

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

ALESSANDRA FANGER

**DEGRADAÇÃO OXIDATIVA DA FLUOXETINA UTILIZANDO REJEITOS DE
MINERAÇÃO COMO CATALISADORES**

**Poços de Caldas/MG
2020**

ALESSANDRA FANGER

**DEGRADAÇÃO OXIDATIVA DA FLUOXETINA UTILIZANDO REJEITOS DE
MINERAÇÃO COMO CATALISADORES**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Instituto de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Engenharia de produtos e processos químicos.

Orientadora: Prof^a Dr^a Tatiana Cristina Mac Leod Furtado.

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca campus Poços de Caldas

Fanger, Alessandra.

F211d Degradação oxidativa da fluoxetina utilizando rejeitos de mineração como catalisadores / Alessandra Fanger. – Poços de Caldas/MG, 2020.

105 f. –

Orientador(a): Tatiana Cristina Mac Leod Furtado.
Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2020.

Bibliografia.

1. Catálise heterogênea. 2. Fluoxetina. 3. Mineração – Resíduos.
4. Remoção de contaminantes. I. Mac Leod, Tatiana Cristina Furtado.
II. Título.

CDD – 660.2

ALESSANDRA FANGER**DEGRADAÇÃO OXIDATIVA DA FLUOXETINA UTILIZANDO REJEITOS DE MINERAÇÃO COMO CATALISADORES**

A Banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Engenharia Química.

Aprovada em: 03 de junho de 2020.

Profa. Dra. Tatiana Cristina Mac Leod Furtado
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Profa. Dra. Katia Jorge Ciuffi
Instituição: Universidade de Franca

Prof. Dr. Sergio Andres Villalba Morales
Instituição: Universidade Federal de Alfenas



Documento assinado eletronicamente por **Katia Jorge Ciuffi, Usuário Externo**, em 03/06/2020, às 17:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Tatiana Cristina Mac Leod Furtado, Vice-Coordenador do Programa de Pós-graduação Em Engenharia Química**, em 03/06/2020, às 17:28, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sergio Andres Villalba Morales, Professor do Magistério Superior**, em 03/06/2020, às 19:21, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0303218** e o código CRC **487B103D**.

Dedico ao meu esposo Edison, à minha filha Maria (a caminho), aos meus pais Gervasio e Ana, meu irmão Agostinho, minha sobrinha Giovanna, e aos meus amigos, pelo apoio durante este trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e pela oportunidade de estar onde estou hoje.

Ao meu esposo, Edison Luiz Schincariol Junior, meu maior suporte emocional durante todo o mestrado, meu companheiro nos momentos difíceis, por toda a colaboração, ajuda e compreensão, além da elaboração das figuras.

À Maria Fanger Schincariol, presente em meu ventre, mudando minha vida para melhor.

Ao meu pai, Gervasio Agostinho Fanger, exemplo de trabalho, persistência e dedicação.

À minha mãe, Ana Maria Bertaci Fanger, que me fez crescer forte e me preparou para encarar desafios.

Ao meu irmão, Agostinho Adalto Fanger, que me presenteou com minha linda sobrinha, Giovanna Bianchi Fanger, durante o mestrado.

Ao Instituto de Ciência e Tecnologia pela estrutura e apoio na liberação da licença para capacitação.

À PROGEPE, pela liberação de 10 horas semanais para dedicação ao mestrado.

À minha orientadora Tatiana Cristina Mac Leod Furtado, pela mudança do projeto que fez ter mais sentido e se tornar viável; pelos reagentes e materiais disponibilizados (inclusive pelo sistema de filtração Milli-Q para geração da água ultrapura) para que eu pudesse realizar minha pesquisa e pelos direcionamentos e correções do trabalho.

Aos professores do PPGEQ, pela formação que me deram e pelo conhecimento que me transmitiram.

Ao Ailton José Moreira, por toda a paciência em me ensinar e passar as dicas mais preciosas para que eu pudesse começar a caminhar nesse trabalho e operar o HPLC.

Ao professor Gian Paulo Giovanni Freschi por permitir o uso dos equipamentos e do laboratório da Central Analítica I, inclusive do HPLC.

Ao Thiago de Melo Augusto, pela disponibilidade, favores, informações prestadas e por ter conseguido a análise de difratometria de raios X na UFSCar

À pós-doutoranda Ananda Vallezi Paladino Lino, pela realização da análise de DRX no LabCat do DEQ-UFSCar.

Ao Kevin Johnson Gonçalves Pereira, pelos materiais, pela paciência e ajuda na instalação de programas.

À amiga Carolina Cruz Ferreira, pelas dicas, ensinamentos e toda a ajuda, além da parceria em casa.

À amiga Paula Mari Sato, pela compreensão, desabafos e apoio durante este trabalho.

À amiga Carmen Greice Renda, pela valiosa contribuição, apoio, disposição, revisão do texto e fornecimento de material de pesquisa.

Ao professor Luiz Felipe Ramos Turci, pelo auxílio e correção com o código de programação em R.

À amiga Patrícia Gonçalves pelo apoio e revisão do texto.

Aos amigos Daniel, Bruno, Cochise e Guilherme, que torceram desde o início para que eu continuasse esse trabalho.

Aos colegas de trabalho pelo apoio, em especial à equipe da Química, que me substituíram durante os afastamentos do trabalho para a qualificação deste mestrado.

Ao Cristiano Ramos da Cunha e à Brenda Savanna Couto Rodrigues, pela operação dos equipamentos.

À professora Dra. Michelle Saltarelli, pelas análises no microscópio eletrônico de varredura na UNIFRAN.

Às auxiliares de laboratório Márcia, Sirlene e Jucirlene que me socorreram quando precisei.

Aos meus amigos, cada um ajudando um pouco, para que esse trabalho pudesse continuar.

À CAPES, FINEP e FAPEMIG pelo uso de seus recursos.

Agradeço a todos. Gratidão.

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

RESUMO

A fluoxetina (FLX) é um dos antidepressivos mais prescritos no mundo, e pode ser encontrada indevidamente nas águas, podendo afetar de maneira nociva os organismos. Uma das formas de reduzir a presença desse contaminante orgânico é com o uso de Processos Oxidativos Avançados, visto que os tratamentos de águas residuárias convencionais não conseguem eliminar esse tipo de micropolvente. Também há uma preocupação crescente no reaproveitamento de resíduos industriais, visando diminuir o impacto ambiental destes. Os rejeitos de mineração de ferro (nomeados por resíduos) possuem propriedades adequadas para serem utilizados como catalisadores na oxidação de fármacos e outros poluentes orgânicos, a partir do processo Fenton, com peróxido de hidrogênio, um oxidante que pode gerar radicais hidroxila e água como subprodutos. Outro poluente encontrado nas águas são as garrafas PET, mas esse resíduo em pó pode ser utilizado como suporte junto aos resíduos de mineração, com resultados semelhantes ou até superiores na degradação de compostos orgânicos. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi estudar a degradação da fluoxetina por processo Fenton e tipo-Fenton heterogêneo, utilizando resíduos de mineração (contendo ferro e sílica), além da associação com o resíduo do polímero PET (mistura dos dois resíduos), comparando-se com sais de ferro II e III comerciais (processo homogêneo, mais rápido, porém de maior custo). Os sólidos da mineração foram caracterizados através de espectroscopia no FTIR, adsorção e dessorção de gás nitrogênio, TG-DTA-DSC, DRX e MEV. As análises da concentração de FLX foram determinadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC). A maior degradação da FLX foi obtida com o resíduo de mineração associado ao PET (menor teor de ferro), com resultados de até 81% de degradação, sendo melhor em comparação com as amostras bruta e concentrada, com maiores teores de ferro (degradação máxima de 37%), sugerindo o potencial de aplicação destes resíduos como catalisadores, sendo que possuem menores custos que os catalisadores homogêneos, geram menor quantidade de íons de ferro na solução, e podem ser facilmente recuperados e reutilizados. Nestas condições, houve adsorção, evitando a formação de subprodutos de degradação podem ser mais tóxicos que o próprio poluente, e degradação, que pode chegar até a mineralizar o poluente. Para encontrar a melhor proporção entre a massa de catalisador e o volume do oxidante, fez-se uso da ferramenta estatística de Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), mostrando que a maior massa de catalisador utilizada do resíduo de mineração com PET (45 mg) e o maior volume de oxidante (490 µL) está mais próximo do ponto de otimização de degradação da FLX com peróxido de hidrogênio.

Palavras-chave: Degradação de fluoxetina. Rejeitos de mineração. Resíduo de PET. Processos Oxidativos Avançados. Processo Fenton e tipo-Fenton heterogêneo.

ABSTRACT

Fluoxetine (FLX) is one of the most prescribed antidepressants in the world, and it can be found improperly in water, and it can affect organisms in a harmful way. One of the ways to reduce the presence of this organic contaminant is with the use of Advanced Oxidative Processes, since conventional wastewater treatments cannot eliminate this type of micropollutant. There is also a growing concern in the reuse of industrial waste, in order to reduce their environmental impact. Iron mining tailings (named after residues) have properties suitable for use as catalysts in the oxidation of drugs and other organic pollutants, from the Fenton process, with hydrogen peroxide, an oxidizer that can generate hydroxyl radicals and water as by-products. Another pollutant found in water is PET bottles, but this powdered residue can be used as a support with mining tailings, with similar or even superior results in the degradation of organic compounds. Thus, the objective of this work was to study the degradation of fluoxetine by a heterogeneous Fenton and Fenton-like process, using mining tailings (containing iron and silica), in addition to the association with the PET polymer residue (mixture of the two residues), comparing commercial iron II and III salts (homogeneous process, faster, but more expensive). Mining solids were characterized by FTIR spectroscopy, nitrogen gas adsorption and desorption, TG-DTA-DSC, XRD and SEM. The analyzes of the FLX concentration were determined by High Performance Liquid Chromatography (HPLC). The greatest degradation of FLX was obtained with the mining tailing associated with PET (lower iron content), with results of up to 81% of degradation, being better compared to the crude and concentrated samples, with higher iron contents (maximum degradation) 37%), suggesting the potential for applying these residues as catalysts, since they have lower costs than homogeneous catalysts, generate less iron ions in the solution, and can be easily recovered and reused. In these conditions, there was adsorption, avoiding the formation of degradation by-products that can be more toxic than the pollutant itself, and degradation, which can even mineralize the pollutant. To find the best ratio between the catalyst mass and the oxidant volume, the Central Compound Rotational Design (CCRD) statistical tool was used, showing that the largest catalyst mass used from the PET mining residue (45 mg) and the greater volume of oxidant (490 μ L) is closer to the point of optimization of the degradation of FLX with hydrogen peroxide.

Keywords: Fluoxetine degradation. Mining tailings. PET waste. Advanced Oxidative Processes. Heterogeneous Fenton and Fenton-like process.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	REVISÃO DE LITERATURA / REFERENCIAL TEÓRICO	13
2.1	Rejeitos de mineração	13
2.2	Consequências e impactos ambientais da atual disposição dos resíduos de mineração de ferro	17
2.2.1	<i>Rompimento da barragem em Mariana-MG</i>	18
2.2.2	<i>Rompimento da barragem em Brumadinho-MG</i>	22
2.3	Politereftalato de etileno (PET)	23
2.4	Contaminação aquática por compostos orgânicos	25
2.5	Fluoxetina	27
2.6	Processos Oxidativos Avançados (POA's)	29
2.6.1	<i>Processo Fenton</i>	31
2.7	Uso de resíduos de mineração como catalisadores na degradação de contaminantes orgânicos	36
3	OBJETIVOS	40
3.1	Objetivos específicos	40
4	EXPERIMENTAL	41
4.1	Coleta e preparo dos sólidos	41
4.2	Caracterização dos sólidos	44
4.2.1	<i>Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	44
4.2.2	<i>Adsorção e dessorção de N₂</i>	44
4.2.3	<i>Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) com Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) - (TG-DTA-DSC)</i>	45
4.2.4	<i>Difratometria de raios X (DRX)</i>	46
4.2.5	<i>Microscopia eletrônica de varredura / Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (MEV-EDS)</i>	46
4.3	Ensaio de atividade catalítica dos materiais	47

4.3.1	<i>Materiais e Equipamentos</i>	47
4.3.2	<i>Degradação da fluoxetina utilizando o processo Fenton e tipo-Fenton homogêneo</i>	48
4.3.3	<i>Adsorção e degradação da fluoxetina utilizando resíduos de mineração por processo Fenton e tipo-Fenton heterogêneo</i>	49
4.3.4	<i>Comparação entre materiais à base de sais comerciais e da indústria de mineração na degradação da fluoxetina</i>	51
4.3.5	<i>Planejamento experimental por Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)</i>	51
4.3.6	<i>Teste de desalogenação (ion fluoreto) na degradação da fluoxetina ..</i>	53
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1	Caracterização dos sólidos	55
5.1.1	<i>Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	55
5.1.2	<i>Adsorção e dessorção de N₂</i>	57
5.1.3	<i>Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) com Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) - (TG-DTA-DSC)</i>	59
5.1.4	<i>Difratometria de raios X (DRX)</i>	61
5.1.5	<i>Microscopia eletrônica de varredura / Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (MEV-EDS)</i>	62
5.2	Ensaio de atividade catalítica dos materiais	66
5.2.1	<i>Degradação da fluoxetina utilizando o processo Fenton e tipo-Fenton homogêneo</i>	66
5.2.2	<i>Adsorção e degradação da fluoxetina utilizando resíduos de mineração por processo Fenton e tipo-Fenton heterogêneo</i>	69
5.2.3	<i>Comparação entre materiais à base de sais comerciais e da indústria de mineração na degradação da fluoxetina</i>	73
5.2.4	<i>Planejamento experimental por Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)</i>	76
5.2.5	<i>Determinação da concentração de fluoxetina por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência</i>	83
5.2.6	<i>Teste de desalogenação (ion fluoreto) na degradação da fluoxetina ..</i>	84
6	CONCLUSÕES	86

7	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	88
	REFERÊNCIAS	90
	APÊNDICES	97

1 INTRODUÇÃO

Contaminantes orgânicos e inorgânicos podem ser pesticidas, metais pesados, fármacos ou produtos de higiene pessoal, encontrados nas águas de rios e abastecimento. No caso de produtos farmacêuticos, como anti-inflamatórios, antibióticos, anticoncepcionais e antidepressivos (como a fluoxetina), os quais podem causar efeitos tóxicos em organismos não-alvo, visto que a remoção por métodos físico-químicos e biológicos comuns usados em estações de tratamento de efluentes é ineficiente para remoção desses fármacos, deixando lacunas na pesquisa científica, sendo motivo de diversos estudos sobre ampliação de informações dos riscos associados a sua presença em efluentes e sobre os processos de adsorção ou degradação para a sua remoção (AGHAEINEJAD-MEYBODIA *et al.*, 2019; CIZMAS *et al.*, 2015; GODOY *et al.*, 2019; MOREIRA *et al.*, 2019; SALAZAR *et al.*, 2017).

Por outro lado, tem-se o acúmulo de diversos resíduos, em especial nas barragens de mineração, que podem culminar em desastres como os rompimentos ocorridos no estado de Minas Gerais, em Mariana em 2015 (ANA, 2016; IGAM, 2018) e em Brumadinho em 2019 (CIONEK *et al.*, 2019; PORSANI; JESUS; STANGARI, 2019), provocando centenas de mortes e graves danos socioeconômicos e ambientais, não deixando dúvidas que esses rejeitos precisam de outros destinos para evitar estes acidentes e/ou desastres ambientais, além de melhorias nas tecnologias de armazenamento.

Os óxidos de ferro, presentes em resíduos de mineração, possuem propriedades magnéticas, elétricas, físico-químicas e morfológicas, úteis em diversos processos de adsorção e de catálise, em especial na degradação de compostos orgânicos. No processo Fenton, que consiste no uso de peróxido de hidrogênio com íons de ferro, podem ser utilizados esses resíduos na substituição dos sais ou óxidos comerciais (AYALA-DURÁN; HAMMER; NOGUEIRA, 2020; OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

Esses resíduos já demonstraram eficiência na degradação do corante azul de metileno (AUGUSTO *et al.*, 2018; SOUZA *et al.*, 2019), rodamina B (AUGUSTO *et al.*, 2018), e azo laranja ácido 7 (ZHENG *et al.*, 2016), e de fármacos como

paracetamol (AUGUSTO; MAC LEOD, 2019; SOUZA *et al.*, 2019), sendo usados como catalisadores para degradação da fluoxetina neste estudo.

Neste estudo, os resíduos de mineração estão sendo avaliados para degradação da fluoxetina juntamente com o resíduo de PET (politereftalato de etileno), proveniente de garrafas, embalagens e demais produtos fabricados com PET, que também causam grande prejuízo ambiental e tem sido descartados indevidamente. E apesar grande versatilidade e do baixo custo de produção, possui difícil degradação na natureza, exigindo longos períodos de tempo (mínimo de 50 anos) para sua decomposição (ISLAM *et al.*, 2019; PASCHOALIN FILHO; STOROPOLI; DIAS, 2016). Em algumas aplicações, pode ser utilizado como suporte em catalisadores à base de resíduos de mineração (AUGUSTO *et al.*, 2018), pois sua adição ao ferro pode aumentar a área superficial e favorecer o uso desse catalisador.

2 REVISÃO DE LITERATURA / REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Rejeitos de mineração

O desenvolvimento socioeconômico de uma região, se deve, dentre outros fatores, à atividade minerária, que possui altos poderes político e econômico, sendo a base da cadeia produtiva, formada desde a retirada e transformação mineral até o produto final industrializado. Com o aumento de demanda a partir do crescimento das civilizações, o processo de mineração está atrelado ao desenvolvimento econômico das nações (PONTES; FARIAS; LIMA, 2013).

O Brasil possui uma extensão continental e diversidade geológica favorável à presença de jazidas minerais, alcançando posição de destaque tanto em reservas quanto em produção mineral no cenário mundial, sendo que no período entre 2014 e 2015, a média anual de produção foi de 33 bilhões de dólares. Dos investimentos programados para o período entre 2014 e 2018, 22,4 bilhões de dólares eram destinados apenas para o estado de Minas Gerais, ou seja, 41,8%, seguido do estado do Pará, com 21,93% (IBRAM, 2016).

A produção de minerais em escala industrial é bastante diversificada, com mais de 90 substâncias, algumas são apresentadas na Tabela 1, sendo que o Brasil ocupa a terceira posição em produção de minério de ferro no mundo. Na Figura 1 é apresentada a evolução da produção de minério de ferro nos dois principais estados produtores, Minas Gerais (MG) e Pará (PA), com relação ao total produzido no país (IBRAM, 2016).

Com a instalação de uma mineradora para extração de rochas calcárias em São José, bairro de Itaboraí-RJ, foram gerados empregos, infraestrutura, comércio ativo e diversos entretenimentos. Vários fósseis foram encontrados durante o período de extração e, ao término da exploração da mineradora, o local entrou em decadência socioeconômica (SANTOS; CARVALHO, 2012).

Apesar dos impactos positivos, as atividades de mineração também causam muitos impactos negativos, agravados pela competição ao uso e ocupação do solo (PONTES; FARIAS; LIMA, 2013).

Tabela 1 - Volume dos principais bens minerais brasileiros

Bens minerais	Volume (em toneladas)
Agregados da construção civil	673 000 000
Minério de ferro	400 000 000
Alumínio - Bauxita	32 000 000
- Alumínio primário	962 000
Fosfato	6 800 000
Potássio concentrado	460 000
Zinco concentrado	250 000
Cobre	219 000
Ouro	80

Fonte: Adaptado de IBRAM (2016).

Figura 1 - Comparação entre a produção nacional de minério de ferro e dos dois principais estados de produção: Minas Gerais e Pará



Fonte: IBRAM (2016, p. 48).

Espósito (2000) e Araujo (2006) definem que os rejeitos são resíduos resultantes dos processos químicos e físicos de beneficiamento para a extração de minérios, através da remoção de impurezas e melhora da qualidade dos minérios de interesse econômico.

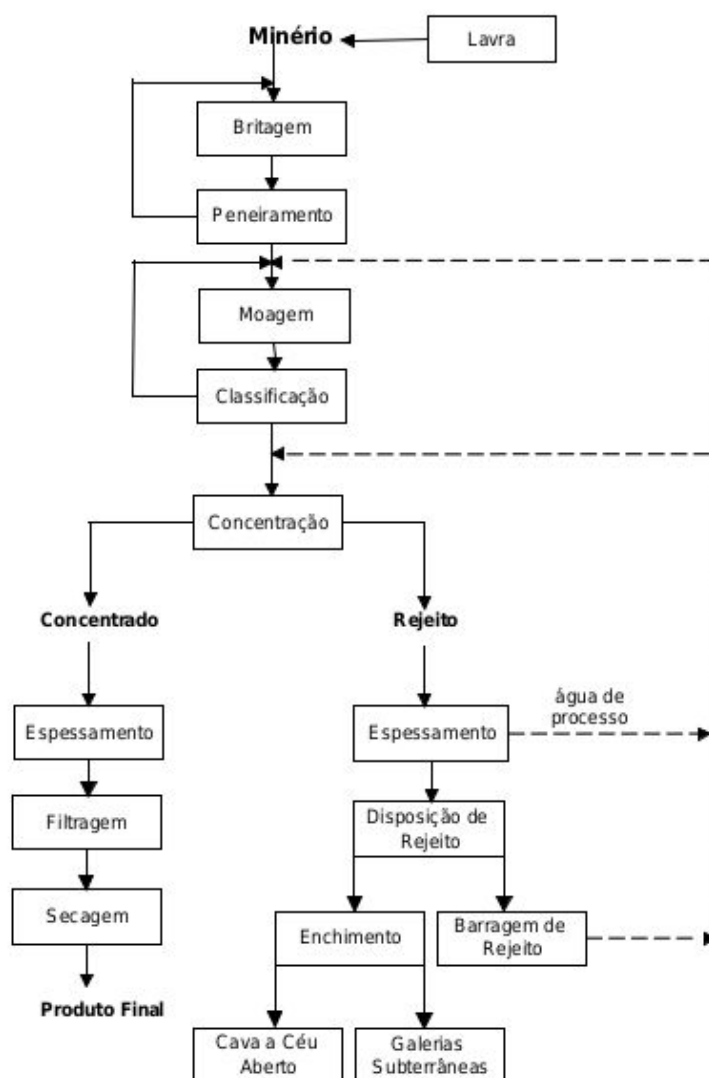
Araujo (2006) mostra que os rejeitos são formados por uma mistura sólido-líquido, com concentração entre 30% e 50% em massa de sólidos em geral, dependendo do minério bruto (também chamado de alimentação) e do tipo de processo de beneficiamento. Os materiais podem variar entre arenosos de baixa plasticidade (rejeitos granulares) e solos de baixa granulometria, difícil sedimentação

e alta plasticidade (lamas), sendo que as partículas sólidas são de granulometria de argilas finas e siltes.

Especificamente em relação ao beneficiamento para obtenção de minério de ferro, Araujo (2006) apresenta as etapas de peneiramento, britagem, moagem, deslamagem e flotação em colunas, para obtenção do ferro concentrado e com mais alto grau de pureza, sem demais minérios e baixa concentração de sílica.

Um fluxograma típico de tratamento de minérios é apresentado na Figura 2. O minério é extraído através de operações de lavra na mina. O minério já lavrado (produto da mina) é conhecido com "*run-of-mine*", ou seja, é a alimentação do processo de beneficiamento (LUZ; LINS, 2004).

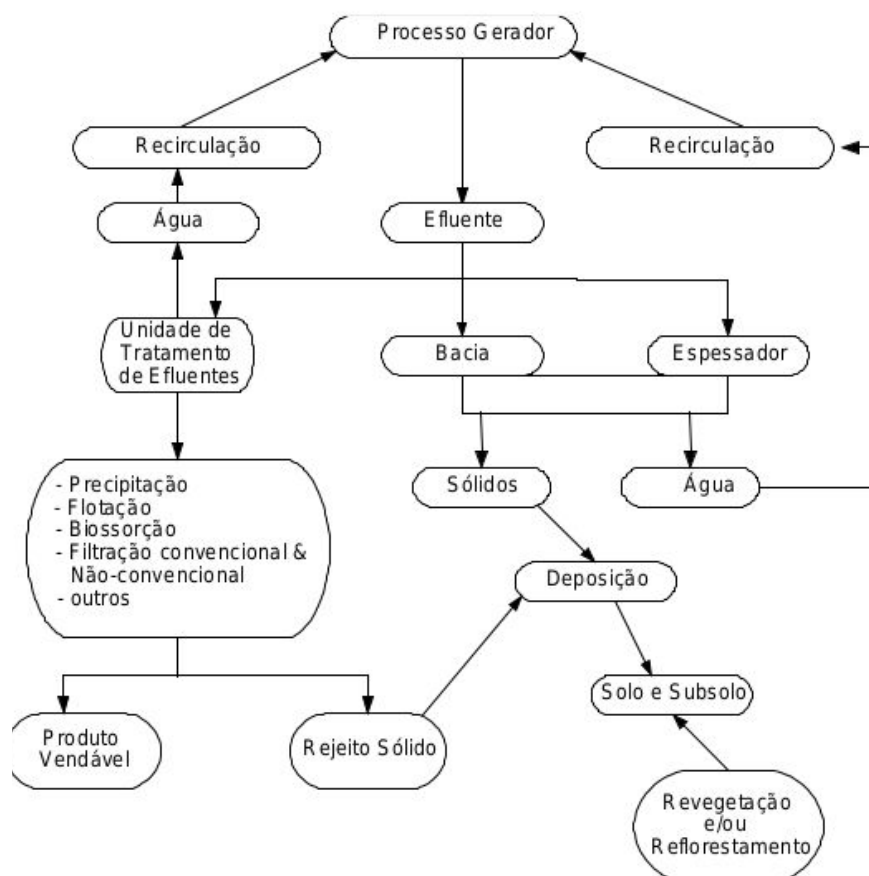
Figura 2 - Fluxograma de tratamento de minérios



Fonte: LUZ; LINS (2004, p. 5).

