
48. Rodrigues, M. I.; Iemma, A. F.; *Planejamento de experimentos e otimização de processos: uma estratégia sequencial de planejamentos*, 1a ed., Casa do Pão: Campinas, 2005.
49. Bressiani, T. S. C.; Oliveira, M. L.; Rainha, K. P.; Santana, I. L.; Barros, J. R. P. M.; Lelis, M. F. F.; Moura, P. R. G.; Aprendizagem Baseada em Projetos na Disciplina Tratamento de Resíduos e

- Meio Ambiente: Um Estudo de Caso, *Revista Virtual de Química* **2020**, *12*, 356. [[Crossref](#)]
50. Biazati, L. B.; Lorenzini, L.; Ferreira, S. A. D.; Porto, A. O. Castro, E. V. R. ; Fabris, J. D. ; Freitas, M. B. J. G. ; Lelis, M. F. F.; Influence of the Local Structure on the Photocatalytic Properties of Zinc Spinel Ferrite Nanoparticles, *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2022**, *33*, 135. [[Crossref](#)]
51. Morais, V. S.; Barrada, R. V.; Moura, M. N.; Almeida, J. R.; Moreira, T. F. M.; Gonçalves, G. R.; Ferreira, S. A. D.; Lelis, M. F. F.; Freitas, M. B. J. G.; Synthesis of manganese ferrite from spent Zn–MnO<sub>2</sub> batteries and its application as a catalyst in heterogeneous photo-Fenton processes, *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2020**, *8*, 103716. [[Crossref](#)]
52. Terres, J.; Battisti, R.; Andraus, J.; Jesus, P. C.; Decolorization and degradation of Indigo Carmine dye from aqueous solution catalyzed by horseradish peroxidase, *Biocatalysis and Biotransformation* **2014**, *32*, 64. [[Crossref](#)]
53. Brasil, Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, Resolução N° 430 de 13/05/2011. [[Link](#)]