Os efluentes (rejeitos) podem ser tratados para reduzir os impactos ambientais e ainda extrair algum elemento de valor agregado, porém, geralmente são depositados na forma de material inerte, sem tratamento, conforme a Figura 3 (RUBIO; TESSELE, 2004).

Figura 3 - Fluxograma de processos do tratamento de efluentes



Fonte: RUBIO; TESSELE (2004, p. 649).

Na maioria dos casos, devido ao tratamento ser geralmente inviável, ineficiente e possuir baixa capacidade de processamento, utiliza-se o descarte sem tratamento em bacias de grande porte, conhecidas como bacia de deposição de resíduos ou lagoas de rejeitos, formadas por uma barragem, sendo esse processo utilizado até hoje. Nessas bacias, os sólidos suspensos são decantados, necessitando grande área superficial e de alto tempo de retenção. Este tempo depende das condições climáticas e da granulometria das partículas, enquanto o escoamento da água pode ser por extravasamento, difusão lateral ou pelo fundo da

bacia, evaporação ou recirculação ao processo (FREITAS *et al.*, 2019; RUBIO; TESSELE, 2004).

Souza Junior, Moreira e Heineck (2018) afirmam que no beneficiamento de minérios são formados milhões de metros cúbicos de rejeitos, volume este que varia conforme o processo de extração que foi utilizado (tipos de operações e tecnologias), além da concentração do mineral estocado e da localização da mina. Porém, se o projeto não for executado de forma segura e adequada, aumenta-se consideravelmente o risco de rompimento dessas barragens, causando prejuízos sociais, financeiros, ambientais e principalmente à vida dos indivíduos.

Em grandes quantidades, estes resíduos podem trazer grandes prejuízos. Ao mesmo tempo, esses resíduos são importantes como recursos secundários, já que possuem óxido de ferro em sua composição, podendo ser utilizados em processos de oxidação para destruição de diversos contaminantes tóxicos, tendo um crescente interesse em usos alternativos como adsorventes e catalisadores (AUGUSTO *et al.*, 2018; RUBIO; TESSELE, 2004; ZHENG *et al.*, 2016).

2.2 Consequências e impactos ambientais da atual disposição dos resíduos de mineração de ferro

As barragens de rejeitos são a forma mais comum de disposição dos rejeitos da mineração, que além de atuarem na contenção dos mesmos, ainda são utilizadas como reservatórios de água para o reuso na mina de extração e/ou no beneficiamento dos minérios. A disposição dos rejeitos dessa forma, se não gerenciada de forma segura, além de ocupar uma grande área de terra e poluírem o ambiente local, pode fluir e romper, deteriorando a vegetação e a fauna, podendo ocasionar colapso e ruptura das barragens, causando acidentes com altos impactos ambientais e sociais, como é apresentado a seguir (IBRAM, 2016; ZHEN *et al.*, 2016).

Segundo o Instituto Brasileiro de Mineração - IBRAM (2016), o Brasil possui 264 barragens de rejeito, das quais 115 são no estado de Minas Gerais (MG), ou seja 43,6%. Das 55 barragens de rejeito de ferro (20,8% do total de barragens de

rejeitos), 49 se localizam no estado de Minas Gerais (89%), três no Mato Grosso do Sul, duas no Pará e uma no Amapá. O município mineiro de Brumadinho possui nove barragens de rejeitos, sendo todas de rejeito de ferro, enquanto Mariana possui cinco barragens de rejeitos, sendo apenas uma de ferro.

2.2.1 Rompimento da barragem em Mariana-MG

Em 2016 ocorreram seis acidentes com barragens, registrando um aumento de 50% em relação ao ano imediatamente anterior. Destacando o acidente ocorrido no município de Mariana-MG, com 19 vítimas fatais, sérios danos ambientais, sociais e econômicos na bacia do Rio Doce. O lançamento de cerca de 42 milhões de metros cúbicos de lama e resíduos da extração de minério de ferro da região afetou 38 municípios nos estados de Minas Gerais e Espírito Santo. No Brasil, 839 barragens estão cadastradas como contenção de rejeitos de mineração, sendo que 365 (43,5%) estão localizadas no estado de Minas Gerais (ANA, 2017).

As minas presentes na região da bacia do Rio Doce possuem alto grau de mecanização e equipamentos pesados, ou seja, são empreendimentos de grandes empresas, como a Vale e a Samarco, principais produtoras de minério de ferro do país (ANA, 2016).

Próximo ao Rio do Carmo, nos municípios mineiros de Ouro Preto e Mariana, estão localizadas as minas de Alegria, que possuem aproximadamente 4 bilhões de toneladas de reservas minerais de ferro. Os rejeitos do beneficiamento são armazenados em três barragens na mina em Mariana: Santarém, Fundão e Germano, pertencentes à Samarco Mineração S.A. (ANA, 2016).

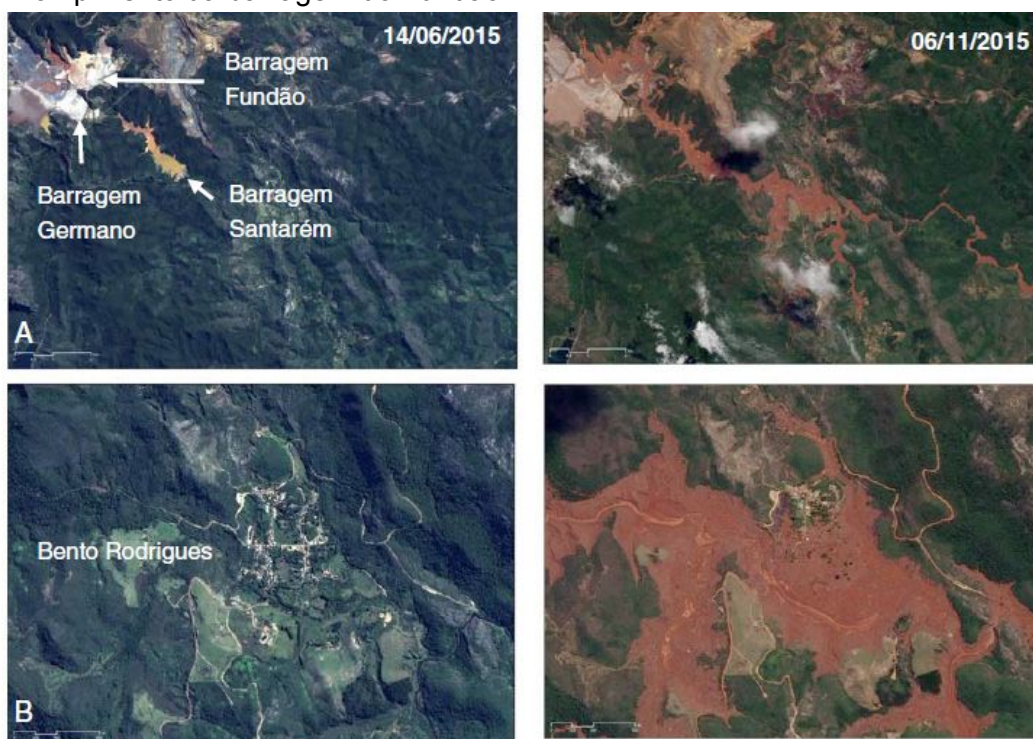
Segundo o Art. 2º da Resolução nº 144, de 10 de julho de 2012, do Conselho Nacional de Recursos Hídricos, considera-se:

Acidente - comprometimento da integridade estrutural com liberação incontrolável do conteúdo de um reservatório ocasionado pelo colapso parcial ou total da barragem ou estrutura anexa;
Incidente - qualquer ocorrência que afete o comportamento da barragem ou estrutura anexa que, se não for controlada, pode causar um acidente (CNRH, 2012, p. 1).

A barragem de rejeitos do Fundão da mineração Samarco, localizada em Mariana-MG, era destinada ao recebimento e armazenamento do rejeito obtido pelo beneficiamento do minério de ferro, e foi classificada como Classe III (maior nível), de acordo com o Instituto Mineiro de Gestão das Águas - IGAM (2018), como de alto potencial de dano ambiental. Os rejeitos eram formados praticamente por óxido de ferro (baixa concentração) e sílica (alta concentração), segundo análises realizadas em 2014 (ANA, 2016).

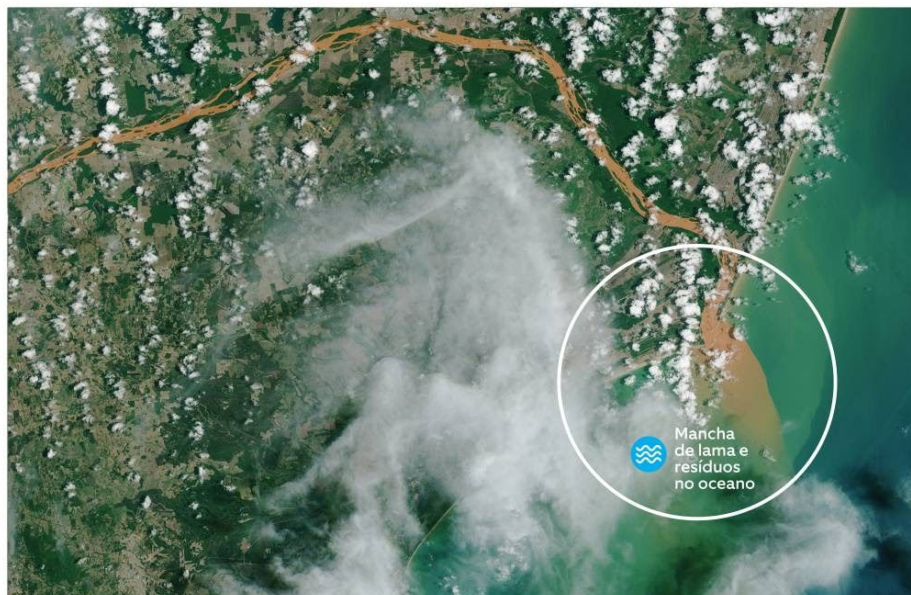
Foi nesta barragem que ocorreu o acidente em 05 de novembro de 2015, devido à liquefação dos efluentes, transbordando a barragem de Santarém, devastando o povoado mais próximo, o de Bento Rodrigues (Figura 4), à cerca de 3 quilômetros de distância da barragem rompida, deixando mais de 300 famílias desalojadas, além da degradação da qualidade ambiental do trecho do Rio Doce até a foz no oceano Atlântico (Figura 5), com prejuízos ao consumo humano, com consequências no setor industrial, agricultura, pecuária e meio ambiente, além de um significativo prejuízo econômico (ANA, 2017).

Figura 4 - Imagens aéreas da região do acidente em Mariana-MG (A), com destaque para o povoado de Bento Rodrigues (B), antes (à esquerda) e depois (à direita) do rompimento da barragem do Fundão



Fonte: ANA (2016, p. 24).

Figura 5 - Lama que atingiu o oceano Atlântico no Espírito Santo, após quase 700 km de percurso hídrico desde a barragem do Fundão, em Mariana-MG, rompida em 2015



Fonte: MENEGHETTI (2018, p. 1).

IBAMA (2015) apresenta alguns impactos agudos regionais pelo mar de lama, como os danos diretos aos ecossistemas (incluindo a fauna e a flora local), além dos prejuízos sociais e econômicos, que atingiram a bacia hidrográfica do rio Doce. Os impactos apresentados são as áreas de preservação permanente, a ictiofauna (conjunto de espécies de peixes da região) do rio Doce, a fauna, a situação socioeconômica local e a qualidade das águas. O resíduo, classificado como não perigoso e não inerte para manganês e ferro, atingiu o rio Gualaxo do Norte, e depois o rio do Carmo, até chegar no rio Doce, e por último, atingiu o oceano no dia 21 do mesmo mês, num total de 663,2 quilômetros de extensão de corpo hídrico diretamente afetado.

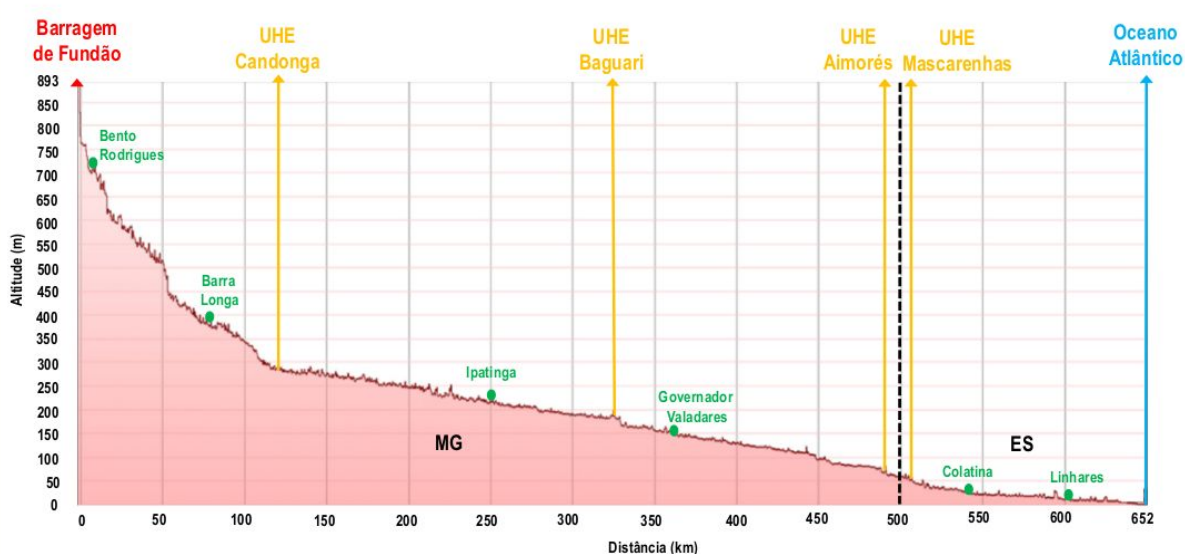
Alguns dos prejuízos apresentados foram (IBAMA, 2015):

- 19 mortes humanas e muitas mortes da fauna terrestre;
- população desabrigada e localidades devastadas;
- destruição de bens públicos e privados, das áreas agrícolas e de preservação permanente, e de vegetação nativa da Mata Atlântica;
- interrupção do abastecimento de água e da geração de energia elétrica pelas hidrelétricas Candonga, Baguari, Aimorés e Mascarenhas;

- interrupção do turismo e da pesca;
- mortandade de peixes e biodiversidade aquática;
- assoreamento de cursos d'água e alteração da qualidade das águas.

A Figura 6 apresenta os impactos ao longo do trecho por onde o mar de lama passou, entre os quatro reservatórios das hidrelétricas de Candonga, Baguari, Aimorés e Mascarenhas. Grande parte da lama e detritos (incorporados durante o trajeto do mar de lama) acumulou-se na barragem da hidrelétrica de Candonga (ANA, 2016).

Figura 6 - Perfil longitudinal do curso d'água afetado pelo acidente



Fonte: ANA (2016, p. 25).

Costa (2016) aponta que 9,1 milhões de metros cúbicos de rejeitos e lama atingiram a hidrelétrica de Candonga, a cerca de 120 quilômetros de distância de Mariana-MG, provocando um assoreamento quase completo do volume morto do reservatório, ficando muito próximo dos dutos de captação de água.

Pela classificação adotada pela Defesa Civil, o rompimento da barragem em Mariana foi considerado Desastre de Nível IV (ANA, 2016). Esta classificação é usada para desastres de muito grande porte ou intensidade, com danos e prejuízos muito consideráveis, não sendo superáveis e nem suportáveis pelas comunidades que foram afetadas, necessitando de ajuda externa ao município afetado (CASTRO, 1999).

2.2.2 Rompimento da barragem em Brumadinho-MG

Após 3 anos do acidente com a barragem do Fundão, em Mariana-MG, a barragem de rejeitos B1 no complexo de mina do Córrego do Feijão, em Brumadinho-MG, da mineradora Vale S.A., rompeu-se no dia 25 de janeiro de 2019, se tornando o maior desastre nacional, ocasionando mais de 300 vítimas fatais. Cerca de 11,7 milhões de metros cúbicos de uma massa espessa de rejeitos foi despejada sobre o meio ambiente, na microbacia do Ribeirão Ferro-Carvão, ao longo de 8,5 km até o rio Paraopeba, percorrendo mais de 300 km no leito deste rio, em direção ao rio São Francisco, afetando, inclusive, alguns indígenas (ALMEIDA; JACKSON FILHO; VILELA, 2019; CIONEK *et al.*, 2019; FREITAS *et al.*, 2019; IGAM, 2018; PORSANI; JESUS; STANGARI, 2019).

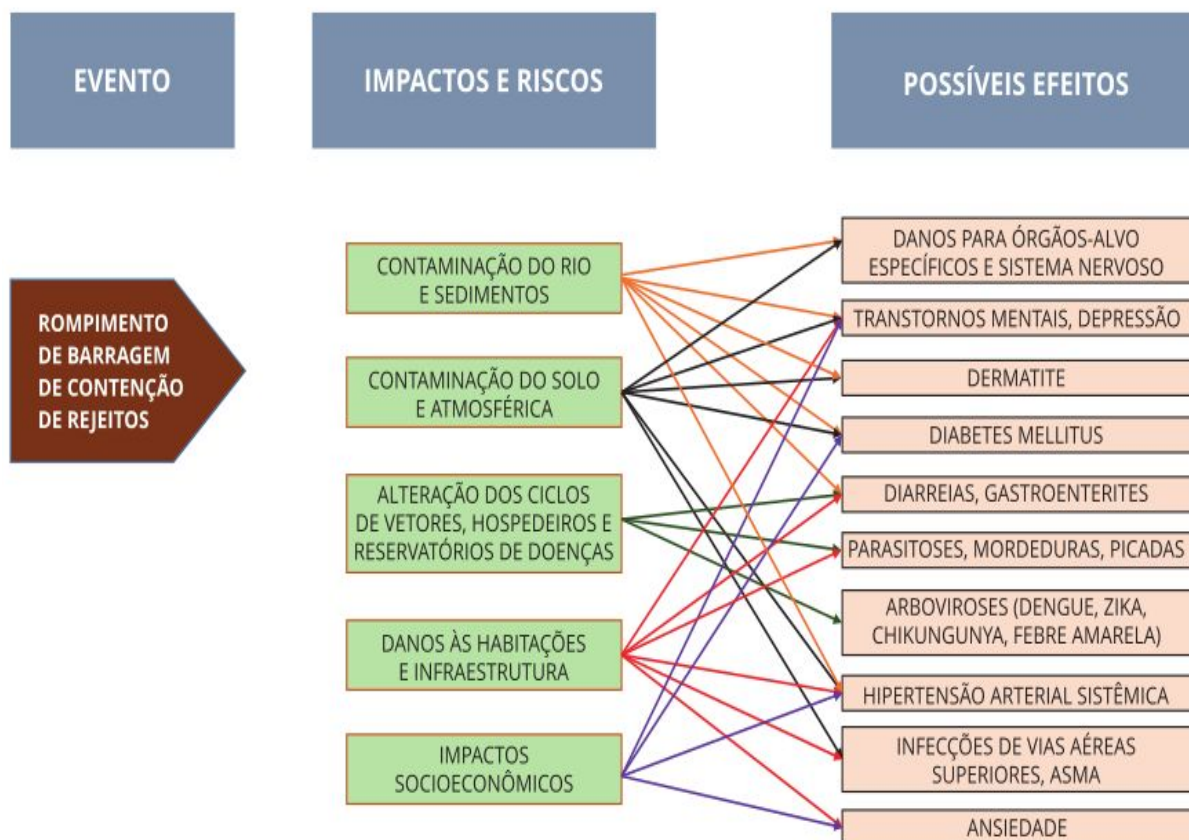
Em 2018, o complexo da mina Córrego do Feijão produziu cerca de 8,5 milhões de toneladas de minério de ferro, equivalente a 2% da produção de ferro da mineradora Vale. A barragem I era classificada na categoria de baixo risco de colapso e alto potencial de dano, ou seja, de grande impacto econômico, social e ambiental, incluindo alto potencial para perdas humanas (PORSANI; JESUS; STANGARI, 2019).

O material que chegou nos corpos d'água continha, além do rejeito armazenado na barragem B1, materiais que foram carregados com o mar de lama (IGAM, 2018). O conjunto de riscos e impactos ambientais em desastres como esses, além de seus possíveis efeitos relacionados sobre a saúde da população atingida, são mostrados na Figura 7.

Segundo Fiscor (2019), o impacto ambiental foi menor do que em Mariana, mas afetou o refeitório onde muitos trabalhadores da mina almoçavam. As câmeras de vídeo filmaram o momento do rompimento, e em questão de segundos, o tsunami de lama atingiu o centro administrativo da Vale S.A.

Tragédias como essas podem levar uma mineradora à falência. A Vale estava na quarta posição de maior mineradora antes deste acidente. As receitas de minério de ferro no Brasil giram em torno de 2,3 bilhões de dólares anuais. Mas os custos dessas vidas e os danos ambientais causados se tornaram maiores após este segundo grande acidente, ocorrido em tão pouco tempo (FISCOR, 2019).

Figura 7 - Possíveis efeitos sobre os riscos e impactos relacionados ao desastre



Fonte: FREITAS *et al.* (2019, p. 3).

As receitas dos municípios de Mariana e Brumadinho dependem 80% e 60%, respectivamente, do setor de mineração. Porém, qualquer plano de emergência não seria efetivo para um refeitório com capacidade aproximada de 200 pessoas, construído tão próximo da barragem (cerca de apenas um quilômetro, ou seja, apenas um minuto de distância da chegada da lama), motivo pelo qual muitas vidas foram ceifadas (FREITAS *et al.*, 2019).

2.3 Politereftalato de etileno (PET)

Com o desenvolvimento de polímeros sintéticos, com alta durabilidade, leveza e baixo custo, foram produzidas cerca de 335 milhões de toneladas de polímeros em 2016 no mundo (ISLAM *et al.*, 2019). O tereftalato de polietileno (PET), o polietileno (PE), o polipropileno (PP) e o nylon (NYL) são os polímeros mais comuns encontrados nos resíduos sólidos presentes nos habitats costeiros e marinhos,

podendo ser ingeridos pela fauna marinha, causando diversos prejuízos à saúde desses animais, e até mesmo a morte (MECOZZI; NISINI, 2019).

O PET é um polímero termoplástico, de grande importância comercial e até industrial, usado em diversas aplicações devido ao seu baixo custo de produção e grande versatilidade, como em matérias-primas para diferentes tipos de produtos, na produção de plásticos, fibras e filmes, além do amplo uso em embalagens, sendo também responsável por uma grande massa dos resíduos sólidos urbanos gerados diariamente (ISLAM *et al.*, 2019; PASCHOALIN FILHO; STOROPOLI; DIAS, 2016; REZENDE *et al.*, 2019).

Dentre os diferentes tipos de polímeros utilizados, o PET tem um lugar de destaque com suas propriedades atraentes, como estabilidade térmica ou maleabilidade, apresentando uma produção anual mundial superior a 50 milhões de toneladas. Mas a alta estabilidade e lenta degradação do PET o tornam ainda mais problemático no meio ambiente (SCÉ *et al.*, 2019).

O PET pode ser produzido a partir de duas reações iniciais: por esterificação, na qual o ácido tereftálico (TPA) reage com etileno glicol (EG) e também pela reação de transesterificação, por reação de tereftalato de dimetila (DTM) (REZENDE *et al.*, 2019). Algumas características do PET são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades do termoplástico PET

Propriedades / Características	Siglas	Valores
Densidade		1,39 g.cm ⁻³
Índice de fluidez		33 g.10cm ⁻³
Grau de cristalinidade	X _c	32%
Temperatura de transição vítrea	T _g	81 °C
Temperatura de cristalização de aquecimento	T _{ch}	137 °C
Temperatura de cristalização	T _c	200 °C
Temperatura de fusão	T _m	246 - 247 °C
Temperatura inicial de degradação	T _{onset}	374 - 375 °C
Temperatura de degradação máxima	T _{máx}	434 - 436 °C
Temperatura final de degradação	T _{end}	465 - 468 °C

Fonte: Adaptado de MENDES; PEREIRA (2011); PEREIRA *et al.* (2017).

No Brasil, o mercado do PET começou em 1988, trazendo muitos benefícios para os consumidores, mas também trouxe alguns problemas ambientais, como a

reciclagem adequada de apenas 53,5% do PET em 2007, ou seja, aproximadamente 175.000 toneladas do polímero não foram recicladas (PASCHOALIN FILHO; STOROPOLI; DIAS, 2016).

Paschoalin Filho, Storopoli e Dias (2016) estimam que o uso de 50 g de pó de PET retira de circulação aproximadamente uma garrafa de 2 L de capacidade, ou seja, encontrar diversos usos para resíduos de PET é de extrema necessidade, principalmente quando não é mais possível realizar a reciclagem.

O PET tem sido utilizado com o intuito de formação de compósitos ou como suporte em catalisadores. Há estudos com compósitos de PET e nanopartículas de ferrita, e estas contribuíram na cristalização do PET, devido à nucleação heterogênea (PEREIRA *et al.*, 2017). Outros estudos utilizaram PET com resíduos de mineração para formação de compósitos e degradação de compostos orgânicos (AUGUSTO *et al.*, 2018; SOUSA *et al.*, 2019).

2.4 Contaminação aquática por compostos orgânicos

Com o crescimento populacional e o aumento de prescrições, alguns fármacos, de difícil degradação, começaram a ser detectados nas águas, oriundos do tratamento inadequado dos efluentes, lixiviados de aterros sanitários e vazamentos do sistema de esgoto, podendo causar efeitos indesejáveis ao meio ambiente e a quem ingere esta água contaminada, pois são especialmente criados para tratar sistemas biológicos específicos (BISOGNIN; WOLFF; CARISSIMI, 2018; KELLNER, 2017; WEINBERGER; KLAPER, 2014;).

Estes fármacos, conhecidos como micropoluentes emergentes, têm origem no descarte inadequado pela indústria e pelos consumidores e, também, na excreção pelo próprio organismo (comprovou-se que a capacidade de absorção de alguns ativos farmacêuticos no organismo pode ser menor que 25%). Apesar das baixas concentrações encontradas (da ordem de até ng.L^{-1}), possuem potencial de causar efeitos adversos ambientais ou nos seres humanos (BISOGNIN; WOLFF; CARISSIMI, 2018; GODOY *et al.*, 2018; MOREIRA; CAMPOS; FRESCHI, 2018; RODARTE-MORALES *et al.*, 2011; WEINBERGER; KLAPER, 2014).

Fármacos inibidores seletivos de recaptação da serotonina (ISRS's) atuam no sistema nervoso central, um exemplo é a fluoxetina, antidepressivo com baixos efeitos colaterais e alta eficiência, porém, quando encontrada nas águas, mesmo em baixas concentrações, exercem efeitos nocivos. Há estudos que detectaram aumento nos níveis de toxicidade para os organismos aquáticos, afetando a reprodução e o desenvolvimento de vertebrados e invertebrados (CIZMAS *et al.*, 2015; KELLNER, 2017; MOREIRA *et al.*, 2019; WEINBERGER; KLAPER, 2014; YE *et al.*, 2020a).

Tendo em vista estes problemas, é necessário desenvolver meios e métodos para diminuir esse dano, sendo que os processos físicos-químicos convencionais (coagulação-floculação e flotação) são ineficientes para a degradação destes fármacos, além do monitoramento para detectar possíveis falhas ou mudanças para adequação do processo (MACKUL'AK *et al.*, 2019; MOREIRA; CAMPOS; FRESCHI, 2018; RODARTE-MORALES *et al.*, 2011).

Estudos científicos investigam e desenvolvem tecnologias no intuito de detectar, concentrar e eliminar estes poluentes das águas residuárias e superficiais utilizando degradação (AGHAEINEJAD-MEYBODIA *et al.*, 2019; BISOGNIN; WOLFF; CARISSIMI, 2018; MOREIRA; CAMPOS; FRESCHI, 2018; RODARTE-MORALES *et al.*, 2011, WEINBERGER; KLAPER, 2014;).

Pode-se utilizar como complementação aos sistemas de estações de tratamento de efluentes os processos oxidativos avançados (POA's), que consiste em utilizar peróxido de hidrogênio (H_2O_2) através da formação de radicais livres, em especial o radical hidroxila $OH\cdot$, que são altamente reativos, com baixa seletividade e eficazes na oxidação destes micropoluentes, reduzindo e até eliminando-os. Como em algumas estações de tratamento já utilizam o H_2O_2 em substituição ao desinfetante à base de cloro, a implantação do POA foi facilitada (AGHAEINEJAD-MEYBODIA *et al.*, 2019; BISOGNIN; WOLFF; CARISSIMI, 2018; MOREIRA; CAMPOS; FRESCHI, 2018; RODARTE-MORALES *et al.*, 2011).

O desenvolvimento de POA's, plantas de nitrificação-desnitrificação, filtração por membrana e adsorção por carvão ativado têm sido utilizados para minimização destes micropoluentes. O uso de ozônio pode oxidar ingredientes ativos farmacêuticos, mas a ozonização ainda não é viável economicamente. A filtração

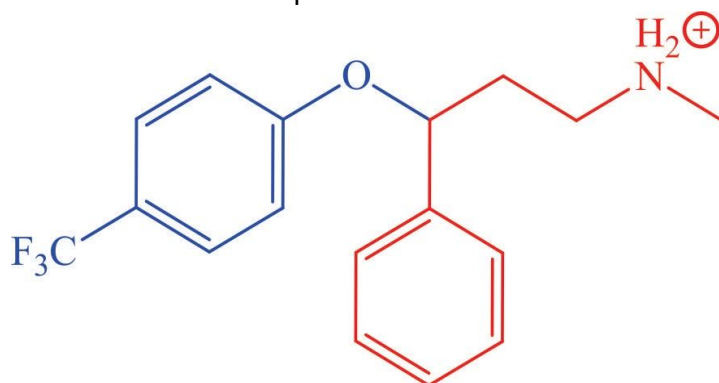
por membrana e a adsorção por carvão ativado possuem alta eficiência de remoção de fármacos, porém é muito seletiva, limitando-se a alguns compostos (MOREIRA; CAMPOS; FRESCHI, 2018; RODARTE-MORALES *et al.*, 2011).

2.5 Fluoxetina

Uma doença mental antiga e que atualmente aumentou o número de casos é a depressão. Como tratamento, utiliza-se a classe terapêutica de drogas psiquiátricas, sendo que as principais e mais consumidas mundialmente são: antipirina, 4-aminoantipirina, carbamazepina, citalopram, clonazepam, diazepam, duloxetina, fluoxetina, mirtazapina, paroxetina, sertralina e venlafaxina (BISOGNIN; WOLFF; CARISSIMI, 2018).

A fluoxetina (FLX - Figura 8), conhecida pelo nome comercial Prozac®, é um inibidor seletivo de recaptção de serotonina (ISRS), está entre as cinco principais drogas psiquiátricas prescritas no tratamento de vários distúrbios mentais, transtorno obsessivo-compulsivo (TOC), bulimia, síndrome do pânico e transtorno disfórico pré-menstrual. É um dos micropoluentes que vem sendo detectados nos efluentes, com fluxo de entrada contínuo (SALAZAR *et al.*, 2017; SZABÓ *et al.*, 2018; WEINBERGER; KLAPER, 2014; YE *et al.*, 2020a).

Figura 8 - Estrutura do antidepressivo fluoxetina



Fonte: Adaptado de SZABÓ *et al.* (2018, p. 490).

Devido à forte eletronegatividade e pequeno raio atômico do átomo de flúor, os grupos fluoroalquil conferem uma variedade de características na incorporação

nas moléculas. O grupo trifluorometil é um dos fluoroalquis mais utilizados, na melhora das propriedades moleculares, dentre elas a estabilidade metabólica, a permeabilidade e a capacidade lipofílica, fazendo com que moléculas orgânicas contendo trifluorometil sejam amplamente utilizadas em agrotóxicos e produtos farmacêuticos, como é o caso da fluoxetina (LI *et al.*, 2018).

A fluoxetina está disponível como uma mistura racêmica, sendo que seus enantiômeros têm atividade ligeiramente diferente. Após o metabolismo, cerca de 60% da fluoxetina administrada por via oral é descartada na urina, dos quais 2,5% representam a molécula inalterada, e 10% pertencem ao metabólito ativo desmetil (norfluoxetina), sendo comumente encontrado nas águas superficiais, juntamente com a fármaco original (AGHAEINEJAD-MEYBODIA *et al.*, 2019; SZABÓ *et al.*, 2018).

Conforme sua estabilidade molecular, sendo de difícil hidrólise, fotólise e biodegradação, a fluoxetina é a substância mais tóxica e aguda dentre os ISRS's, que mesmo em baixas concentrações ($1 \mu\text{g.L}^{-1}$) (mesma concentração encontrada no ambiente), se acumula nos tecidos de peixes, alterando parâmetros fisiológicos, como reprodução, comportamento, alimentação, crescimento e estresse (AGHAEINEJAD-MEYBODIA *et al.*, 2019; CIZMAS *et al.*, 2015; RODARTE-MORALES *et al.*, 2011; SALAZAR *et al.*, 2017; SZABÓ *et al.*, 2018; WEINBERGER; KLAPER, 2014; YE *et al.*, 2020b).

A fluoxetina fica retida no lodo dos efluentes devido à sua alta afinidade lipídica, e durante a cloração feita no tratamento, pode se transformar no derivado de cloroamina reativa. Sua degradação é influenciada por fatores como pH, concentração e matriz de águas residuárias (AGHAEINEJAD-MEYBODIA *et al.*, 2019; SZABÓ *et al.*, 2018).

Rodarte-Morales e colaboradores (2011) testaram três diferentes fungos altamente ativos para a degradação de alguns fármacos, mostrando eficiência na degradação da maioria dos compostos. Porém, para a degradação do antidepressivo fluoxetina não foi significativo, pois nenhum dos fungos utilizados obteve uma taxa de degradação desejada, com resultados entre 23 e 46% de degradação apenas.

Nas técnicas avançadas de oxidação para degradação de fluoxetina, o uso de um sistema de radicais livres com base em processos mediados por radicais peroxila iniciados por OH, mostra que dentre os caminhos de reação mais prováveis, estão a hidroxilação aromática e a perda de fluoreto (desalogenação) (SZABÓ *et al.*, 2018).

Além da fluoxetina, outros contaminantes emergentes têm sido estudados em processos de remoção, entre eles: paracetamol (AUGUSTO *et al.*, 2018; MOREIRA; CAMPOS; FRESCHI, 2018; SOUSA *et al.*, 2019), antidiabético metformina (GODOY *et al.*, 2018); pesticidas, como a atrazina (MOREIRA *et al.*, 2017); corantes como laranja ácido 7 (ZHENG *et al.*, 2016), rodamina B e azul de metileno (AUGUSTO *et al.*, 2018).

2.6 Processos Oxidativos Avançados (POA's)

Os processos oxidativos avançados (POA's) envolvem a geração de espécies oxidantes, como os radicais hidroxila (OH•), podendo serem amplamente utilizados paralelamente em estações de tratamento de efluentes, pois o uso de oxidantes fortes pode degradar poluentes orgânicos recalcitrantes, como fármacos, pesticidas e corantes, em produtos menos tóxicos (DENG; ZHAO, 2015; RAMMOHAN; NADAGOUDA, 2013; YE *et al.*, 2020b).

Os POA's são realizados em duas etapas principais: a primeira consiste na formação de radicais hidroxila na água, e a segunda é a reação entre esses radicais livres e os poluentes orgânicos. Os OH• geralmente são muito instáveis, ou seja, são fortemente reativos e possuem pouco tempo de vida por conta do não pareamento de um dos seus elétrons. Os radicais hidroxilas são oxidantes altamente poderosos, e por isso, conseguem agir em compostos orgânicos não seletivamente, podendo transformar esses poluentes em produtos finais de menor toxicidade, chegando até à mineralização deles (CESARO; BELGIORNO, 2016; ZHENG *et al.*, 2016).

A tecnologia dos POA's tem alta eficiência no tratamento físico-químico de efluentes, possuindo viabilidade termodinâmica e capacidade de produção de radicais livres, como é o caso do radical hidroxila (OH•), que é o agente oxidante

mais reativo no tratamento das águas residuárias, com potencial de oxidação que varia entre 2,8 V (pH = 0) e 1,95 V (pH = 14). Como os $\text{OH}\cdot$ não são muito seletivos, a reação ocorre rapidamente com diversos grupos de produtos químicos orgânicos com taxas que alcançam uma ordem de $10^{10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, causando diversas mudanças significativas na estrutura química dos contaminantes orgânicos, como a sua simplificação (CESARO; BELGIORNO, 2016; DENG; ZHAO, 2015; RAMMOHAN; NADAGOUDA, 2013).

A reação com os $\text{OH}\cdot$ pode ser por adição de radical, abstração de hidrogênio, transferência de elétrons ou por combinação de radicais. As reações com compostos orgânicos produzem radicais no carbono central ($\text{R}\cdot$ ou $\text{R}\cdot\text{-OH}$). Na presença de O_2 , esses radicais do carbono central podem se transformar em radicais orgânicos peróxido ($\text{ROO}\cdot$). A reação é ainda mais forte quando há formação de espécies mais reativas, como H_2O_2 e superóxido ($\text{O}_2\cdot^-$), degradando e até mineralizando compostos orgânicos. Com um curto tempo de vida útil, os $\text{OH}\cdot$ são produzidos durante a aplicação, através de métodos como a combinação de agentes oxidantes (como H_2O_2 e O_3), irradiação (luz ultravioleta ou ultrassom) e catalisadores (como sais solúveis contendo Fe^{2+}) (DENG; ZHAO, 2015; RAMMOHAN; NADAGOUDA, 2013).

Diferente dos processos de precipitação e adsorção química, os POA's apresentam a vantagem de não apenas transferirem poluentes de uma fase para outra, por isso não produzem grandes volumes de lodo tóxico, podendo até mesmo mineralizar completamente alguns compostos orgânicos em dióxido de carbono e outros compostos inorgânicos de menor toxicidade que os poluentes originais (CESARO; BELGIORNO, 2016).

A utilização de POA para a eliminação de micropoluentes e bactérias é intensamente estudada, visto que esses processos mostram alta eficiência na degradação de diversos fármacos quando comparados aos processos tradicionais, dentre eles o que se mostrou mais eficiente são os Fenton ($\text{Fe (II)} / \text{H}_2\text{O}_2$), tipo-Fenton ($\text{Fe (III)} / \text{H}_2\text{O}_2$) e foto-Fenton ($\text{UV} / \text{Fe (III)} / \text{H}_2\text{O}_2$) (CUERVO LUMBAQUE *et al.*, 2019a; MACKUL'AK *et al.*, 2019).

2.6.1 Processo Fenton

Dentre os POA's, o processo Fenton tem várias vantagens, como alta eficiência de degradação, simples operação, baixo custo e com viabilidade ambiental. Descoberto em 1894, o Fenton decompõe o H_2O_2 a formas intermediárias de radicais livres, com maior potencial de redução que o próprio oxidante (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013; ZHENG *et al.*, 2016).

O ferro é o metal mais utilizado para ativar o H_2O_2 e produzir $OH\cdot$ na água pelo processo Fenton. Quando o peróxido de hidrogênio reage com o Fe^{2+} , são geradas espécies reativas fortes, como $OH\cdot$, capazes de degradar contaminantes orgânicos que são quimicamente mais estáveis ou resistentes à mineralização (AGHAEINEJAD-MEYBODIA *et al.*, 2019; DENG; ZHAO, 2015).

Os mecanismos de reação são apresentados nas Equações de 1 a 7 (DENG; ZHAO, 2015).



Primeiro, é gerado $\cdot OH$ por transferência de elétrons, que pode ser eliminado por qualquer uma das duas reações seguintes, sendo importante conhecer a proporção molar ideal de íon ferro e H_2O_2 , que pode ser determinada experimentalmente para otimização do processo. Embora a Equação 2 mostre que o

Fe^{3+} produzido pode ser reduzido para Fe^{2+} , o Fe^{3+} não pode ser um catalisador no sistema Fenton, pois a constante de reação da Equação 2 é muito inferior à Equação 1, com Fe^{2+} , fazendo com que seja formado um lodo de Fe^{3+} na estação de tratamento, que precisa ser descartado separadamente, aumentando os custos operacionais. No sistema tipo-Fenton, o Fe^{2+} é substituído pelo íon férrico (Fe^{3+}), e a série de reações no sistema Fenton é iniciada a partir da Equação 2, diferente do tratamento tradicional de Fenton, a partir da Equação 1 (DENG; ZHAO, 2015).

O processo clássico utiliza uma solução homogênea de íons de ferro a partir de um sal solúvel de ferro II, mas a geração dos $\text{OH}\cdot$ é mais eficaz em baixo pH (<4), pois a elevação do pH pode ocasionar a precipitação do ferro, diminuindo a eficiência de remoção. Porém, a acidificação do meio forma precipitado de hidróxido de ferro III após etapa de neutralização, encarecendo o processo de remoção dos íons de ferro, dificultando a reutilização do catalisador e a sua aplicação em sistemas de tratamento de efluente (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013; YE *et al.*, 2020b; ZHENG *et al.*, 2016).

Para superar essas desvantagens, uma alternativa pode ser o uso de catalisador de ferro na forma sólida e insolúvel, chamado de processo Fenton heterogêneo, a partir de compostos sólidos contendo ferro, partículas revestidas com ferro ou compostos de ferro suportados. Os catalisadores heterogêneos sólidos conduzem a processos mais limpos, quando comparados aos catalisadores em solução homogênea, já que os catalisadores podem ser facilmente removidos e reutilizados em ciclos posteriores. Esse processo é ainda mais facilitado se o sólido for magnético, porque a remoção pode ser por um campo magnético, gerado por bobinas elétricas ou simplesmente com ímãs permanentes (ROCHA *et al.*, 2017; YE *et al.*, 2020b; ZHENG *et al.*, 2016).

O processo Fenton é uma das tecnologias mais interessantes, devido à simplicidade e baixo custo, no combate à contaminação aquática por poluentes tóxicos orgânicos, recalcitrantes e não biodegradáveis. Diversos estudos substituem o sal solúvel de ferro II por sistemas heterogêneos, com ferro imobilizados em uma matriz sólida, como é o caso dos óxidos de ferro, usados como adsorventes de íons metálicos e de moléculas orgânicas para restauração ambiental (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013; YE *et al.*, 2020a).

A desvantagem cinética do uso de óxidos de ferro é que a maioria se oxida rapidamente na superfície para Fe^{3+} , e a maior eficiência na catálise, como já citado anteriormente, é com o Fe^{2+} , mas a ausência da necessidade de baixar o pH e posterior neutralização com álcalis ainda o torna vantajoso. Magnetita (Fe_3O_4), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) estão sendo utilizados em Fenton heterogêneo, diminuindo custos, não gerando lodo (causado pela neutralização no processo homogêneo), e com reuso dos catalisadores. Há processos ainda que fazem uso de promotores, dopando o óxido de ferro com metais de transição para melhorar a transferência eletrônica, otimizando a atividade catalítica do sistema heterogêneo. Além disso, o uso de suportes tem melhorado a dispersão das espécies de ferro (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

As principais reações de oxidação ocorrem na interface sólido-líquido em processos heterogêneos, pois o ferro permanece sólido, seja como mineral ou como íon adsorvido. Estruturas metal-orgânicas estão sendo testadas como catalisadores heterogêneos de alta porosidade para tratamento de águas residuárias. Essas estruturas possuem sítios ativos com ferro II e III, e foram testadas recentemente em Fenton, da forma bruta ou como compósitos carbonáceos (YE *et al.*, 2020a; ZHENG *et al.*, 2016).

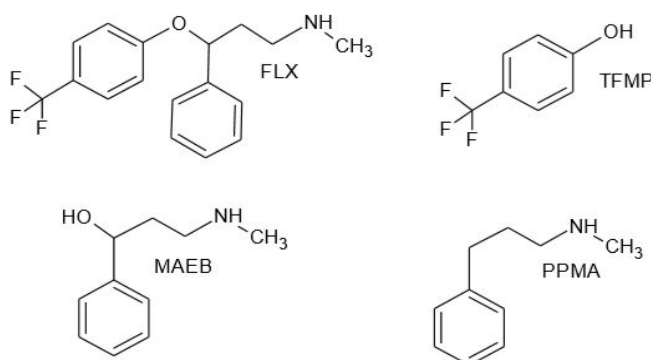
A reação do tipo-Fenton heterogêneo permite o ataque e destruição de diversos poluentes orgânicos em uma ampla faixa de pH, além de menor perda de ferro quando comparado ao Fenton homogêneo. O Fenton heterogêneo também permite que seja usado um simples tratamento térmico ($250\text{ }^\circ\text{C}$ e fluxo de H_2) após a desativação do catalisador (oxidação na superfície), para a redução química dos óxidos de ferro III formar novamente a espécie cataliticamente ativa, ou seja, a magnetita (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013; ZHENG *et al.*, 2016).

Um estudo de Cuervo Lumbaque e colaboradores (2019a) utilizou o sistema tipo foto-Fenton solar com o complexo Fe(III)-EDDS (ácido etilenodiamina-N, N'-dissuccínico, isômero do EDTA) na degradação de fluoxetina, diazepam, dipirona, furosemida, nimesulida, paracetamol, progesterona e propranolol a pH neutro em duas matrizes aquosas diferentes, obtendo degradação efetiva de todos os compostos, e grande sucesso na remoção da maioria dos subprodutos (produtos de degradação) gerados.

Aghaeinejad-Meybodnia e colaboradores (2019) estudaram a degradação da fluoxetina por ozonização catalítica em meio aquoso, usando um reator semi-batelada com coluna de bolhas, perceberam que o tempo de reação é a variável mais importante do processo, sobrepondo as variáveis de concentração de ozônio na entrada no reator, dosagem do catalisador nano- γ -alumina e concentração inicial de fluoxetina, respectivamente.

Moreira (2019) apresentou na Figura 9 a fluoxetina e alguns de seus produtos de degradação por fotodegradação utilizando reatores ultravioleta (UV), que obteve cerca de 99% de degradação em duas horas, e UV com microondas (UV/MW), que obteve a mesma degradação em menos de um minuto.

Figura 9 - Fluoxetina e alguns produtos de degradação propostos por fotodegradação UV e UV/MW



Fonte: MOREIRA (2019, p. 41).

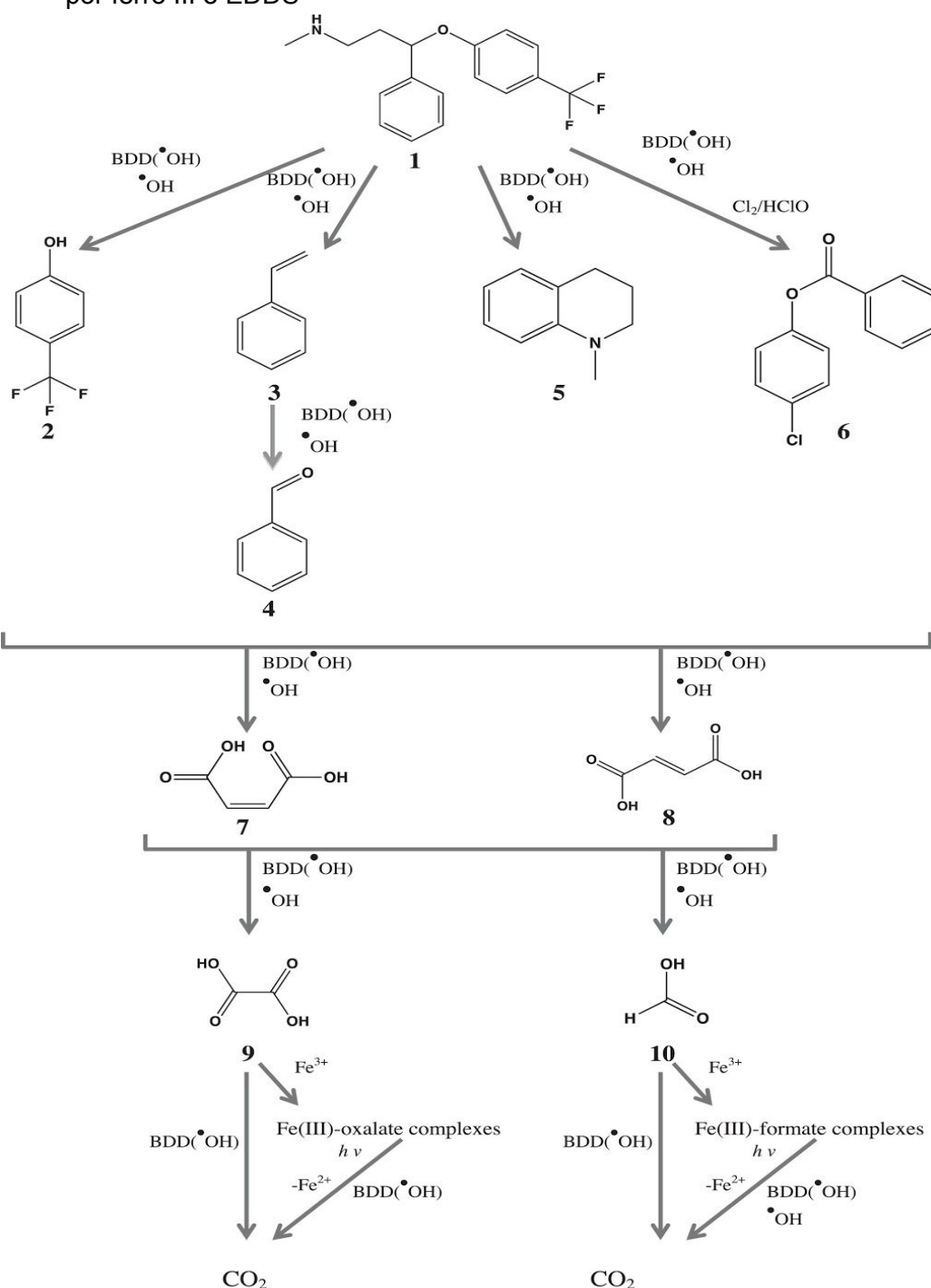
Nota: Estruturas - FLX representa a fluoxetina, TFMP o 4- (trifluorometil) fenol, MAEB o álcool α - [2- (metilamino) etil] benzílico, e PPMA o 3- (fenilpropil) metilamina.

A remoção de fluoxetina por fotoeletro-Fenton (PEF) catalisada por ferro III e utilizando EDDS como agente quelante é proposta por YE *et al.* (2020b), no qual há degradação total do poluente em 60 minutos. A degradação da fluoxetina também foi estudada por oxidação anódica com H_2O_2 gerado eletricamente em meio sulfato a pH 3,0, por eletro-Fenton e por fotoeletro-Fenton, sendo este último o mais eficaz. Os subprodutos foram identificados, além de um derivado cloroaromático proveniente da ação do cloro ativo. Na Figura 10 são apresentados os subprodutos na rota proposta para a mineralização da fluoxetina (SALAZAR *et al.*, 2017).

Tendo em vista que diferentes sistemas oxidativos com alteração de catalisador, oxidante e condições experimentais podem gerar subprodutos distintos

a partir de rotas específicas, torna-se difícil identificá-los na ausência de equipamento acoplado a espectrometria de massas para proposição de mecanismos.

Figura 10 - Proposta da rota de degradação da fluoxetina por fotoeletro-Fenton, catalisada por ferro III e EDDS



Fonte: SALAZAR *et al.* (2017, p. 197).

Nota: Estruturas - ¹Fluoxetina; ²4-trifluorometil-fenol ou TFMP; ³estireno; ⁴benzaldeído; ⁵1-metil-3,4-di-hidro-2H-quinolina; ⁶benzoato de 4-clorofenil; ⁷ácido maleico; ⁸ácido fumárico; ⁹ácido oxálico; ¹⁰ácido fórmico.

2.7 Uso de resíduos de mineração como catalisadores na degradação de contaminantes orgânicos

“O rejeito de hoje pode se tornar o minério de amanhã”, ou seja, um futuro bem mineral, e dessa forma, há uma real necessidade da otimização de geração desses rejeitos, além da identificação de novos usos para esses resíduos, como é o caso de uso no preenchimento de minas de cavas a céu aberto em processos de descomissionamentos, e para finalidades agrícolas (IBRAM, 2016).

Na Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP) estão sendo desenvolvidas pesquisas, em parceria com a iniciativa privada, para o uso de rejeito de mineração de ferro na construção civil, enquanto que na Universidade Federal de Viçosa, uma pesquisa mostrou que rejeitos provenientes da extração de minério de ferro podem ser usados, juntamente com cimento, em pavimentações (IBRAM, 2016).

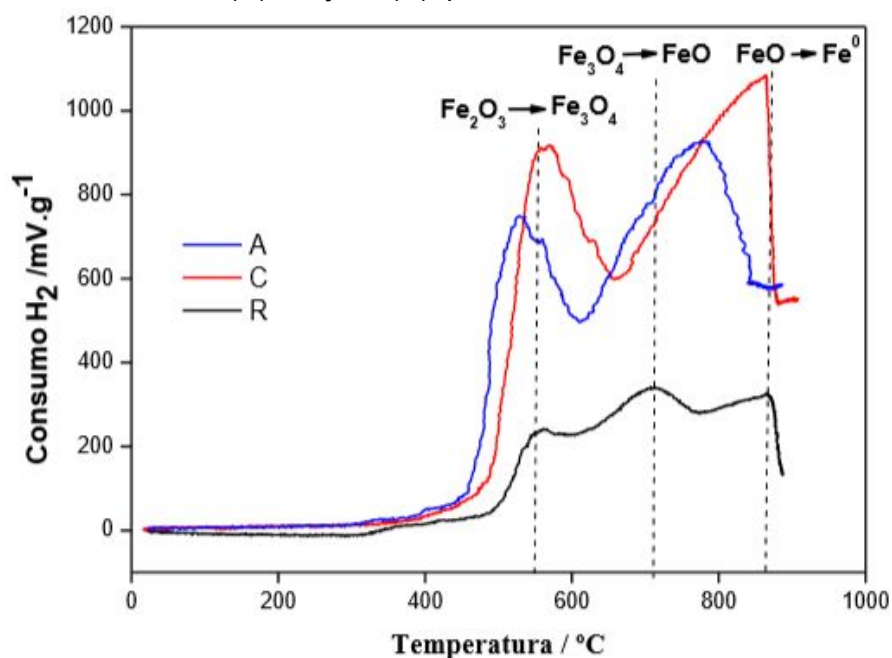
Como vimos anteriormente na Introdução e no tópico de processo Fenton, o uso de materiais magnéticos como catalisadores sólidos apresenta grandes vantagens na separação com a aplicação de um campo magnético. Além disso, o ferro está presente em 35% da massa total da Terra, sendo o elemento químico de maior abundância, que se apresenta na maior parte em combinação com oxigênio, silício ou enxofre. Os principais minerais de ferro são a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), com 70% de ferro, a goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) com 63% e a magnetita (Fe_3O_4) com 72% em massa de ferro (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013; ROCHA *et al.*, 2017).

Augusto e Mac Leod (2019) afirmam que as amostras de resíduo de mineração de ferro da alimentação (amostra “A”), concentrado (amostra “C”) e rejeito (amostra “R”) possuem fases redutíveis, relacionadas às espécies de ferro. Os perfis de redução à temperatura programada (TPR) são definidos pelas regiões de consumo de hidrogênio (H_2), mostrados na Figura 11.

Houve redução da fase hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) em magnetita (Fe_3O_4) próximo aos 500 °C, e, para os sólidos “A” e “C”, subsequente redução da fase Fe_3O_4 para wustita (FeO), que depois é transformada em ferro metálico (Fe^0), como uma banda larga única entre 600 e 900 °C. Já o sólido “R” apresenta as três regiões de consumo de H_2 mais distintas, com a segunda banda de redução, de magnetita para

wustita, próxima a 700 °C, e a terceira, de wustita para Fe^0 entre 750 e 900 °C (AUGUSTO; MAC LEOD, 2019).

Figura 11 - Perfis TPR (redução à temperatura programada) dos sólidos da alimentação (A), concentrado (C) e rejeito (R), proveniente de resíduos de mineração de ferro.



Fonte: AUGUSTO; MAC LEOD (2019, p. 138).

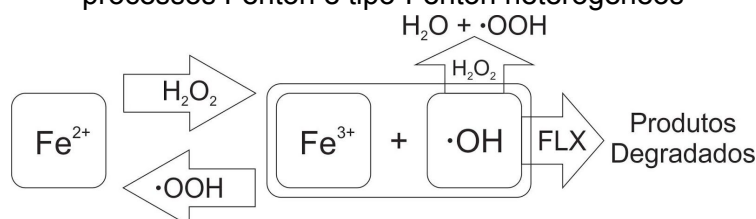
Nota-se a necessidade de dar outros destinos para os resíduos de mineração, para evitar que mais desastres como em Mariana em 2015 (ANA, 2016; IGAM, 2018) e em Brumadinho em 2019 (CIONEK *et al.*, 2019; PORSANI; JESUS; STANGARI, 2019) não aconteçam novamente, afetando tão drasticamente o meio ambiente e as vidas humanas. Um desses usos, pode ser a degradação de compostos orgânicos encontrados na água, como fármacos e pesticidas, ingeridos inadvertidamente pela população, através do consumo de água da rede pública, a qual desconsidera esses contaminantes para a distribuição da água aos municípios (AUGUSTO *et al.*, 2018; MOREIRA; CAMPOS; FRESCHI, 2018). É claro que isso não eliminará a enorme quantidade de resíduos existentes, mas permitirá mais uma utilização, dentre outras possíveis.

Dessa forma, esses resíduos de mineração podem ser utilizados como catalisadores de ferro, diretamente do processo da mineração, ou com tratamento térmico (formação de compósito) ou outra etapa de síntese, como apresentado por

Augusto e colaboradores (2018), que utilizou o resíduo de mineração, fazendo um tratamento térmico em atmosfera redutora de metano (R-CH₄). Além disso, estudos mostram que óxidos de ferro podem ser eficientes catalisadores por conta da formação de espécies reativas por Fenton (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

O sistema de reação proposto para o processo Fenton (Fe II) e tipo-Fenton (Fe III) para os resíduos de mineração pode ser descrito pela Figura 12.

Figura 12 - Sistema de reação proposto para degradação de fluoxetina com peróxido de hidrogênio como oxidante, e como catalisadores os resíduos de mineração por processos Fenton e tipo-Fenton heterogêneos



Fonte: Adaptado de ZHENG *et al.* (2016).

O uso conjunto de materiais inorgânicos com matrizes poliméricas tem sido objeto de vários estudos (PEREIRA *et al.*, 2017). Augusto e colaboradores (2018) também utilizaram o resíduo incorporado com pó do polímero conhecido como PET (politereftalato de etileno), que é outro resíduo industrial. A mistura, chamada de R-PET, foi tratada termicamente para aumento da atividade catalítica. O R-CH₄ e o R-PET foram testados na degradação de azul de metileno, rodamina B e paracetamol.

O resíduo de minério de ferro também foi utilizado como catalisador de Fenton heterogêneo para degradar o corante azo laranja ácido 7 com H₂O₂, tendo oxidado completamente em apenas uma hora, e reutilizado por mais nove vezes. A eficiência da degradação foi correlacionada aos óxidos de ferro e de cobre,

presentes nos resíduos analisados, e não relacionados às áreas superficiais (muito baixas, menores que $6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). A presença de elementos metálicos como o cobre pode ter acelerado ainda mais a reação (ZHENG *et al.*, 2016).

Cuervo Lumbaque e colaboradores (2019b) testaram o uso de rejeitos de mineração com alginato para degradação de oito compostos farmacêuticos utilizando sistema de foto-Fenton solar. No comparativo com os cinco tipos de materiais testados, todos suportados em alginato, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} com resíduos de mineração e Fe^{3+} com resíduos de mineração tiveram resultados superiores a pelo menos 96% de degradação de fluoxetina, nimesulida, furosemida, paracetamol, propranolol, dipirona, progesterona e diazepam. Os resultados não foram tão satisfatórios apenas para o resíduos de mineração suportados em alginato sem adição de sal de ferro.

Outros testes foram realizados com os quatro catalisadores que tiveram bons resultados no primeiro uso, degradando pelo menos 71% dos contaminantes testados no terceiro uso dos materiais, mostrando que é possível reutilizá-los (CUERVO LUMBAQUE *et al.*, 2019b).

Estudos da transformação de fármacos possibilitam o conhecimento dos produtos de degradação e de sua toxicidade (MOREIRA, 2019; SALAZAR *et al.*, 2017; YE *et al.* 2020b). Além disso, alterações das condições experimentais, visando a condição ideal, podem alterar a seletividade de produtos, contribuindo para os estudos de mecanismos de degradação, que podem ser similares ou não às reações de biotransformação desses compostos nos organismos.

Zheng e colaboradores (2016) afirmam que apesar das vantagens do uso de catalisadores heterogêneos do tipo-Fenton, a preparação deles muitas vezes é demorada e cara, então é importante analisar resíduos reais como catalisadores do tipo-Fenton para tratamento de poluentes orgânicos. Por isso, este presente trabalho visa degradar a fluoxetina com resíduos de mineração, na presença e ausência do resíduo de pó de PET, como catalisadores da reação de oxidação na presença de H_2O_2 , sem muitas modificações nos materiais, apenas pelos processos de secagem e moagem, visando a diminuição de custos para maior potencial de aplicabilidade.

3 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar o potencial de aplicação de resíduos industriais de mineração de ferro (provenientes da alimentação da planta, o concentrado de ferro e o resíduo), na forma bruta e associado a um resíduo de PET (usado como suporte dos catalisadores) para a degradação oxidativa do contaminante orgânico fluoxetina.

3.1 Objetivos específicos

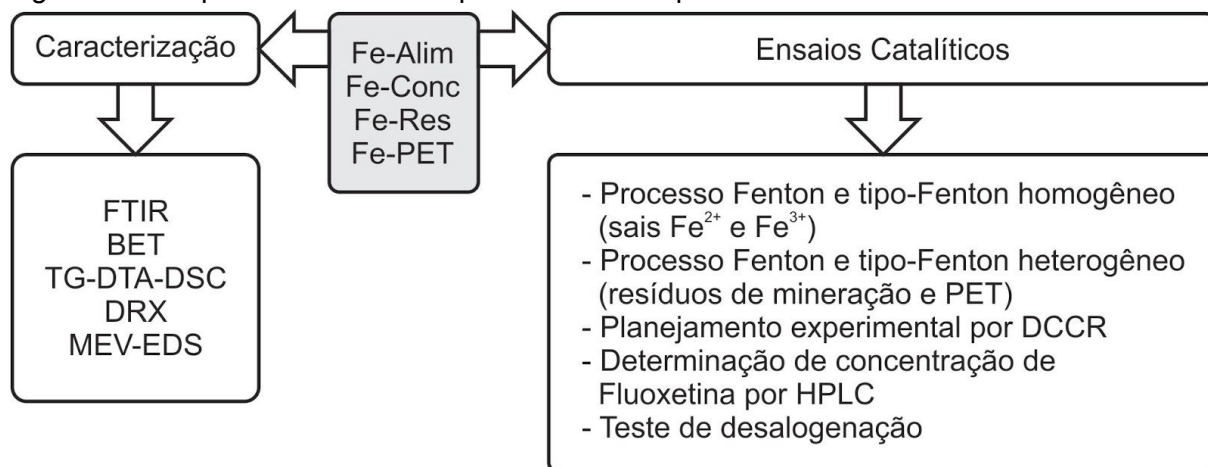
Os objetivos específicos foram:

- Caracterizar os materiais, determinar as propriedades físico-químicas dos resíduos de mineração e de PET (sólidos), utilizando espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), cálculo de área superficial através de adsorção e dessorção de nitrogênio, termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA) com calorimetria exploratória diferencial (DSC) - (TG-DTA-DSC), difratometria de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura com acessório de espectroscopia de raios X por energia dispersiva (MEV-EDS);
- Avaliar a atividade catalítica de materiais à base de ferro (II e/ou III) obtidos a partir de resíduos de mineração (associado ou não ao resíduo de PET) para degradação de fluoxetina, a partir da variação da massa de catalisador e do volume de oxidante, comparando com sais de ferro comerciais;
- Determinar a influência da massa de catalisador e do volume de oxidante na degradação da fluoxetina mediante delineamento composto central rotacional (DCCR) da estatística.

4 EXPERIMENTAL

O esquema geral do procedimento experimental é apresentado resumidamente na Figura 13 e com maiores detalhes nos tópicos a seguir.

Figura 13 - Esquema resumido do procedimento experimental



Fonte: Da autora.

Legenda: Material “Fe-Alim” é o minério de ferro bruto, da etapa de alimentação; “Fe-Conc” é a amostra com maior concentração de ferro; “Fe-Res” é o resíduo do beneficiamento do minério; e “Fe-PET” é a mistura mecânica de Fe-Res com resíduo de PET 1:1 (m/m).

4.1 Coleta e preparo dos sólidos

Os sólidos caracterizados e testados como catalisadores são amostras brutas (resíduos de mineração), coletadas na planta de beneficiamento de minério de ferro da “Pedreira Um Valemix”, no município de Catas Altas-MG. As amostras (Figura 14), contendo, segundo Augusto e Mac Leod (2019), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), magnetita (Fe_3O_4) ou maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), já haviam sido previamente moídas para realização de análises físico-químicas, contendo diferentes teores de ferro, de acordo com o local de coleta das amostras na planta da mineradora.

A composição de cada amostra foi reportada por Augusto e colaboradores (2018), de acordo com as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), NBR ISO 2598-1:2006 (para determinação do teor de silício em minérios de

ferro) e NBR 8577:2011 (para determinação do teor de ferro total por dicromatometria em minérios de ferro), descritas em maiores detalhes por Augusto e MacLeod (2017) e é apresentada na Tabela 3.

Figura 14 - Amostras dos resíduos de mineração testadas como catalisadores



Fonte: Da autora.

A amostra Fe-PET é o pó resultante da mistura mecânica do resíduo da reciclagem de politereftalato de etileno (PET), proveniente da empresa M&G Fibras, Poços de Caldas-MG. O resíduo de PET foi misturado mecanicamente com o resíduo de mineração na proporção 1:1 em massa dos resíduos (Figura 15).

Figura 15 - Amostra do Fe-PET, contendo Fe-Res + pó de PET 1:1 (m/m)



Fonte: Da autora.

Tabela 3 - Composição das amostras sólidas

Nome da amostra	Fe-Alim	Fe-Conc	Fe-Res	Fe-PET
Parte da planta de beneficiamento (de acordo com a Figura 2)	Minério: Amostra bruta proveniente do processo de lavra	Concentrado: Amostra concentrada de óxido de ferro	Rejeito: Resíduo do beneficiamento do minério	Mistura de Fe-Res + Resíduo de PET (1:1 m/m)
Concentração de sílica (% m/m)	11,6	6,1	65,7	32,9 ¹
Concentração de ferro (% m/m)	60,2	65,7	21,4	10,7 ¹
Concentração de politereftalato de etileno (PET) (% m/m)	-	-	-	50,0 ¹
Concentração de demais compostos analisados (AlO ₂ , Mn e P) (% m/m)	1,1	0,3	0,8	0,4 ¹
Concentração de compostos indeterminados (% m/m)	27,1 ¹	27,9 ¹	12,1 ¹	6,0 ¹

Fonte: Adaptado de AUGUSTO; MAC LEOD (2019).

Legenda: ¹Valores aproximados, de acordo com a proporção de mistura.

Dessa forma, a amostra bruta que chega para o beneficiamento de minério de ferro na etapa de alimentação foi chamada de “Fe-Alim”. A amostra que já passou pelo beneficiamento e possui a maior concentração de ferro, com baixo teor de sílica e de demais interferentes, utilizada para a produção de ferro, foi denominada como “Fe-Conc”). A amostra de resíduo de mineração, formada após a extração de ferro, foi nomeada como “Fe-Res”. E a amostra de resíduo de mineração incrementada por mistura mecânica com pó de PET (politereftalato de etileno), na proporção 1:1, foi designada como “Fe-PET”.

Augusto (2018) obteve os perfis de redução dos catalisadores por Redução à Temperatura Programada (TPR) dos sólidos Fe-Alim (amostra “A”), Fe-Conc (“C”) e Fe-Res (“R”) em um instrumento ChemBET 3000, da marca Quantachrome, a partir de 10 mg de amostra dos sólidos e de 80 mL.min⁻¹ de fluxo de 5% de H₂ em N₂. O

monitoramento de consumo de hidrogênio foi realizado através de um detector de condutividade térmica, em 150 mA de corrente, 32 de atenuação de trabalho, e 10 °C.min⁻¹ de taxa de aquecimento do forno, entre 25 e 950 °C.

O maior consumo de H₂ está relacionado à maior intensidade das bandas de redução, que é proporcional à quantidade de ferro presente nos sólidos. Dessa forma, Fe-Conc (amostra C) tem a maior intensidade das bandas, e Fe-Res (amostra R) a menor delas (AUGUSTO; MAC LEOD, 2019). Como o Fe-PET é uma mistura do Fe-Res com pó de PET, é de se esperar que tenha uma intensidade ainda menor.

4.2 Caracterização dos sólidos

4.2.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho relaciona a quantidade de radiação absorvida com seu respectivo comprimento de onda, dentro do espectro do infravermelho (IR, do inglês *infrared*). Através da absorção da radiação IR, as moléculas são excitadas, e cada vibração pode ser na forma de extensão (simétrica ou assimétrica), pode alargar ou reduzir o comprimento das ligações, ou ainda se deformarem no plano da molécula (ou fora dele) (RENDA, 2015).

Os materiais (Fe-Alim, Fe-Conc, Fe-Res, Fe-PET e apenas o PET, para efeito de comparação) foram caracterizados utilizando um espectrômetro Agilent Technologies Cary 630 FTIR, acoplado a um acessório de reflectância total atenuada (ATR) com cristal de seleneto de zinco, com faixa espectral entre 4000 e 600 cm⁻¹, e dados obtidos através do Software MicroLab.

4.2.2 Adsorção e Dessorção de N₂

Cerca de 500 mg de amostra do material Fe-PET foram macerados e secos em estufa a 90 °C durante 24 horas. Após a primeira secagem, com o auxílio do

dispositivo de preparação de amostras *Sample Degas System* (Micromeritics - VacPrep 061), realizou-se mais um pré-tratamento à 100 °C por 24 horas à vácuo para exposição da área a ser adsorvida de gás nitrogênio (N₂).

A análise de área específica do material por fisissorção de N₂ a 77 K, através do método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), foram realizadas no Laboratório Central Analítica II da UNIFAL-MG, com o equipamento analisador automático para determinação de área superficial específica e distribuição de tamanho de poros por adsorção física, o *Surface Area and Porosity* (Micromeritics - Gemini VII 2390t).

A distribuição de tamanho de poros foi calculada a partir da isoterma de adsorção de nitrogênio usando o método BJH (Barrett, Joyner e Halenda). A área específica foi calculada utilizando a equação BET na região de baixa pressão (P/P₀ até 0,2). A taxa de desgaseificação utilizada foi 10 °C.min⁻¹, a 100 °C, taxa de evacuação de 5,0 mmHg.s⁻¹, e 60 minutos no vácuo.

A obtenção das isotermas serve para caracterizar as propriedades texturais dos materiais, sendo que o tipo de isoterma encontrado depende da porosidade dos sólidos, de acordo com o formato e o volume dos poros, conforme o gás nitrogênio é adsorvido e depois desorvido dos poros (AUGUSTO; MAC LEOD, 2019).

4.2.3 Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) com Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) - (TG-DTA-DSC)

A estabilidade térmica por termogravimetria (TG, que analisa a perda de massa em função da temperatura) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC, que mede o fluxo de calor necessário para manter a amostra e um padrão de referência na mesma temperatura, ou seja, verificar a decomposição em função da temperatura) foram realizadas para os materiais Fe-Res e Fe-PET no equipamento de análise térmica STA 449 F3 (Netzsch - Jupiter). Previamente, cerca de 50 mg das amostras homogêneas dos sólidos foram secos em estufa a 90 °C por 24 horas.

Aproximadamente 20 mg das amostras foram continuamente aquecidas entre 25 e 700 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, e fluxo de gás de nitrogênio

de 100 mL.min⁻¹, utilizando cadinhos de alumina. O programa utilizado para obtenção dos dados foi o *New Proteus Software Version 5.2.x*.

4.2.4 Difratometria de raios X (DRX)

A caracterização da amostra em pó Fe-PET pela técnica de difração de raios X foi feita à temperatura ambiente e sob ar atmosférico, a fim de identificar as fases cristalinas presentes nas amostras. A coleta dos difratogramas foi realizada por um difratômetro da marca Rigaku, modelo DMax 2500PC, utilizando radiação CuK α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), sendo operado a 40 kV e 30 mA. A velocidade de varredura foi de 2 °.min⁻¹, com 2θ variando de 5° a 75°. A análise foi realizada no Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (LabCat do DEQ-UFSCar).

4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura / Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (MEV-EDS)

A caracterização da presença dos principais elementos químicos nas amostras sólidas (Fe-Alim, Fe-Conc, Fe-Res e Fe-PET) foi realizada com auxílio do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), marca TESCAN, modelo VEGA 3 SBH EasyProbe, completo, com filamento de tungstênio (W), tensão de 30 kV, resolução de 3,0 nm, detector SE (modo alto vácuo) incluso, com *software* operacional VegaTC e sistema de processamento de dados. Acoplado ao MEV, um detector de microanálises por Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDS), com resolução de 133 eV, modelo XFlash 410M. Com detector BSE (retro-espalhamento, modo médio e baixo vácuo) e câmera CCD para visualização interna da câmara de amostras, pertencente e localizado na Central Analítica do Grupo Sol-Gel, da Universidade de Franca.

4.3 Ensaio de atividade catalítica dos materiais

4.3.1 Materiais e Equipamentos

Os materiais e equipamentos comuns em vários procedimentos estão descritos a seguir. A pesagem de reagentes e sólidos foi realizada em balança analítica de precisão (Shimadzu - AY220). A solução de peróxido de hidrogênio utilizada em todo o estudo foi de 30% [concentração presumida - H₂O₂ 30% (m/m) em água, contendo estabilizante, Sigma Life Science], designada posteriormente apenas como H₂O₂. O reagente usado como sequestrante de radicais hidroxila foi o dimetilsulfóxido (DMSO 99,5%, Sigma Life Science).

O sal de fluoxetina foi obtido comercialmente na farmácia de manipulação Santa Cecília, utilizado no preparo de uma solução estoque em metanol, com 1000 mg/L de FLX, e posteriormente preparada uma solução em água ultra-pura em concentração de 10 mg.L⁻¹, simplesmente designada como FLX, que foi considerada a concentração padrão para os testes catalíticos, para fins de comparação com outros trabalhos do grupo de pesquisa (AUGUSTO *et al.*, 2018; AUGUSTO; MAC LEOD, 2019; MOREIRA, 2019; MOREIRA; CAMPOS; FRESCHI, 2018).

Antes da injeção para análise, as amostras contendo sais de ferro ou sólidos foram filtradas usando filtro de seringa, com membrana de nylon, diâmetro de 25 mm e poro de 0,22 µm, para não danificarem o sistema cromatográfico.

O procedimento de lavagem e descontaminação foi feito com todas as vidrarias que foram utilizadas em análises cromatográficas. As vidrarias foram lavadas em água corrente, deixadas em banho de ácido nítrico 10% (v/v) por no mínimo 24 horas, depois enxaguadas no mínimo três vezes com água ultrapura, proveniente do sistema de filtração Milli-Q, modelo Smartpak, sistema Direct Q 3-UV, e deixadas para secagem ao natural (PINHEIRO *et al.*, 2017).

A determinação e quantificação de fluoxetina foi feita por cromatografia, utilizando Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE ou HPLC, do inglês *High-Performance Liquid Chromatography*), marca Agilent Technologies, modelo 1220 Infinity LC, com amostrador automático, controle de temperatura do forno, sistema detector UV-Vis e coluna cromatográfica Agilent Eclipse Plus C18, diâmetro

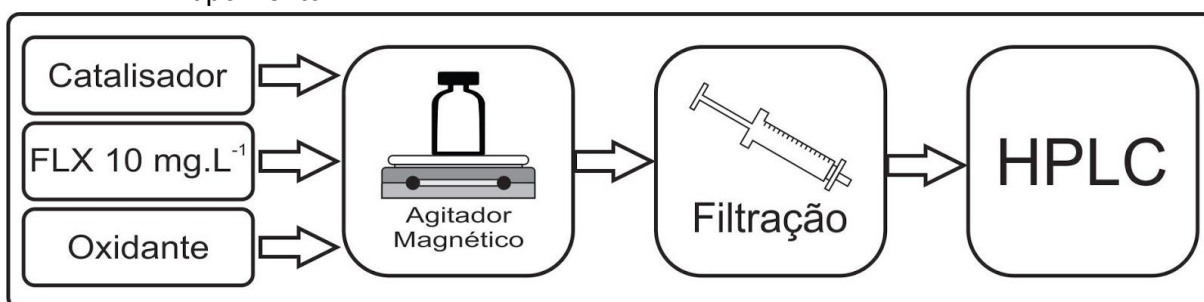
de 4,6 mm e 250 mm de comprimento, com 5 μm de diâmetro das partículas da fase estacionária. O processamento de dados foi feito pelo *software* do Sistema de Dados de Cromatografia Agilent OpenLAB CDS (EZChrom Edition), Versão A.04.05. O método utilizado foi adaptado de Moreira (2019), para quantificação da FLX. As especificações do método são descritas no Apêndice A.

4.3.2 Degradação da fluoxetina utilizando o processo Fenton e tipo-Fenton homogêneo

Para os estudos de degradação da fluoxetina com sais de ferro comerciais utilizou-se cerca de 10 mg de sulfato ferroso heptahidratado (FeSO_4 , designado simplesmente como Fe2-Sal, Vetec) ou sulfato férrico [$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, adiante apenas como Fe3-Sal, Reagen-Quimibras], em tubo de centrifuga do tipo Falcon, capacidade de 15 mL, adicionou-se 9,8 mL de FLX (10 mg.L^{-1}) e 200 μL de H_2O_2 .

Resumidamente, o esquema do procedimento para remoção de fluoxetina é apresentado na Figura 16.

Figura 16 - Esquema geral para a degradação da fluoxetina por processo Fenton e tipo-Fenton



Fonte: Da autora.

Em alguns estudos com a finalidade de investigação de mecanismo, foi realizado o mesmo procedimento descrito anteriormente, porém acrescentando-se 100 μL de dimetilsulfóxido (DMSO) como sequestrante de radicais hidroxilas. As amostras foram analisadas após 24h e reanalisadas após cinco dias, apenas para verificar a curva após um período mais longo.

Outros ensaios foram realizados com o objetivo de obter a maior degradação da fluoxetina:

- Efeito do aumento da quantidade de H_2O_2 para 500 μL ;
- Estudo com o oxidante hidroperóxido de terc-butila (TBHP, Aldrich Chemistry);
- Efeito de agitação utilizando o agitador de soluções do tipo vortex (Phoenix Luferco - AP-56), durante 10 e 30 minutos.

4.3.3 Adsorção e degradação da fluoxetina utilizando resíduos de mineração por processo Fenton e tipo-Fenton heterogêneo

Em frascos de vidro tipo penicilina, adicionou-se 9 mg de cada uma das amostras sólidas, sendo Fe-Alim, Fe-Conc, Fe-Res e Fe-PET.

Após a adição dos catalisadores, acrescentou-se em cada um dos frascos 9,75 mL de solução de FLX 10 $mg.L^{-1}$ e 250 μL de H_2O_2 , e colocando-os sob agitação magnética, sem aquecimento em sistema fechado.

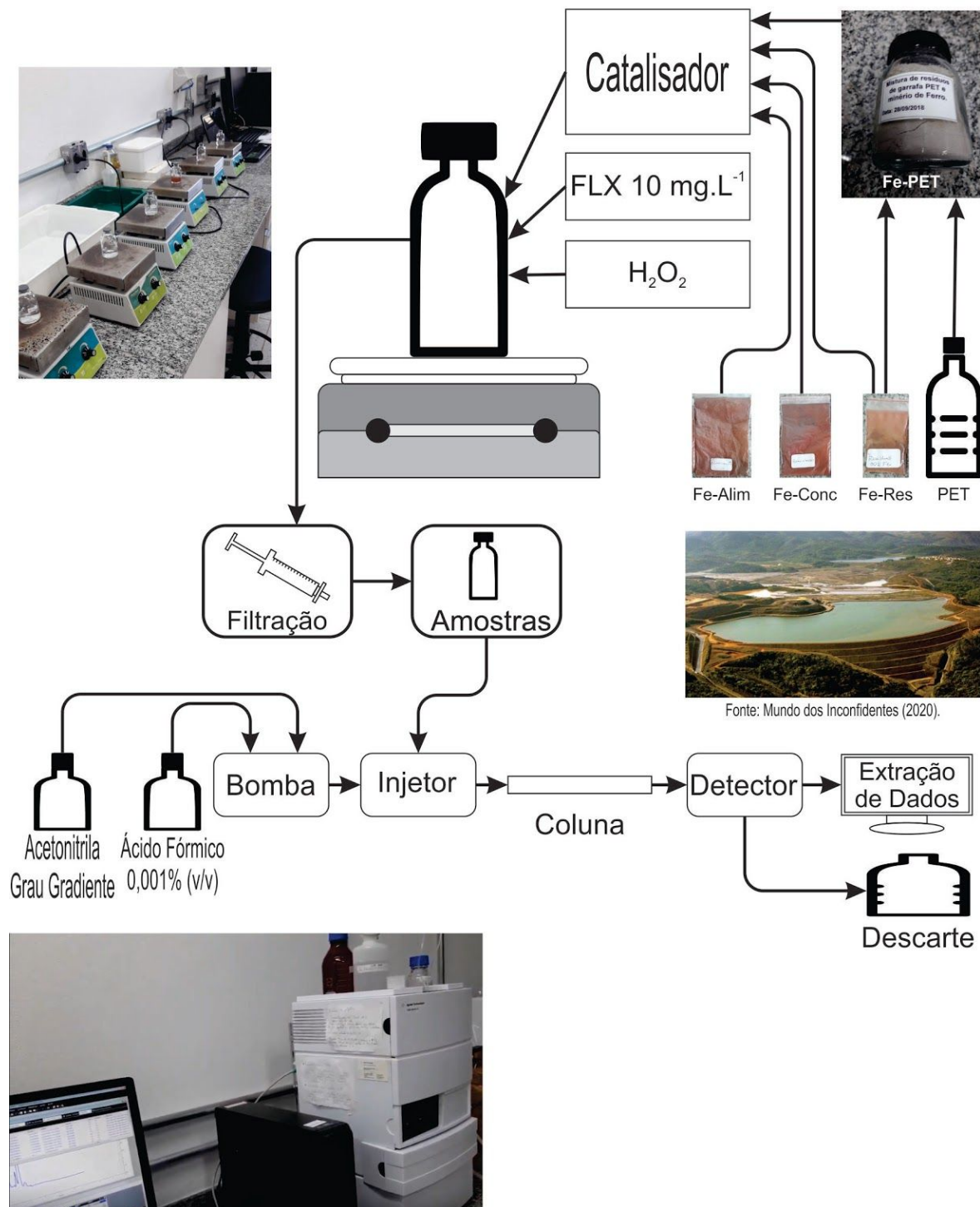
Aos 30 minutos de reação, coletou-se amostras para injeção no HPLC. Repetiu-se o procedimento de coleta e injeção com uma e com três horas de reação.

O mesmo procedimento foi realizado para uma amostra em branco (apenas FLX 10 $mg.L^{-1}$, sem catalisador e sem oxidante) e para uma amostra contendo fluoxetina com oxidante, mas sem catalisador, além da realização do procedimento sem oxidante, apenas com a FLX e cada um dos materiais. Um esquema do procedimento é apresentado na Figura 17.

Visando verificar se a catálise continua em processamento quando as soluções são armazenadas na geladeira, após o período de aproximadamente 30 e 50 horas, as amostras foram reinjetadas para verificar a degradação, tanto das que já haviam sido filtradas e armazenadas na ausência de catalisador, quanto das que foram armazenadas na geladeira na presença de catalisador e filtradas antes da injeção no tempo preestabelecido.

Figura 17 - Esquema para a adsorção e degradação da fluoxetina com resíduos de mineração testados como catalisadores

Adsorção e Degradação de FLX



Fonte: Da autora.

Nota: Foto ilustrativa de uma barragem de mineração (MUNDO DOS INCONFIDENTES, 2020).

4.3.4 Comparação entre materiais à base de sais comerciais e da indústria de mineração na degradação da fluoxetina

Para efeito de comparação entre todos os sólidos avaliados, utilizou-se uma condição padrão de degradação da fluoxetina: 9 mg de cada um dos materiais, 9,75 mL de FLX 10 mg.L⁻¹ e 245 µL de H₂O₂ nos reatores de vidro com tampas de plástico (vide figura 18), com diâmetro aproximado de 3 cm, em agitação magnética. As análises foram realizadas em tempos preestabelecidos, de meia hora, uma hora e meia, três horas e 24 horas de agitação.

4.3.5 Planejamento experimental por Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)

Foi realizada uma análise estatística mediante planejamento do tipo DCCR para definição do melhor ponto a se trabalhar diante de duas variáveis relacionadas, evitando o desperdício de tempo e reagentes, além de diminuição de descartes gerados. Foram escolhidos os parâmetros massa de catalisador e volume de oxidante, devido à sua alta influência observada na degradação da fluoxetina em testes anteriores. Assim, foram definidos dois fatores (massa e volume, n = 2) em 2 níveis diferentes (- e +), então tem-se que 2ⁿ = 4, ou seja, quatro pontos axiais (α). Os valores de 5 a 45 mg de catalisador (Fe-Res e Fe-PET) e de 10 a 490 µL de oxidante foram escolhidos como padrão de referência para determinação dos pontos axiais, conforme os ensaios preliminares com os sais comerciais e catalisadores provenientes de mineração e os dados obtidos nos trabalhos de Augusto e colaboradores (2018) e Augusto e Mac Leod (2019). A partir da Equação 8,

$$\alpha = (2^n)^{\frac{1}{4}}, \quad (8)$$

obtém-se que os valores de α correspondem a -1,41 e +1,41. A partir dos pontos centrais, com 3 repetições, e dos pontos axiais, determinaram-se os valores correspondentes a -1 e +1, apresentados na Tabela 4, junto com a quantidade utilizada de cada reagente.

Tabela 4 - Quantidades utilizadas dos reagentes a partir do planejamento experimental do DCCR

Massa codificada	Massa (mg)	Volume codificado	Volume (uL)
0	25	0	250
0	25	0	250
0	25	0	250
-1	11	-1	80
+1	39	-1	80
-1	11	+1	420
+1	39	+1	420
-1,41	5	0	250
+1,41	45	0	250
0	25	-1,41	10
0	25	+1,41	490

Fonte: Da autora.

Os testes de degradação da fluoxetina foram realizados em frascos de vidro (pequenos reatores) com tampa plástica, acrescentando-se o volume restante para completar 10 mL com a solução de fluoxetina. Inicialmente, o DCCR, utilizando o catalisador Fe-PET, foi realizado com duas horas de agitação, filtração e injeção após 24 horas, conforme Figura 18. Entretanto, devido aos resultados catalíticos alcançados em função do tempo de reação no item anterior (4.3.4.), optou-se por realizar o DCCR com o catalisador Fe-Res com 24 horas de reação. Realizaram-se outros testes, com pontos mais extremos, utilizando 100 mg dos sólidos (Fe-Res e Fe-PET) e 1 mL de H₂O₂ (com 9 mL de FLX), realizando as injeções no início da reação (tempo aproximado de cinco minutos), em uma e três horas de agitação.

O tratamento dos dados do DCCR foi realizado no software livre (*open source*) RStudio, versão 1.1.383, utilizando a linguagem de programação R, com um código (Apêndice B) que mostra a tabela de análise de variância (ANOVA), e os testes de t *Student* e F, para uma função de segunda ordem, para mostrar se os fatores são estatisticamente significativos.

Os ajustes dos modelos foram feitos para um modelo de primeira ordem (com e sem interação entre os fatores massa e volume) e de segunda ordem (com e sem interação). Cada modelo, descreve uma forma de chegar ao resultado de degradação da fluoxetina, com um ajuste linear (R²) que deve ser o mais próximo possível de 1. Após a determinação do melhor modelo (que pode ser o de menor

complexidade com o maior R^2 aceitável), são construídos os gráficos com as curvas de contorno e as superfícies de resposta para degradação da FLX em função da massa de cada um dos materiais (Fe-PET e Fe-Res) e do volume de oxidante.

Figura 18 - Amostras sendo agitadas durante a adsorção e degradação da fluoxetina com resíduos de mineração testados como catalisadores



Fonte: Da autora.

4.3.6 Teste de desalogenação (ion fluoreto) na degradação da fluoxetina

Utilizou-se o eletrodo de íon seletivo para fluoreto (Thermo Scientific - Orion 9609BNWP), com solução de descanso de $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de cloreto de potássio P.A. (Synth), 50 mg.L^{-1} de íon fluoreto a partir do fluoreto de sódio ACS (Sigma-Aldrich), acoplado em potenciômetro (MS Tecnopon - mPA-210).

Para a realização das medidas de fluoreto na degradação da fluoxetina (incluindo a leitura da curva de calibração com soluções padrão de fluoreto) utilizou-se a amostra a ser medida no eletrodo na proporção de 1:1 (v/v) com uma solução conhecida como TISAB.

O preparo da solução de TISAB foi realizado a partir da dissolução de $14,5 \text{ g}$ de cloreto de sódio P.A. (Sigma-Aldrich), em aproximadamente 125 mL de água ultrapura. Adicionou-se $14,25 \text{ mL}$ de ácido acético ReagentPlus® (Sigma-Aldrich).

Ajustou-se o pH entre 5 e 5,5 com o auxílio de uma solução de hidróxido de sódio previamente preparada a 2 mol.L^{-1} , resfriando a solução até temperatura ambiente. Transferiu-se quantitativamente para um balão volumétrico de 250 mL e avolumou-se até o menisco.

A curva de calibração foi preparada a partir de uma solução estoque de 50 mg.L^{-1} de fluoreto, na faixa de concentração de 0,05 a 10 mg.L^{-1} . Também foi preparada uma solução “branco”, sem a presença de fluoreto com a finalidade de comparação.

A quantificação de fluoreto foi avaliada nas amostras de reação com a fluoxetina utilizando os catalisadores provenientes de resíduos de mineração. Este ensaio foi realizado para todos os sólidos (Fe-Alim, Fe-Conc, Fe-Res, Fe-PET) através de medidas com o eletrodo de íon seletivo para fluoreto, utilizando o volume de cada amostra de reação e acrescentando-se o mesmo volume de solução de TISAB, além das amostras com oxidante e sem catalisador, e do “branco”, ou seja, sem oxidante e sem catalisador.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos sólidos

5.1.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 19, são apresentados os espectros FTIR dos resíduos de mineração (Fe-Res, Fe-Conc, Fe-Alim) e do resíduo de mineração associado ao PET (Fe-PET), que contém bandas específicas das ligações poliméricas (MECOZZI; NISINI, 2019), além de bandas típicas de compostos de mineração, como a ligação Si-O-Si e Fe-O na região entre 800 e 600 cm^{-1} .

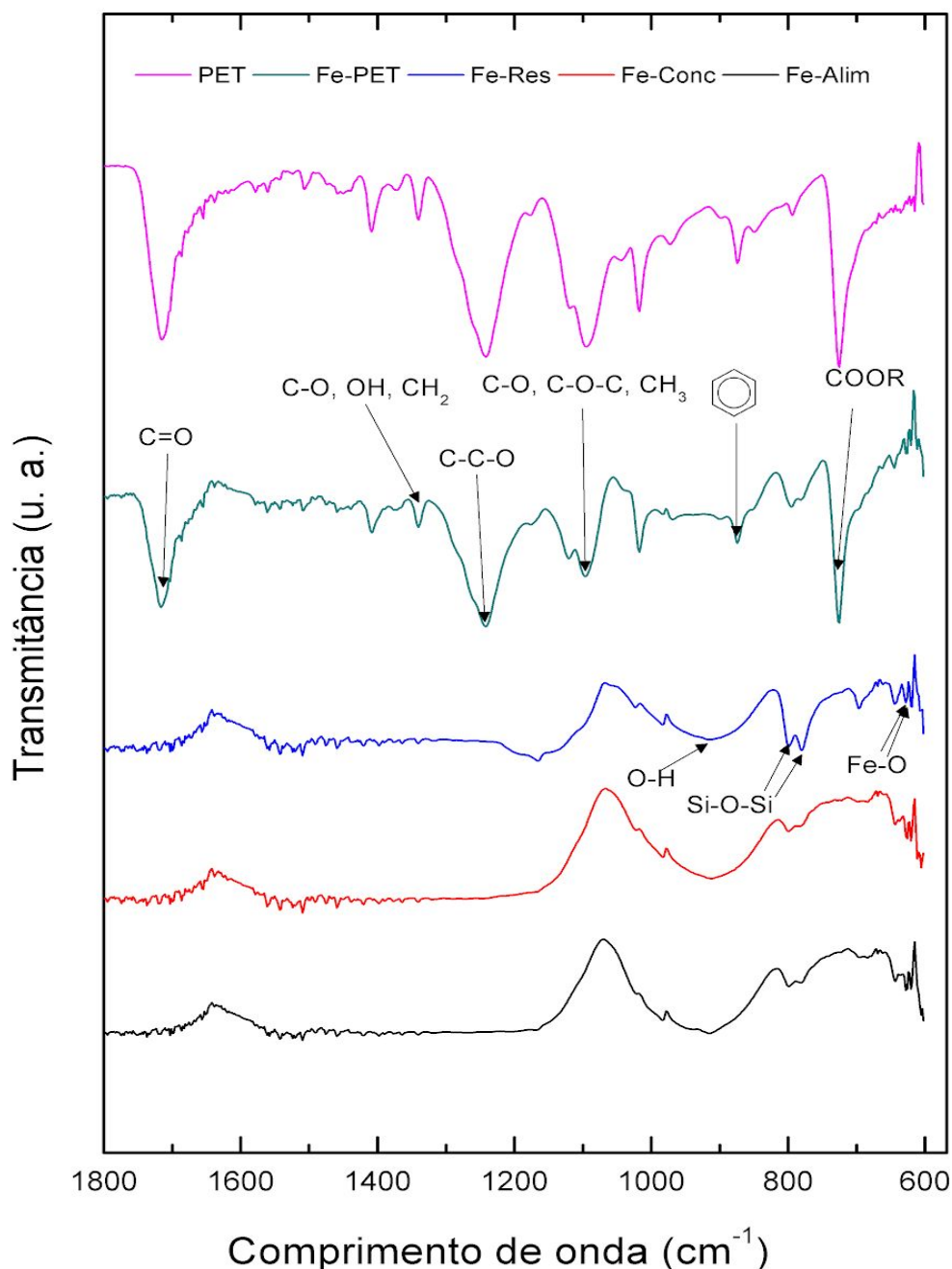
De acordo com Rezende e colaboradores (2019), o PET pode ser produzido a partir da reação de esterificação do ácido tereftálico com etileno glicol (EG) ou da reação de transesterificação do tereftalato de dimetila com etileno glicol, e essas ligações químicas presentes na estrutura do PET podem ser encontradas nos espectros do PET na região do infravermelho, que pode variar entre 12800 e 10 cm^{-1} , segundo Andrade (2019), sendo que o infravermelho vibracional vai de 4000 a 400 cm^{-1} (PAVIA *et al.*, 2016), faixa de maior utilidade para identificação de compostos químicos.

O grupo ácido carboxílico presente na estrutura do PET pode ser observado no comprimento de onda entre 1740 e 1710 cm^{-1} , onde há o alongamento do grupo C=O. Entre 1340 e 1342 cm^{-1} , várias ligações podem ser atribuídas a este comprimento de onda, como C-O, O-H, CH₂ do éster e do segmento de etileno glicol. O grupo tereftalato pode ser encontrado entre 1240 e 1250 cm^{-1} , junto com a atribuição do ângulo de torção no grupo éster O=C-O-CH₂. Entre 1096 e 1100 cm^{-1} , é atribuído às ligações éster C-O, além do grupo metileno e do grupo C-O-C. Em 872 cm^{-1} , aparecem os anéis aromáticos, que também aparecem em 712 cm^{-1} , junto com o grupo éster. A presença dessas ligações confirma a presença do PET na amostra (MECOZZI; NISINI, 2019; PEREIRA *et al.*, 2017).

Os espectros de óxidos de ferro na faixa do infravermelho podem ser visualizados no comprimento de onda de 624 cm^{-1} (vibração de rede e alongamento do grupo Fe-O dos modelos tetraédrico e octaédrico) da magnetita e em 909 cm^{-1}

(vibração de OH da ligação Fe-O-H, que vibram para dentro e para fora do plano), da goethita. O quartzo, presente nas amostras de mineração, é observado entre 777 e 796 cm^{-1} , nas vibrações de estiramento Si-O-Si, que são maiores na amostra do Fe-Res, devido à maior concentração de sílica, como observado na Figura 19 (AUGUSTO, 2018). A Tabela 5 resume esses resultados.

Figura 19 - Espectros de FTIR para os catalisadores Fe-Alim, Fe-Conc, Fe-Res e Fe-PET, além do PET puro, para comparação, com suas possíveis ligações químicas



Fonte: Da autora.

Tabela 5 - Comprimentos de onda e possíveis ligações das bandas

Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Banda
Bandas atribuídas ao polímero PET ^{1,2}	
1740 - 1710	Alongamento do grupo C=O do grupo ácido carboxílico
1342 - 1340	Alongamento da deformação do grupo C-O, do grupo O-H e modos de vibração de flexão, oscilação do segmento de etileno glicol e banda de vibração relacionada às conformações trans do CH ₂ no grupo éster
1250 - 1240	Grupo C-C-O de estiramento assimétrico ligado ao anel aromático (grupo tereftalato OOC ₆ H ₄ -COO)
1100 - 1096	Grupo metileno, vibrações da ligação éster C-O e grupo de alongamento C-O-C
872	Anéis aromáticos tetrasubstituídos em 1, 2, 4 e 5
712	Interação de grupos éster polares e anéis de benzeno
Bandas atribuídas às amostras de mineração ³	
909	Vibração de OH do Fe-O-H
796-777	Vibração de estiramento Si-O-Si
624	Vibração de rede e alongamento do grupo Fe-O dos modelos tetraédrico e octaédrico

Fonte: Adaptado de ¹PEREIRA *et al.* (2017); ²MECOZZI; NISINI (2019); ³AUGUSTO (2018).

5.1.2 Adsorção e Dessorção de N₂

As áreas específicas dos sólidos analisados são todas inferiores a 1 m².g⁻¹ e volume total de poro inferior a 0,002 cm³.g⁻¹, conforme Tabela 6 (AUGUSTO; MAC LEOD, 2017), sugerindo, dessa forma, maiores massas de sólidos nos testes catalíticos ou o uso de catalisador suportado (como é o caso do Fe-PET), formando um catalisador mais homogêneo, com sítios ativos mais bem dispersos. Baixos valores de área superficial também são observados com outros catalisadores de resíduos de mineração (SOUSA *et al.*, 2019) e outros óxidos inorgânicos (GONÇALVES *et al.*, 2017). Esses baixos valores podem não ter muita influência na degradação e nem na adsorção, visto que os catalisadores à base de resíduos de mineração são catalisadores mássicos, não suportados, ou seja, por mais que tenha

um grande número de átomos de ferro, o acesso a eles é dificultado, com poucos sítios ativos devido ao pequeno volume de poros, e que os resultados catalíticos do estudo de oxidação do fármaco devem ser majoritariamente provenientes da degradação e não de combinação de degradação e adsorção como acontece com catalisadores com elevadas áreas superficiais, como é o caso de catalisadores associados (suportados) ao carvão ativado, que podem apresentar áreas superficiais acima de $500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

Segundo Zheng e colaboradores (2016), que também obtiveram áreas superficiais muito baixas para os resíduos de mineração, a eficiência de degradação do corante não foi relacionada à área superficial, e sim ao conteúdo dos óxidos de ferro e de cobre II, ou seja, a adsorção pode não estar exclusivamente associada à área superficial, mas depende de alcançar os sítios ativos e dos grupos orgânicos e a sílica presentes nos materiais testados neste estudo que podem contribuir para a adsorção e degradação de compostos.

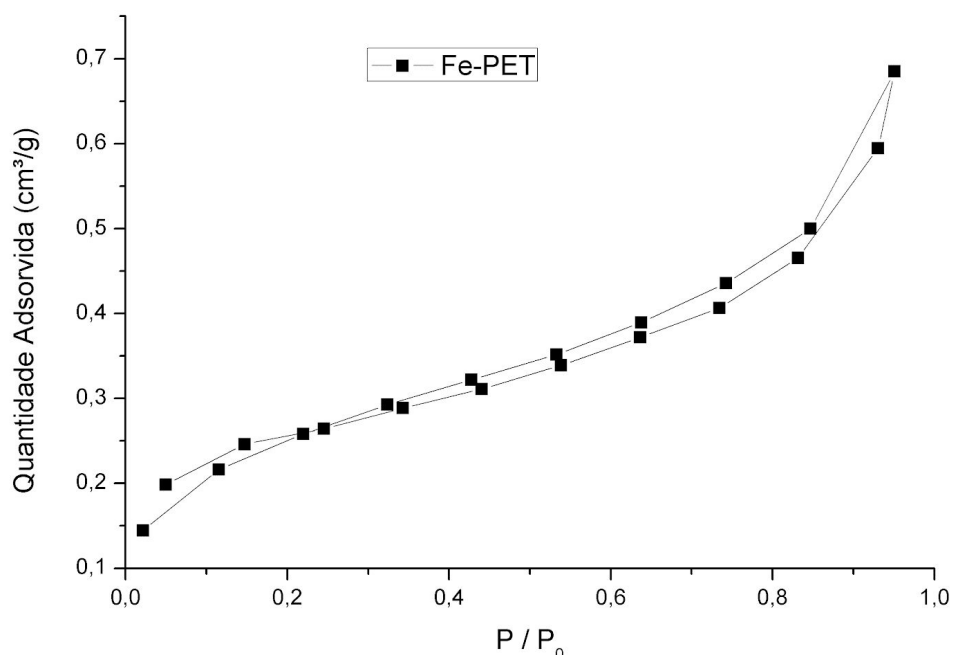
Tabela 6 - Comparação de áreas superficiais e dos volumes totais de poros dos catalisadores utilizados neste estudo (Fe-PET, Fe-Alim, Fe-Conc, Fe-Res) com outros catalisadores provenientes da indústria de mineração ou óxidos metálicos

Catalisador	Área superficial ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Volume total de poros ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)
Fe-PET	0,4	0,0014
Fe-Alim, Fe-Conc e Fe-Res ¹	< 1	< 0,0015
R-CH4 (carvão ativado de resíduo de mineração em atmosfera de metano) ¹	4	Não disponível
R-PET (carvão ativado de resíduo de mineração e PET) ¹	74	Não disponível
PET-LV (carvão ativado de PET com lama vermelha) ²	84	0,2015
Rejeitos de minério de ferro ³	0,6-5,7	Não disponível
ZnO ⁴	6	0,0029
SiO ₂ ⁴	6	0,0013

Fonte: Da autora e adaptado de ¹AUGUSTO; MAC LEOD (2017); ²SOUSA *et al.* (2019); ³ZHENG *et al.* (2016); ⁴GONÇALVES (2017).

Na Figura 20 é apresentada a isoterma de adsorção e de dessorção física de N_2 do sólido Fe-PET, que apresenta o mesmo tipo de isoterma dos demais sólidos (Fe-Alim, Fe-Conc e Fe-Res), apresentado por Augusto e Mac Leod (2019). Todos os sólidos testados então podem ser classificados como não porosos ou macroporosos, a partir das isotermas que parecem ser do tipo II, de acordo com a IUPAC (ARAÚJO *et al.*, 2018).

Figura 20 - Isotherma de adsorção e de dessorção de N_2 com o sólido Fe-PET



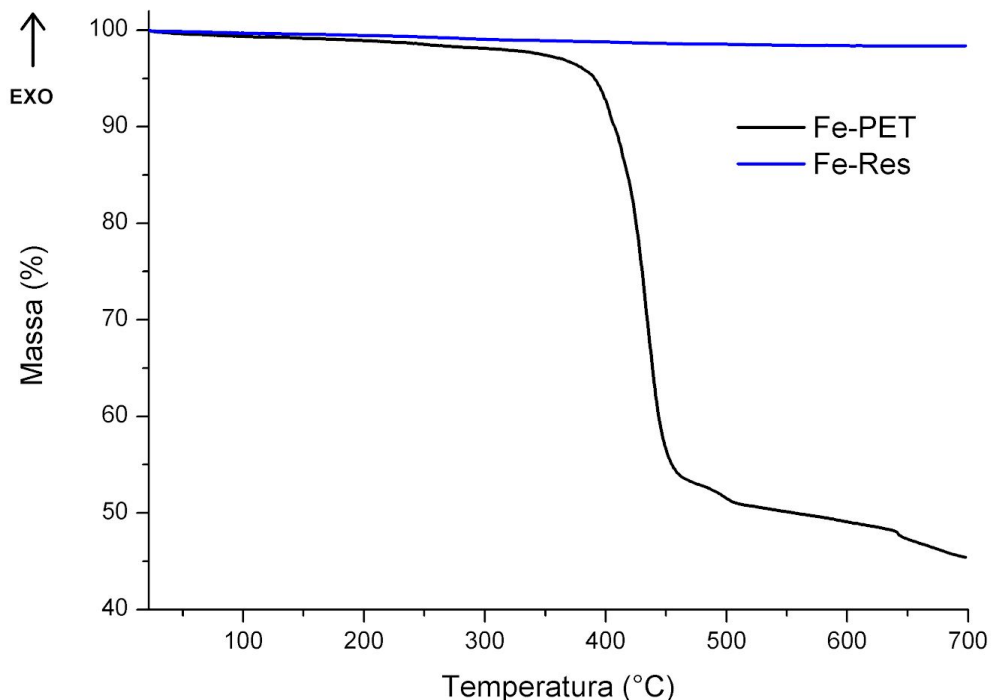
Fonte: Da autora.

5.1.3 Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) com Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) - (TG-DTA-DSC)

A estabilidade térmica dos sólidos Fe-Res e Fe-PET é apresentada na Figura 21. Nas curvas da TG, é possível perceber que o sólido Fe-Res é praticamente estável termicamente até 700 °C, ocorrendo a perda de menos de 2% de massa, provavelmente relativo à água e algumas impurezas presentes, enquanto que a associação do resíduo de mineração com o polímero PET (Fe-PET) não apresenta perda de massa significativa até a temperatura de cerca 350 °C, e entre 364 a 507

°C, observou-se uma perda de massa de cerca 50%, indicando a degradação do polímero PET (MENDES; PEREIRA, 2011).

Figura 21 - Curvas da TG do Fe-Res e Fe-PET



Fonte: Da autora.

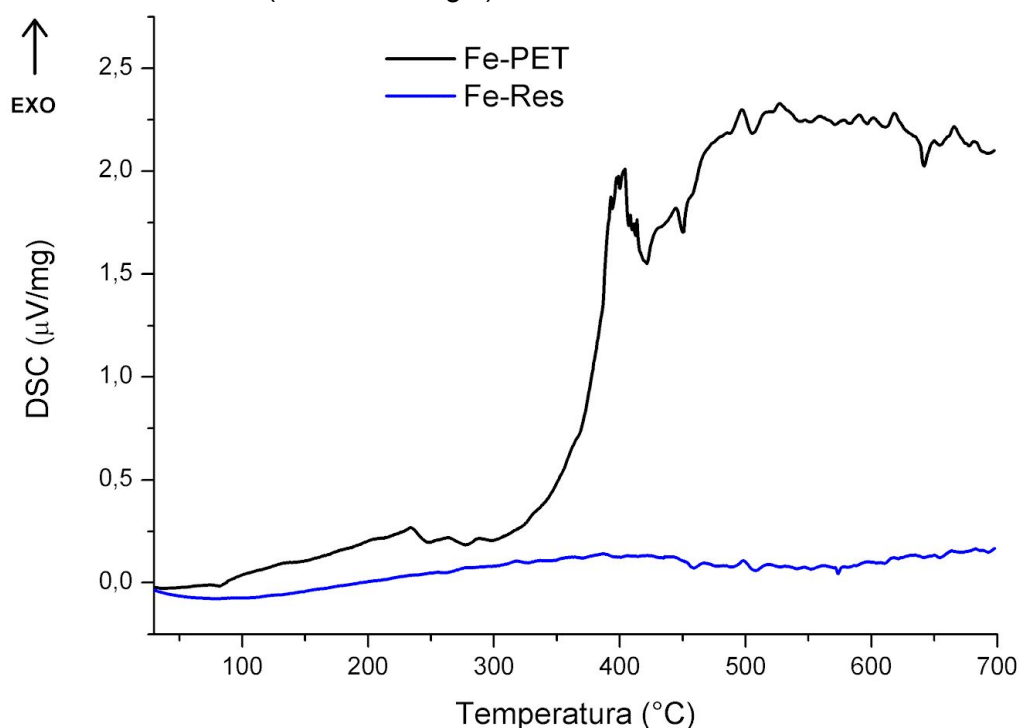
Augusto e colaboradores (2018) prepararam um material carbonáceo a partir do Fe-Res com o resíduo de PET previamente solubilizado em acetona, na proporção de 1:1 em massa dos sólidos, toda mistura é seca, e posteriormente é calcinada, formando o compósito R-PET, que teve apenas 12% de perda de massa (provavelmente por conta do processo incompleto de secagem durante a mistura) em 600 °C, enquanto que a amostra Fe-PET apresentou cerca de 50% de perda para essa mesma temperatura. Dessa forma, o objetivo deste trabalho não era testar um compósito, e sim apenas a mistura mecânica de dois resíduos, visando a diminuição de custos operacionais para maior potencial de aplicabilidade.

A derivada da termogravimetria (dTG) apresenta 3 picos para o Fe-PET, em 435 °C, provavelmente a degradação do polímero (mesma temperatura da degradação máxima do PET na literatura). Já os eventos em 497 °C e 642 °C, acima da temperatura final de degradação, podem estar associados à formação de um

compósito, já que o resíduo de mineração sem suporte (Fe-Res) não apresentou essas variações de temperatura (MENDES; PEREIRA, 2011; PEREIRA *et al.*, 2017).

As curvas de DSC com o fluxo de energia dos sólidos Fe-Res e Fe-PET são apresentadas na Figura 22. As curvas de DSC mostram que o Fe-PET sofre alterações em sua estrutura, e isso pode ocorrer antes da perda de massa, obtida pela curva da TG. O Fe-Res se mantém estável até 700 °C, enquanto que a estrutura do Fe-PET é alterada logo após os 400 °C, temperatura similar à de degradação apresentada em literatura só do PET (MENDES; PEREIRA, 2011; PEREIRA *et al.*, 2017).

Figura 22 - Curvas de DSC (fluxo de energia) do Fe-Res e Fe-PET

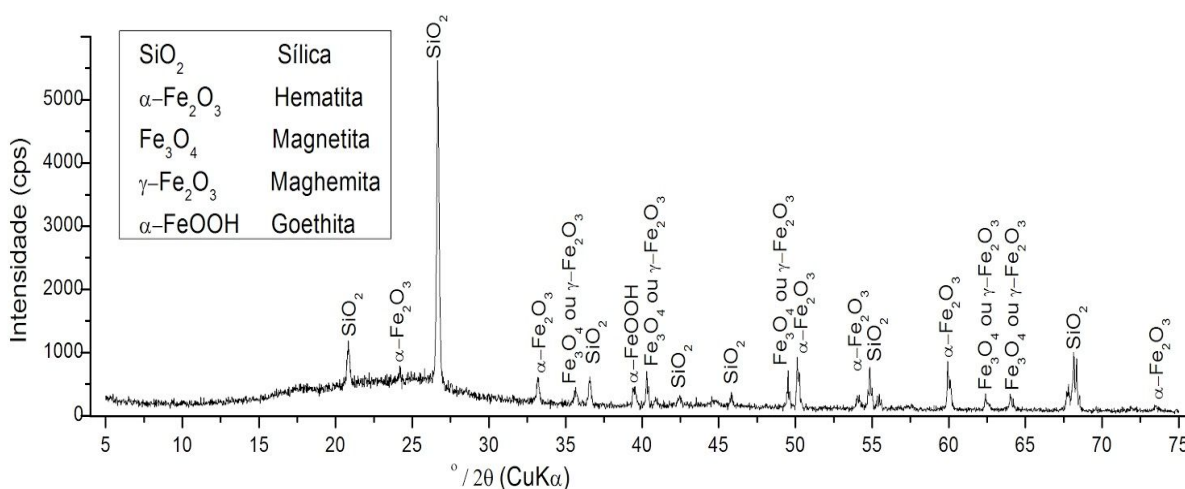


Fonte: Da autora.

5.1.4 Difractometria de raios X (DRX)

Realizou-se a análise do Fe-PET, apresentada na Figura 23, a partir dos resultados apresentados por Augusto e Mac Leod (2019) da amostra R (Fe-Res, para este estudo).

Figura 23 - Difratoograma de raios X do material Fe-PET com as principais fases identificadas



Fonte: Da autora.

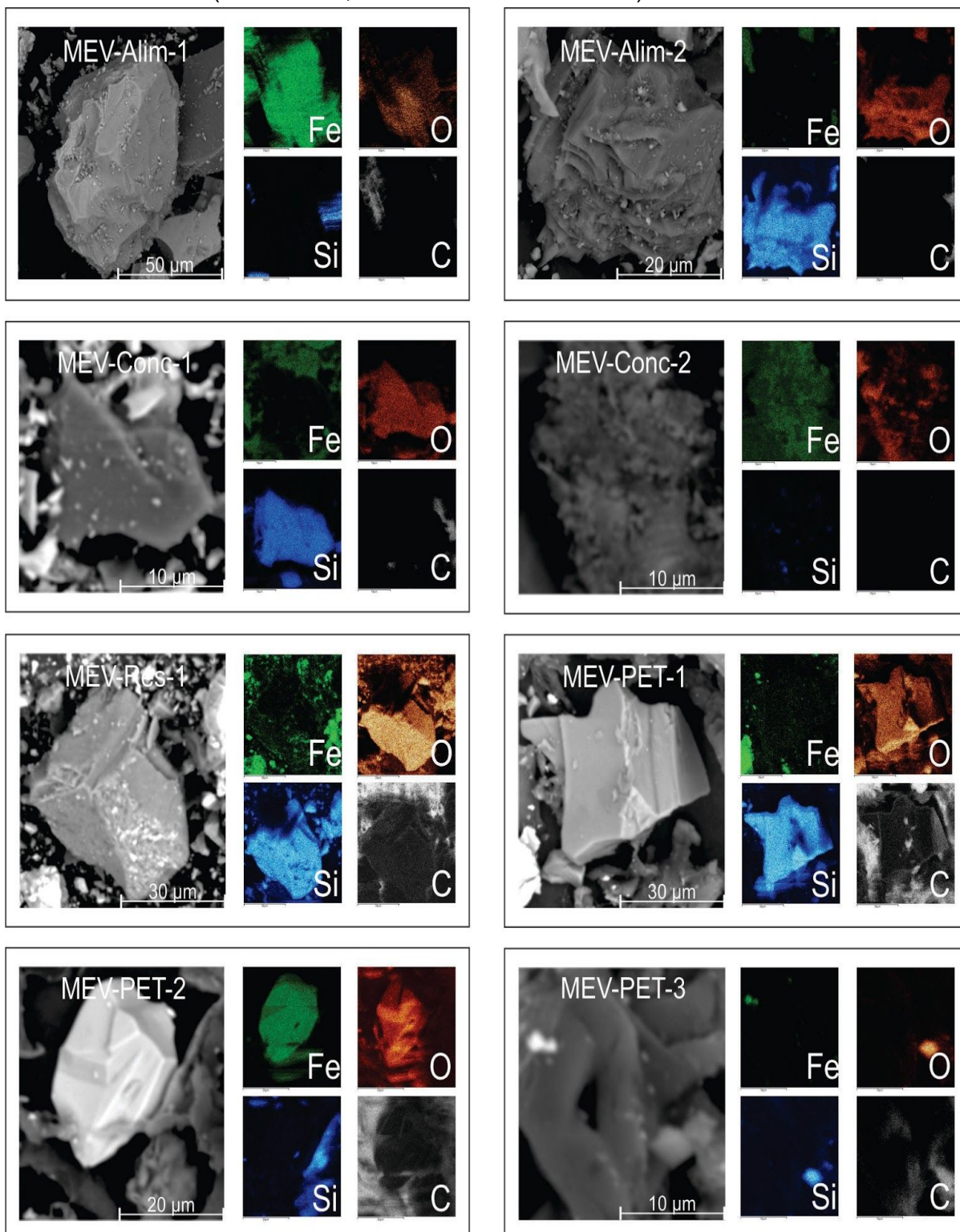
A análise de DRX do Fe-PET mostrou-se muito similar à amostra Fe-Res que Augusto e Mac Leod (2019) apresentaram (como R), mostrando que tiveram pequenas variações com a adição do PET. As fases de ferro hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magnetita (Fe_3O_4) ou maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), e goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) foram igualmente encontradas nos dois sólidos analisados. Apenas a sílica (SiO_2) não foi visualizada em dois pontos que apareciam com pequena intensidade na amostra Fe-Res e não foram detectados no Fe-PET.

5.1.5 Microscopia eletrônica de varredura / Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (MEV-EDS)

A Figura 24 apresenta as micrografias obtidas, do lado esquerdo de cada imagem, em dois diferentes pontos amostrais para o sólido utilizado Fe-Alim, dois para o Fe-Conc, um para o Fe-Res e três para o Fe-PET, enquanto que do lado direito está o mapeamento químico de ferro (Fe), oxigênio (O), silício (Si) e carbono (C) em cada um dos pontos amostrais analisados por MEV-EDS.

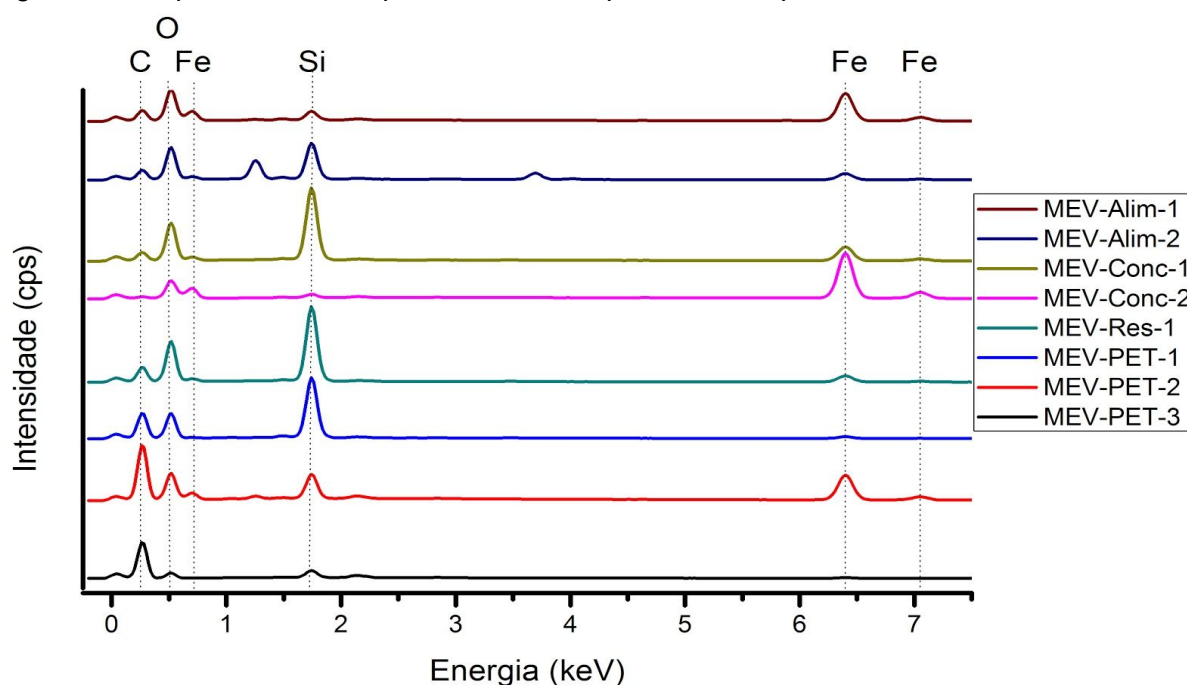
Os espectros obtidos por microanálise por EDS são apresentados na Figura 25, apenas com os elementos de interesse (ferro, oxigênio, silício e carbono).

Figura 24 - Micrografia obtida por MEV (à esquerda) e mapeamento químico do ferro (Fe), oxigênio (O), silício (Si) e carbono (C), para os pontos amostrais 1 e 2 do Fe-Alim (MEV-Alim-1 e MEV-Alim-2), os pontos 1 e 2 do Fe-Conc (MEV-Conc-1 e MEV-Conc-2), o ponto 1 do Fe-Res (MEV-Res-1) e os pontos 1, 2 e 3 do Fe-PET (MEV-PET-1, MEV-PET-2 e MEV-PET-3)



Fonte: Da autora.

Figura 25 - Espectros obtidos por microanálise por EDS nos pontos amostrais



Fonte: Da autora.

As porcentagens mássicas dos elementos químicos presentes nos pontos amostrais dos materiais sólidos, realizadas por microanálise semiquantitativa por EDS são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Distribuição proporcional em massa dos elementos químicos presentes nos pontos amostrais por EDS

Amostras		Elemento químico (% m/m)				
Sólidos	Ponto amostral	Fe	O	Si	C	Demais
Fe-Alim	MEV-Alim-1	18,87	47,93	2,73	29,80	0,67
	MEV-Alim-2	4,49	51,85	6,89	29,93	6,84
Fe-Conc	MEV-Conc-1	8,88	50,71	11,72	28,35	0,34
	MEV-Conc-2	56,81	31,09	1,55	9,84	0,70
Fe-Res	MEV-Res-1	3,31	51,56	10,08	34,91	0,14
Fe-PET	MEV-PET-1	0,94	41,38	7,81	49,57	0,30
	MEV-PET-2	9,23	32,05	2,21	55,99	0,52
	MEV-PET-3	0,67	23,66	1,68	73,76	0,24

Fonte: Da autora.

Os espectros mostram a dispersão e intensidade dos principais elementos analisados, e juntamente com a análise da Tabela 7, nota-se que a amostra Fe-Alim contém maiores impurezas (6,84%) e bastante oxigênio (51,85%), a Fe-Conc possui

maior teor de ferro (56,81%), a Fe-Res contém bastante silício, e a Fe-PET tem o maior pico de carbono (73,76%).

É possível perceber, analisando os dados obtidos diretamente pelo EDS, em conjunto com a observação das imagens, que o ponto amostral MEV-Alim-1 trata-se de um grão de óxido de ferro, bem visível na Figura 24 e indicado também pelo EDS (os maiores picos são de ferro e oxigênio). Já o ponto MEV-Alim-2 mostra que a Fe-Alim é a amostra mais impura de todas, apresentando magnésio (4,7%), cálcio (1,81%) e alumínio (0,33%), em um total de 6,84% de impurezas, ou seja, em concentrações muito superiores que os demais sólidos, com total máximo de impureza de 0,7% para os pontos amostrais analisados.

Nota-se que o ponto amostral MEV-Conc-2 é um grão de óxido de ferro (grande concentração de ferro e oxigênio, sugerido também na Figura 24) e é o ponto amostral com menor teor de carbono, enquanto que o MEV-Conc-1 da mesma amostra sólida mostra outro ponto, com um grão de sílica (óxido de silício), pois apresenta alta concentração de sílica e oxigênio, bem visível na Figura 24.

A amostra MEV-Res-1, apesar de não ter um valor alto de silício, nota-se na Figura 24 o tom azul bem acentuado, indicando a presença de um grão de areia (sílica). Esse ponto amostral também mostra que a análise é semiquantitativa, ou seja, não representa a homogeneidade da amostra, visto que Augusto e Mac Leod (2019) mostraram que o Fe-Res era o sólido com maior teor de sílica. Além disso, nesse ponto, o carbono está em alta concentração, diferente do apresentado por Augusto e Mac Leod (2019), mas ainda é bem abaixo do Fe-PET, que contém o composto orgânico formado por carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O). Esta diferença é mais notória em amostras de resíduos devido à heterogeneidade do tipo de amostras. Os três pontos amostrais da Fe-PET mostram uma elevada quantidade de carbono (pelo menos 49,57%, contra 34,91% da segunda amostra com maior teor de carbono, pelos dados obtidos pontualmente no EDS), justificável pela presença de PET.

O ponto MEV-PET-1 possui maior teor de sílica em comparação com os demais pontos da Fe-PET, e analisando a Figura 24, o grão apresentado é de óxido de silício. Já o ponto MEV-PET-2, possui maior concentração de ferro que os demais, e olhando a Figura 24, supõe-se tratar de um grão de óxido de ferro, que

está presente no Fe-PET, porém, em menor quantidade comparado aos demais sólidos analisados, de acordo com a amostra e com a Tabela 3, com os dados apresentados por Augusto e MacLeod (2019). O ponto MEV-PET-3 possui baixas concentrações de ferro e silício, e a maior concentração de carbono de todos os pontos analisados, e, de acordo com a Figura 24, pode-se falar que se trata da visualização microscópica da fibra de PET (KESHAVARZ; MOHSENI; MONTAZER, 2019; RAHMAN, 2013; SAFAK; KARACA, 2016). Este é o único ponto amostral que não apresenta contornos granulares como os demais, mais um indício de ser uma fibra de PET, que não está presente nos demais sólidos.

5.2 Ensaio de atividade catalítica dos materiais

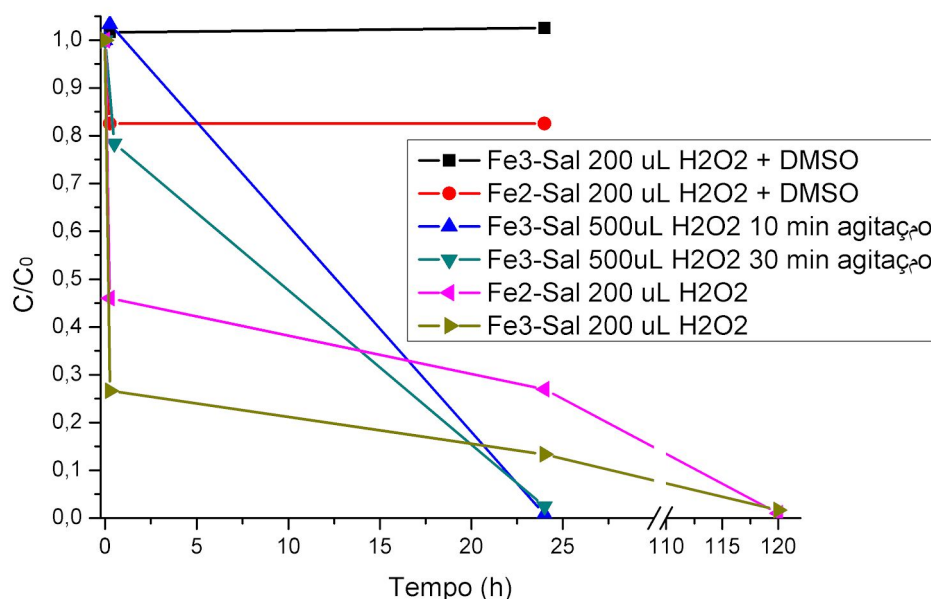
5.2.1 Degradação da fluoxetina utilizando o processo Fenton e tipo-Fenton homogêneo

Os testes iniciais foram feitos com reagentes comerciais para avaliar se seria possível a degradação da fluoxetina pelo processo Fenton (com sal de ferro II) e também na presença de sal de ferro III. A Figura 26 apresenta os resultados obtidos na degradação de FLX utilizando os sais comerciais como catalisadores e o peróxido de hidrogênio como agente oxidante.

Observa-se que os sais de ferro (Fe2-Sal e Fe3-Sal) são capazes de promover a oxidação da fluoxetina, alcançando degradação de até 99% (Figura 26), na condição de 200 µL de oxidante com sal de ferro II com 5 dias de reação, e na condição de 500 µL de oxidante com sal de ferro III, 10 minutos de agitação e 24 horas de reação. Os melhores resultados foram obtidos com o sal de ferro III, sendo que o catalisador de Fe2-Sal degradou 73% e o de Fe3-Sal 84%, nas mesmas condições experimentais com 24 horas de reação (Figura 26). Entretanto, aos cinco dias de reação, os resultados são equivalentes, portanto, a degradação mais rápida da fluoxetina com o Fe³⁺ talvez possa ser explicada pelo fato das amostras com Fe²⁺ apresentarem formação de precipitado suspenso, provavelmente uma espécie de coagulação química formada na catálise homogênea (devido à solubilidade dos

sulfatos de ferro em água), porém, a formação desse complexo não foi observada com o catalisador Fe3-Sal.

Figura 26 - Testes iniciais com sais comerciais de sulfato de ferro II e sulfato de ferro III, variando o volume de oxidante, o tempo de agitação e a presença de inibidor DMSO



Fonte: Da autora.

Nota: Condições - 10 mg do sal de ferro, 200 ou 500 μL de H_2O_2 com 9,8 ou 9,5 mL de FLX $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (volume para completar 10 mL finais), com presença ou não de inibidor de radicais (DMSO) e com ou sem agitação.

Outra explicação é o fato da velocidade de reação ser muito rápida no processo Fenton homogêneo, fazendo com que pequenas variações de tempo (como a demora nas injeções) cause uma variação tão significativa já no primeiro momento. Além disso, o fato da degradação não variar consideravelmente entre 24 horas e cinco dias, e nem mesmo de ter uma variação tão significativa entre 0,5 e 24 horas, justifica o uso de catalisadores heterogêneos, com períodos inferiores de tempo. Além disso, a eficiência do processo Fenton depende de diversos fatores, como a concentração do H_2O_2 e das espécies de ferro, da concentração e das propriedades do poluente analisado (CESARO; BELGIORNO, 2016).

O efeito de variação de tempo de agitação e de quantidade de oxidante foi avaliado com catalisador de Fe3-Sal, devido aos melhores resultados com este catalisador. Nos primeiros minutos de reação (tempo = 30 minutos), observa-se que o aumento do volume de peróxido de 200 μL para 500 μL resultou numa diminuição

de degradação da FLX (68% com 200 µL versus 6% com 500 µL), provavelmente devido à competição entre os radicais, conforme Augusto (2018) já havia proposto. Mesmo com agitação (que colabora com o aumento da velocidade da reação, como pode ser percebido pela variação entre a amostra com 10 e a com 30 minutos de agitação) e maior tempo de reação, as amostras com maior volume de oxidante (500 µL) foram degradadas mais lentamente do que as amostras com menor volume (200 µL), mostrando que a proporção de massa de catalisador com o volume de oxidante influencia na velocidade da reação.

Com 24 horas de reação, a maior quantidade de oxidante, apresenta um efeito positivo, comparado com a reação usando 200 µL (84% com 200 µL versus 99% com 500 µL), como mostra a Figura 26.

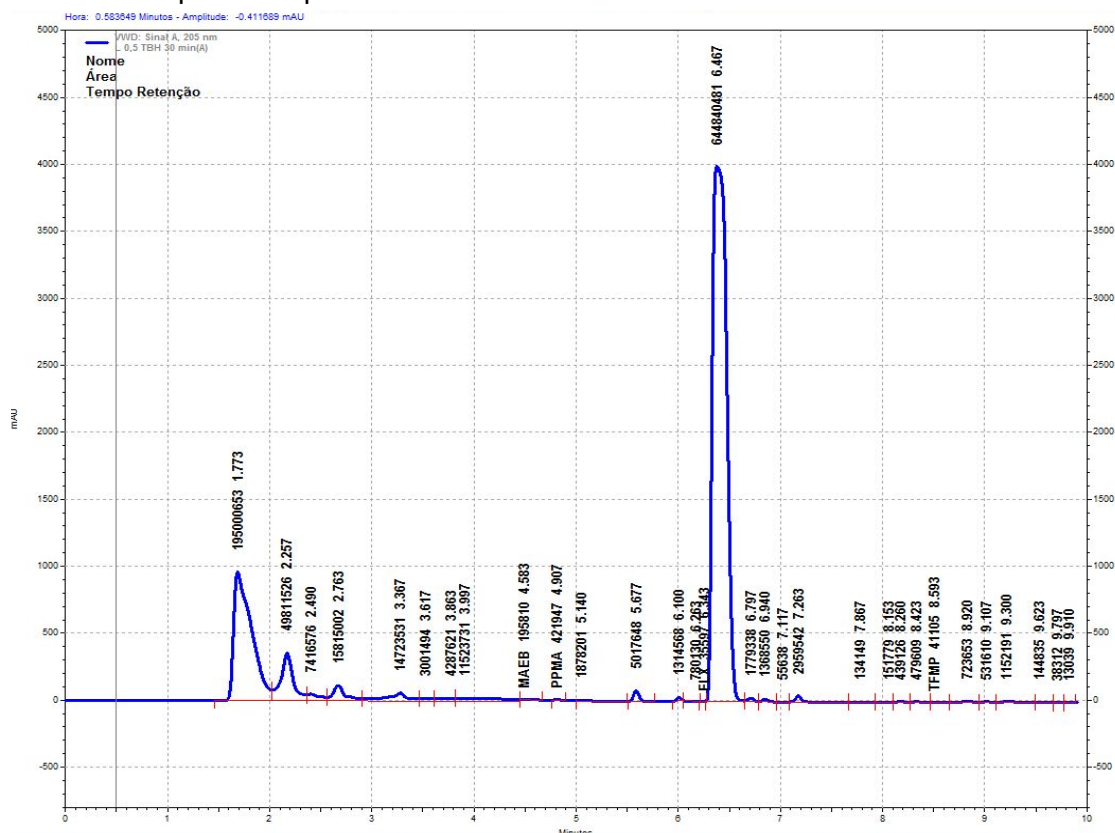
Para indicar se o mecanismo de degradação do método utilizado era radicalar, foi adicionado o reagente DMSO, que é conhecido como agente sequestrante de radicais hidroxilas (ABOU DALLE *et al.*, 2017). Os resultados de degradação na presença da FLX mostram que o DMSO provoca uma inibição da degradação do fármaco, especialmente na utilização do Fe³⁺ como catalisador, onde a degradação do fármaco foi nula, e na presença de Fe²⁺, a conversão foi inferior a 20% (Figura 26), indicando que o mecanismo envolvido é radicalar e que DMSO capturou os radicais hidroxila gerados na reação catalítica e bloqueou o progresso da reação, de acordo com a reação da Equação 9, apresentada por Moreira e colaboradores (2019).



Verificou-se a influência do oxidante terc-butilhidroperóxido (TBHP) para a degradação da fluoxetina. Entretanto, os resultados não foram satisfatórios, pois o pico da fluoxetina aumentou 50 vezes em relação a concentração inicial, mascarando a concentração real da fluoxetina, indicando que ocorreu a sobreposição de subproduto do TBHP (álcool de t-butila) com a fluoxetina. Além disso, esse oxidante apresenta maior toxicidade, devido ao caráter corrosivo, perigoso ao meio ambiente e carcinogênico/mutagênico, e interfere no resultado,

como se fosse aproximadamente 50 vezes maior que a concentração inicial da fluoxetina, como pode-se observar na Figura 27.

Figura 27 - Cromatograma da FLX com oxidante TBHP e catalisador sulfato de ferro III, mostrando que o oxidante TBHP sobrepõe o pico da fluoxetina, não sendo possível quantificá-la corretamente



Fonte: Da autora.

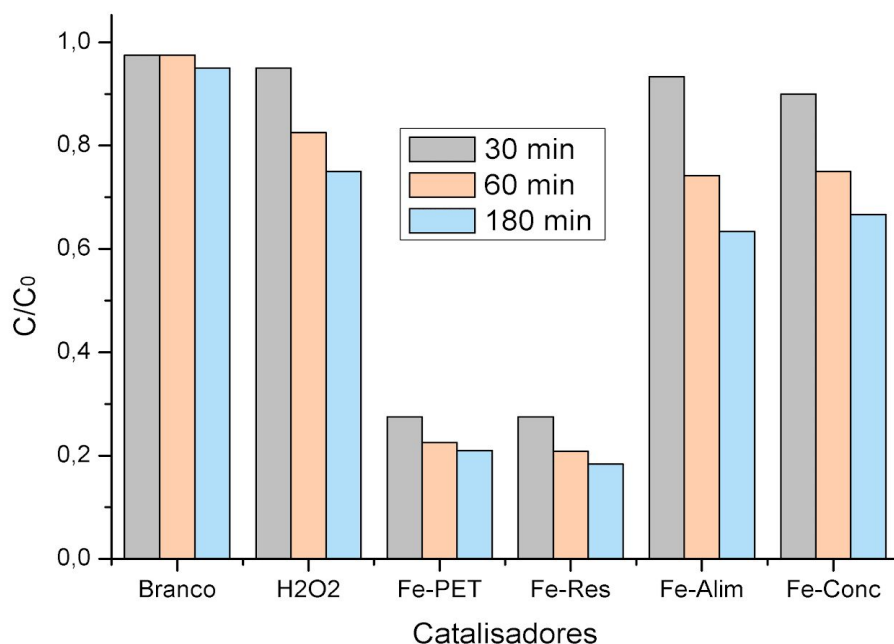
Nota: Condições - 10 mg do sal de ferro III, 200 μL de H_2O_2 com 9,8 mL de FLX 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e 30 minutos de agitação.

5.2.2 Adsorção e degradação da fluoxetina utilizando resíduos de mineração por processo Fenton e tipo-Fenton heterogêneo

Os resíduos de mineração Fe-Alim, Fe-Conc e Fe-Res foram testados (como A, C e R) por Augusto e colaboradores (2018) na degradação dos corantes azul de metileno e rodamina B, e do fármaco paracetamol, tendo resultados favoráveis no uso por processos oxidativos avançados. Como continuidade dos trabalhos do grupo de pesquisa, esses materiais foram testados na degradação da fluoxetina.

Os resultados dos testes em branco, reação na presença de apenas oxidante, e os testes oxidativos com os resíduos de mineração como catalisadores, são apresentados na Figura 28.

Figura 28 - Testes da FLX pura (branco), com oxidante (H_2O_2) e com os catalisadores de resíduos de mineração e oxidante, analisados com 50 horas do início da reação, com diferentes tempos de agitação



Fonte: Da autora.

Nota: Condições - Agitação magnética, durante 30, 60 ou 180 minutos. "Branco" com 10 mL de FLX 10 mg.L^{-1} . Demais com 9,75 mL de solução de FLX 10 mg.L^{-1} e 250 μL de H_2O_2 , além de 9 mg de catalisador (exceto no "H2O2"), em temperatura aproximada de 20°C .

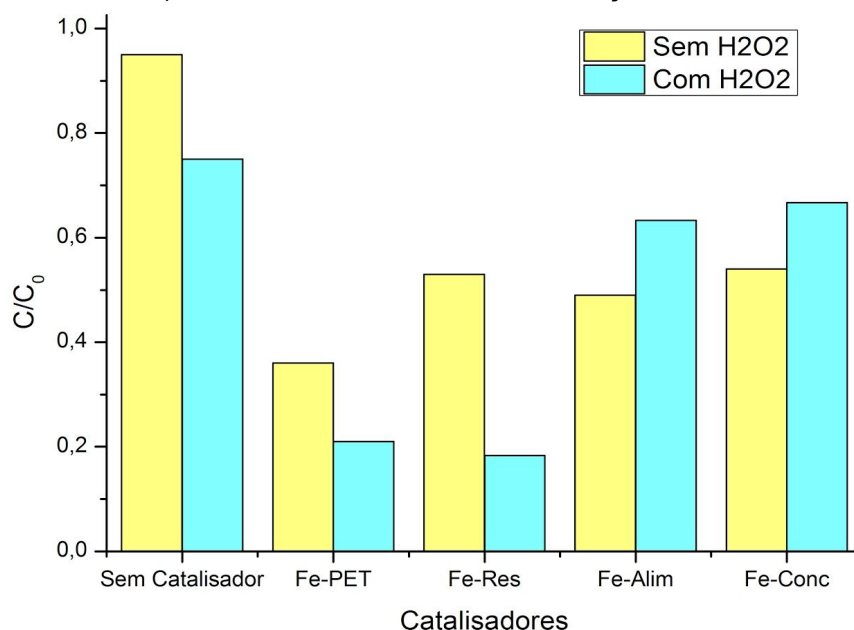
A amostra do branco (contendo apenas FLX 10 mg.L^{-1}) foi utilizada como parâmetro de degradação das demais amostras, onde pode-se observar que a amostra sofre baixíssima degradação, o que justifica um estudo para degradação da fluoxetina. A verificação da degradação da fluoxetina poderia ser feita através da quantificação dos subprodutos, mas pode-se dizer que houve degradação, visto que pelo menos um dos picos dos subprodutos (MAEB, PPMA ou TFMP) foi observado. Importante lembrar que a formação de subprodutos pode gerar compostos de maior toxicidade que os contaminantes analisados, podendo até terem um processo de degradação ainda mais complexo (CESARO; BELGIORNO, 2016).

Já a amostra contendo o oxidante além da fluoxetina, mostra que o H_2O_2 consegue degradar o fármaco, mas que a reação é lenta. Com a adição dos

catalisadores, a fluoxetina é degradada mais rapidamente, visto que eles diminuem a energia de ativação, acelerando a reação.

Os testes sem oxidante (Figura 29) mostram que pode haver, além da degradação (visto que foram observados outros picos além da fluoxetina), a adsorção da FLX pelos catalisadores, já que houve redução de pelo menos 40% da fluoxetina sem o uso do oxidante, porém também poderia ser degradação por outros mecanismos diferentes ao processo Fenton. Para confirmar, precisaria fazer os testes de dessorção além da adsorção. A baixa área superficial dos catalisadores não pode ser utilizada como parâmetro único para dizer que não há adsorção, mas novos testes precisam ser realizados, considerando que os catalisadores Fe-Alim e Fe-Conc tiveram melhores resultados sem o oxidante, o que não era esperado, já que normalmente ocorre adsorção mais degradação. Além disso, a sílica presente nos catalisadores também auxilia na adsorção e degradação de compostos (FIGUEIREDO *et al.*, 2020; JIN *et al.*, 2020; LV *et al.*, 2020).

Figura 29 - Testes de comparação de adsorção e de degradação entre apenas FLX (branco) e com os catalisadores de resíduos de mineração (na presença e ausência de oxidante), analisados com 50 horas de reação, com 180 minutos de agitação



Fonte: Da autora.

Nota: Condições - Agitação magnética, durante 180 minutos. Com 9 mg de catalisador, exceto para "Sem Catalisador". "Sem H₂O₂" com 10 mL de solução de FLX 10 mg.L⁻¹ e "Com H₂O₂" com 9,75 mL de solução de FLX 10 mg.L⁻¹ e 250 µL de H₂O₂.

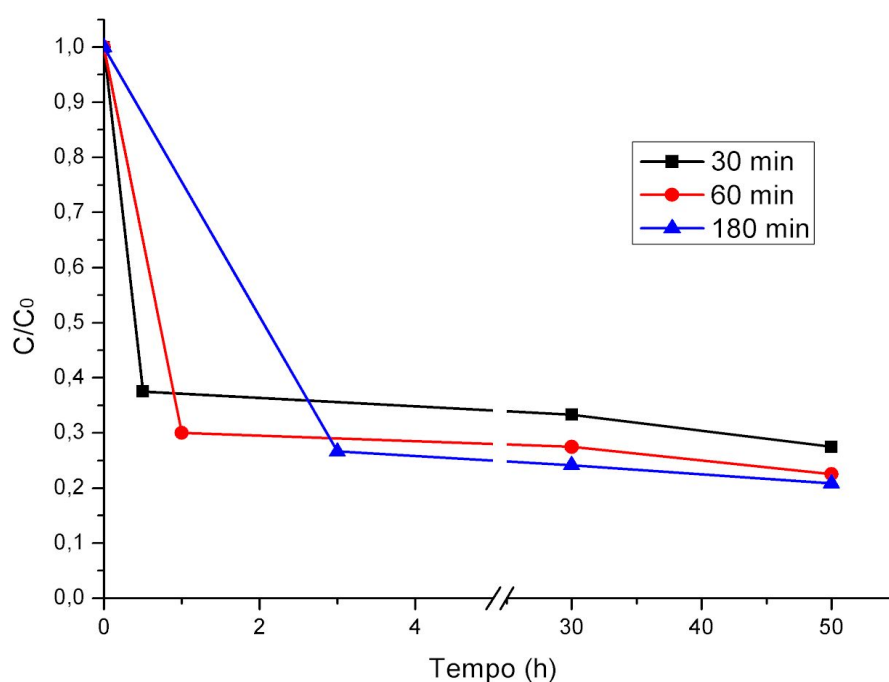
É possível perceber que a agitação melhora o processo de degradação, pois sempre se tem uma maior degradação nas amostras quando agitadas, ou seja, o processo é limitado pela transferência de massa externa (TME), já que o aumento da velocidade de escoamento (ou seja, a agitação) diminui a camada limite, favorecendo a TME e permitindo maior acesso aos sítios ativos presentes nos catalisadores. Lembrando que, além da degradação, há também o processo de difusão, por se tratar de um sistema catalítico heterogêneo. Como os resíduos possuem uma composição mais complexa, com sítios ativos e materiais inertes, é necessária maior agitação para que ocorra maior conversão, já que o acesso aos sítios ativos é dificultado pela complexidade de sua composição (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Além disso, as amostras com os catalisadores Fe-Alim e Fe-Conc apresentaram taxas de degradação menores que 37%, mesmo com três horas de agitação e mesmo com 50 horas de reação. As amostras Fe-Res e Fe-PET permitiram a maior degradação da fluoxetina, visto que o ferro disperso em sílica pode contribuir para a adsorção e degradação de compostos, fato este que justifica o uso de resíduos de mineração (com baixo teor de ferro), misturado ou não ao resíduo de PET (JIN *et al.*, 2020; LV *et al.*, 2020).

A Figura 30 apresenta a degradação da fluoxetina com diferentes tempos de agitação com o catalisador Fe-PET, e como os valores de degradação diminuíram pouco ao longo do tempo, foram apresentados apenas os dados com 50 horas de reação.

A injeção de amostras que ficaram na geladeira e depois foram filtradas mostra que a temperatura da geladeira impede que as reações continuem, inibindo a degradação, como pode-se observar na Tabela 8, cujo armazenamento em geladeira atenua a degradação da amostra para ambos os catalisadores. Vale salientar que a temperatura ambiente também interfere na velocidade da degradação do produto, dessa forma, esse fato sugere que se tenha um mínimo controle da temperatura ambiente, principalmente em cidades com invernos ou verões rigorosos.

Figura 30 - Comparação de diferentes tempos de agitação (30, 60 e 180 minutos) após reinjeções (análises no HPLC) com 30 e 50 horas de reação, da amostra com 9 mg de catalisador Fe-PET, 245 μL de H_2O_2 e 9,75 mL de FLX 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$



Fonte: Da autora.

Tabela 8 - Degradação de fluoxetina em diferentes tempos de reação, armazenados ou não em geladeira

Tempo de reação (h)	30,0	50,0	30,0	50,0	50,0
Tempo na geladeira (h)	0,0	0,0	30,0	30,0	50,0
Degradação com Fe-PET (%)	77,6	79,4	70,6	76,4	72,6
Degradação com Fe-Res (%)	79,3	81,4	70,7	76,2	75,0

Fonte: Da autora.

Nota: Condições - 9,75 mL de FLX 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e 250 μL de H_2O_2 , com 9 mg dos catalisadores Fe-PET ou Fe-Res.

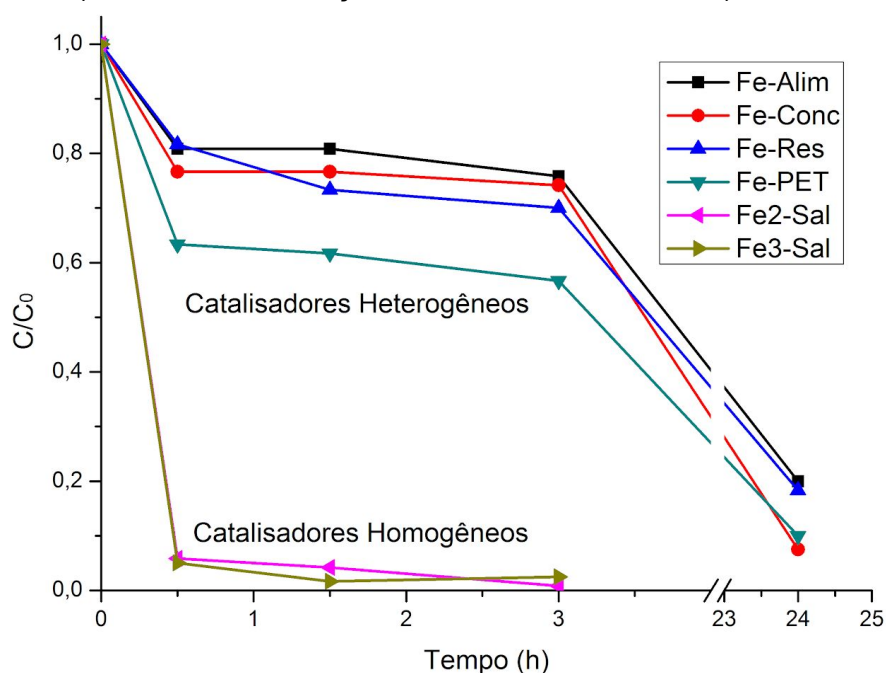
5.2.3 Comparação entre materiais à base de sais comerciais e da indústria de mineração na degradação da fluoxetina

A Figura 31 apresenta a comparação entre todos os catalisadores provenientes da indústria de mineração e os sais comerciais de ferro II e III.

Apesar da catálise homogênea ser mais rápida e os catalisadores serem mais puros (sais comerciais de alto grau de pureza), como os sais são solúveis, os íons

Fe^{2+} e Fe^{3+} ficam na solução, gerando maiores custos para a separação desses íons para poderem ser reutilizados, além do custo de compra desses reagentes. Já na catálise heterogênea, apesar de ser mais lenta, demorando um pouco mais para a reação ocorrer, e dos catalisadores serem de menor pureza (por serem materiais “in natura”), existe a possibilidade de recuperação do catalisador para reutilização por uma simples operação unitária como a filtração, além de serem de baixo custo e serem uma forma de destino para um problema ambiental (OLIVEIRA, FABRIS, PEREIRA, 2013). Zheng e colaboradores (2016) reutilizaram os resíduos de mineração como catalisadores por mais nove vezes, evitando a aquisição de maiores quantidades desses materiais e evidenciando seu potencial uso em catálise heterogênea.

Figura 31 - Comparação entre as catálises homogêneas (sais solúveis) e heterogêneas (resíduos da mineração, contendo óxidos de ferro)



Fonte: Da autora.

Nota: Condições - Mesmas condições para as catálises homogêneas (sais) como as heterogêneas (9 mg de catalisador com 9,75 mL de FLX 10 mg.L^{-1} e $245 \mu\text{L}$ de H_2O_2 , em agitação contínua, sendo retiradas alíquotas nos tempos de 30, 60 e 180 minutos para injeção e análise no HPLC, além do tempo de 24 horas para as catálises heterogêneas).

O uso de catalisadores heterogêneos como os óxidos de ferro na degradação de compostos diminui custos e resíduos, facilitando a limpeza pós-tratamento, com

menores valores de ferro dissolvidos, contribuindo para os processos de Química Verde, além de possuírem alta resistência mecânica e elevada eficiência, podendo ser até maior que dos catalisadores comerciais (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013; YE *et al.*, 2020a).

A partir destes dados, é possível notar que mesmo que os catalisadores dos resíduos de mineração sejam menos eficientes que os sais comerciais (por demorarem mais tempo para degradar o fármaco, já que o processo Fenton heterogêneo é mais lento que o homogêneo e que o acesso aos sítios ativos pode ser dificultado pelos interferentes, por se tratar de um resíduo que pode variar muito a sua composição), justifica-se o uso de catalisadores a partir dos resíduos, mesmo com baixo grau de pureza quando comparado aos sais comerciais, pois além de precisarem ter melhores destinos e poderem adsorver e degradar contaminantes orgânicos como a fluoxetina, ainda podem ser utilizados diretamente como encontrados nas barragens de rejeitos, com um mínimo de processamento (moagem), ou ainda numa mistura mecânica com outro resíduo (no caso, de PET) (AUGUSTO; MAC LEOD, 2019; YE *et al.*, 2020a).

Entre os catalisadores de resíduos de mineração estudados, observa-se que o resíduo de mineração com menor teor de ferro, proveniente da etapa de rejeito, associado ao polímero PET (Fe-PET) foi o melhor catalisador, visto que o PET auxilia na dispersão do resíduo, deixando a amostra mais homogênea, o que contribuiu para o alcance de valores de degradação de fluoxetina de até 43,1% em 3 horas de reação, evidenciando o grande potencial desses catalisadores suportados e que podem ter condições catalíticas otimizadas através do delineamento composto central rotacional para uma degradação ainda mais eficiente. O PET mostrou-se importante para a dispersão do ferro e para a adsorção, conforme a Figura 29.

Para melhorar a atividade desses catalisadores que possuem baixa área superficial e pequeno volume de poros, deve-se aumentar o número de sítios ativos, e determinar a influência da massa de catalisador e volume de oxidante, sendo o DCCR uma ferramenta útil para chegar na melhor condição de degradação da fluoxetina (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013; RODRIGUES; IEMMA, 2009).

5.2.4 Planejamento experimental por Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)

Após os testes iniciais com sais comerciais e com os resíduos disponíveis, pode-se partir para uma melhor condição dos experimentos. Para calcular a condição otimizada de degradação da fluoxetina, utilizou-se o planejamento experimental do DCCR para a massa de catalisador e para o volume de oxidante, variando-se a massa de catalisador (Fe-Res e Fe-PET) entre 5 e 45 mg (sendo o ponto central de 25 mg) e o volume do oxidante entre 10 e 490 μ L (sendo o ponto central de 250 μ L). Os resultados obtidos com o Fe-PET e com o Fe-Res são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Valores reais de massa de catalisador e volume de oxidante, dados codificados de massa e volume, e porcentagem de degradação de fluoxetina com os catalisadores Fe-PET e Fe-Res

Massa (mg)	Volume (μ L)	Massa (M)	Volume (V)	Degradação com Fe-PET (%)	Degradação com Fe-Res (%)
25	250	0	0	41,9	39,3
25	250	0	0	44,7	49,6
25	250	0	0	41,4	53,9
11	80	-1	-1	27,0	33,6
39	80	+1	-1	50,6	51,4
11	420	-1	+1	32,4	55,7
39	420	+1	+1	56,8	60,2
5	250	-1,41	0	22,5	38,8
45	250	+1,41	0	57,0	55,9
25	10	0	-1,41	36,2	83,1
25	490	0	+1,41	47,7	47,0

Fonte: Da autora.

Para o estudo de degradação, considerou-se significativos os parâmetros (Apêndice C) com p-valores (probabilidade de significância) menores que 5% ($p < 0,05$). O coeficiente de regressão é uma fórmula para prever o resultado. Enquanto o desvio padrão se refere ao índice de dispersão da amostra em relação à média, o erro padrão auxilia na avaliação da confiabilidade da média calculada. Assim, a amostra Fe-PET possui um baixo valor de erro padrão, com valores confiáveis.

Como o intervalo de confiança é de 95%, analisando os p-valores obtidos, todos os resultados maiores que o nível de significância (0,05) não são estatisticamente significativos, sendo considerados e incorporados aos resíduos no cálculo da análise de variância (ANOVA), que testa a igualdade entre as médias, apresentado na Tabela 10. Para o Fe-PET, os resultados são melhores do que para o Fe-Res, porque todos os termos lineares, quadráticos e de interação com o catalisador Fe-Res, apresentaram um p-valor maior que o nível de significância, ocasionando um valor muito alto de resíduos (erro) para o Fe-Res (Tabela 10), apesar do alto valor do f calculado (relação do quadrado médio da regressão com o dos resíduos), que mostra a dispersão em relação à média. Esse resultado provavelmente é devido aos valores centrais, que sofrem maiores oscilações para o Fe-Res, enquanto que para o Fe-PET, as degradações obtidas nos três pontos centrais ficaram muito próximas entre elas, o que permitiu que os termos lineares ficassem com valores menores que o nível de significância, não sendo incorporados aos resíduos, obtendo um melhor ajuste linear dos resultados.

Tabela 10 - ANOVA para a degradação da FLX com os catalisadores Fe-PET e Fe-Res

Fonte de variação	Catalisador	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F calc	p-valor
Regressão	Fe-PET	4,35	3	1,450	0,4583	0,7400
	Fe-Res	912,83	3	304,277	5,4055	0,1601
Resíduos	Fe-PET	6,33	2	3,160		
	Fe-Res	112,58	2	56,290		
Total	Fe-PET	10,68	5	2,140		
	Fe-Res	1025,41	5	205,082		

Fonte: Da autora.

É possível perceber que os erros totais (soma dos quadrados da regressão e dos resíduos) estão bem maiores para o Fe-Res do que para o Fe-PET, embora o p-valor tenha sido mais alto. Porém, o p-valor dos dois catalisadores é superior a 0,05, indicando que os dados são modificados adequadamente e as variações do

modelo da superfície de resposta quadrática podem ser desprezados quando comparados ao erro puro (AGHAEINEJAD-MEYBODIA *et al.*, 2019).

O F calculado é a dispersão em relação à média, mostrando que para o Fe-PET essa dispersão é baixa (o quadrado médio dos resíduos é maior que da regressão), enquanto que para o Fe-Res, esse valor é alto (quadrado médio dos resíduos é bem inferior ao da regressão), indicando muita dispersão em relação à média. O valor de F também deve ser comparado com o F tabelado no nível de significância $\alpha = 0,05$, pois se o F calculado for maior, o modelo está prevendo bem os dados experimentais. O F tabelado ($F_{0,05,3,2}$ ou $F_T^{5\%} = 19,16$, com $GL_1 = 3$ e $GL_2 = 2$) é maior que o F calculado de ambos os catalisadores, ou seja, o intervalo de confiança de 95% foi superestimado, já que este resultado verifica o poder de previsão do modelo ajustado (AGHAEINEJAD-MEYBODIA *et al.*, 2019; MONTGOMERY; RUNGER, 2009).

Com o objetivo de testar os vários modelos (primeira e segunda ordem, com e sem interação entre os fatores) e definir qual deles pode ser utilizado, deve-se observar os valores de variação explicada (R^2) calculados a partir dos modelos de regressão e que idealmente se aproxime de 1, sendo que os valores encontrados para cada modelo estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Modelos de regressão com o ajuste obtido (R^2)

Ordem do modelo	Interação entre fatores	Variação explicada (R^2)	
		Fe-PET	Fe-Res
Primeira	Não	0,9846	0,1808
Primeira	Sim	0,9847	0,2058
Segunda	Não	0,9916	0,3960
Segunda	Sim	0,9917	0,4201

Fonte: Da autora.

Para o catalisador Fe-PET, qualquer modelo se ajusta satisfatoriamente, pois a dispersão em PET parece ter permitido maior homogeneidade nos processos envolvidos. Nesse caso, convém usar o modelo mais simples, de menor

complexidade, para facilitar os cálculos, sendo o modelo de primeira ordem sem interação. Já para o Fe-Res, os dados possuem várias incoerências, deixando o valor de R^2 muito abaixo do esperado, justificável pela heterogeneidade do material. Apesar de nenhum modelo ser o ideal para o Fe-Res, o melhor modelo é o de segunda ordem com interação, então esse modelo será utilizado para ambos os catalisadores. A porcentagem de degradação da fluoxetina utilizando o Fe-PET como catalisador pode ser escrita pela Equação 10, enquanto que a Equação 11 descreve a porcentagem de degradação da fluoxetina com Fe-Res, sendo que o M e o V devem ser substituídos por valores codificados (considerando a codificação utilizada para o modelo):

$$\text{Degradação (\%)} = 42,66325 + 12,11667*M - 1,24885*M^2 + 3,48725*V - 0,14226*V^2 - 0,2*M*V, \quad (10)$$

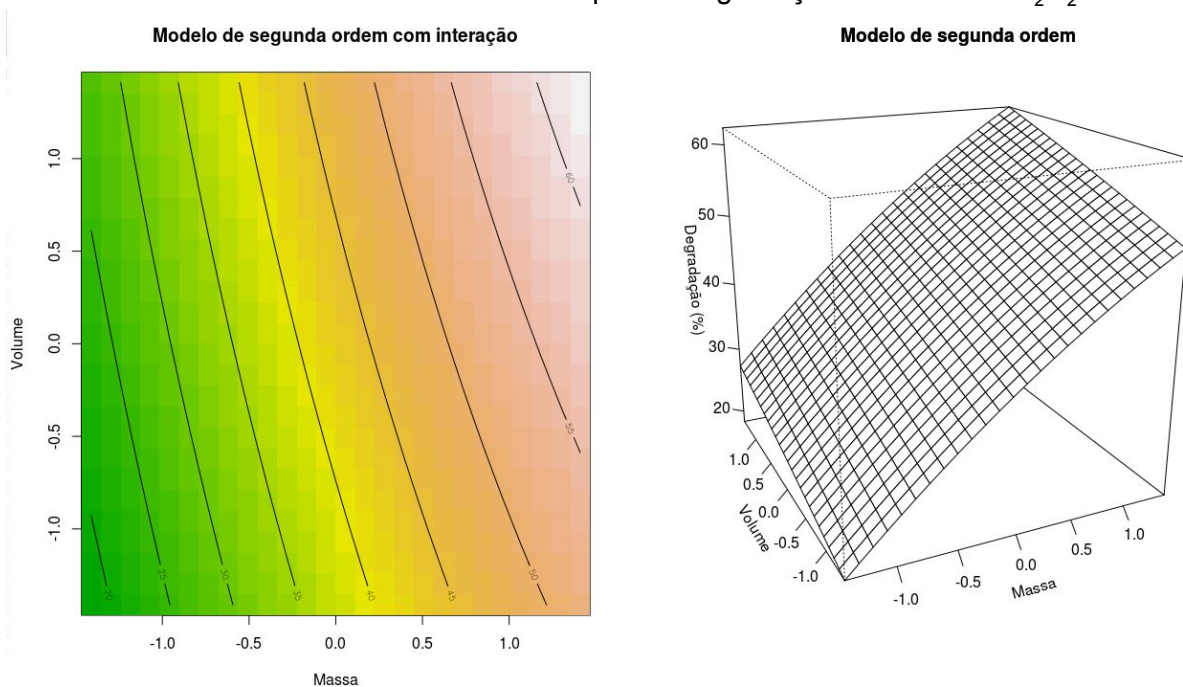
$$\text{Degradação (\%)} = 47,6239 + 5,8187*M - 1,6533*M^2 - 2,5076*V + 7,2496*V^2 - 3,3250*M*V. \quad (11)$$

A superfície de resposta obtida pelas equações 10 e 11 são apresentadas nas Figuras 32 e 33, respectivamente, mostrando que a condição otimizada ainda não se encontra dentro dos valores estabelecidos, mas que melhores resultados serão obtidos com a maior massa de catalisador (45 mg) e maior volume de oxidante (490 μL), quando utiliza-se o Fe-PET, e menor volume de oxidante (10 μL) quando se utiliza o Fe-Res. Porém, devido ao baixo valor do ajuste linear, provavelmente a superfície de resposta do Fe-Res não seja condizente com a realidade, porque o fato de uma menor massa apresentar menor número de sítios ativos, indica que precisaria de maior volume de oxidante. Já com o Fe-PET, a presença do oxidante favorece, mas em comparação à massa, tem um impacto menor na degradação da fluoxetina (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

De acordo com Rodrigues e lemma (2009), para 2 variáveis, o tipo de planejamento mais indicado é o DCCR, mas pode acontecer de não ser possível determinar a condição ótima em um primeiro planejamento, sendo necessário outro DCCR com a faixa de estudo modificada, a partir da análise de superfície de resposta obtida no primeiro planejamento. Dessa forma, justifica-se refazer os experimentos com uma faixa de estudo mais próxima da condição otimizada, além

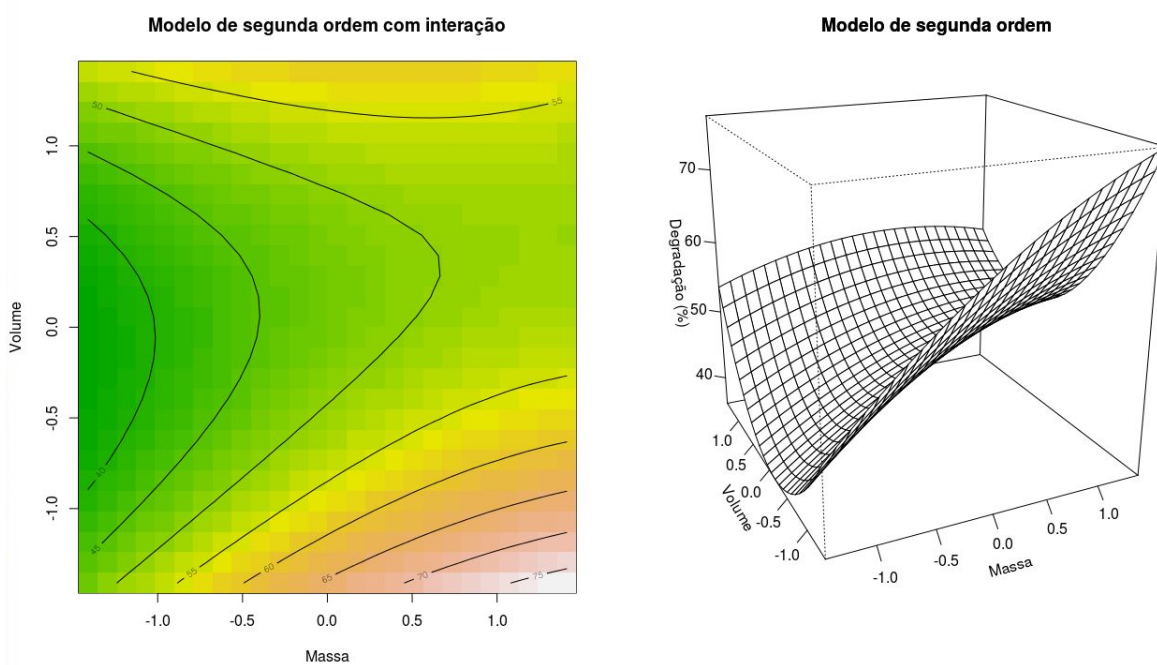
da necessidade de melhorar o ajuste linear (R^2) e do aprimoramento das características dos catalisadores.

Figura 32 - Curvas de contorno e superfície de resposta em função da massa de catalisador Fe-PET e do volume de oxidante para a degradação de FLX com H_2O_2



Fonte: Da autora.

Figura 33 - Curvas de contorno e superfície de resposta em função da massa de catalisador Fe-Res e do volume de oxidante para a degradação de FLX com H_2O_2



Fonte: Da autora.

Além disso, esses testes também demonstram que há poucos sítios expostos, o que é sugerido com o resultado de pequenos volumes de poros e baixas áreas superficiais obtidas pelo BET, fazendo com que o oxidante demore muito para oxidar a fluoxetina, ou seja, exige maior tempo de reação e maior massa, conforme obtido no DCCR, por conta de ser um catalisador mássico, que necessita de grande dispersão. Catalisadores com alta área superficial permitem o aumento do contato entre os reagentes e a superfície do catalisador, potencializando a atividade catalítica, e no caso de serem heterogêneos, são facilmente separáveis do meio reacional devido à sua insolubilidade (REZENDE *et al.*, 2019).

Já os testes isolados com pontos extremos mostraram a separação do ferro, ou seja, a formação de ferro metálico (Fe^0), na Figura 34, visto que a quantidade de catalisador era bem maior que os testes anteriores. As propriedades magnéticas desses minerais permitem que os catalisadores sejam facilmente removidos da solução (CUERVO LUMBAQUE *et al.*, 2019b).

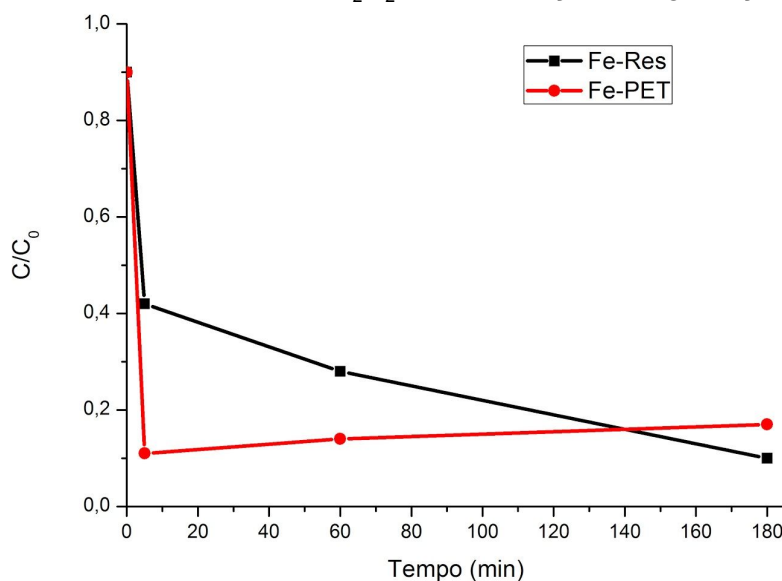
Figura 34 - Separação do ferro após teste com pontos extremos, utilizando o rejeito de mineração (Fe-Res) como catalisador na degradação da FLX com H_2O_2



Fonte: Da autora.

Porém, notou-se que a quantidade de catalisador não poderia ser maior que 100 mg para 10 mL de solução, pois o uso de proporções maiores que essa, de 1% (m/v), tornam a solução muito densa após agitação contínua, dificultando a filtração da amostra antes da injeção. Os resultados dos pontos extremos são apresentados na Figura 35 e mostram que a adsorção e degradação são muito rápidas, pois na primeira injeção, no início da reação, já obteve pelo menos 58% de redução da fluoxetina.

Figura 35 - Testes de valores extremos de massa dos catalisadores (Fe-Res e Fe-PET) e do volume de oxidante (H_2O_2) para adsorção e degradação da fluoxetina



Fonte: Da autora.

Nota: Condições - 100 mg dos catalisadores (Fe-Res e Fe-PET), 1 mL de H_2O_2 e 9 mL de FLX, sendo injetados no início da reação (tempo aproximado de cinco minutos), em uma e três horas de agitação.

Os resultados também mostram que o uso de 100 mg de catalisador de Fe-Res com 1 mL de oxidante conseguiu adsorver e degradar a fluoxetina em até 90% com três horas de agitação, sendo que em uma hora de agitação pelo menos 72% da fluoxetina presente já havia sido adsorvida e degradada, um resultado muito satisfatório para um catalisador heterogêneo. O catalisador Fe-PET mostrou degradação e adsorção superior a 83% logo nos instantes iniciais, mantendo aproximadamente a mesma taxa de degradação, podendo estar dentro da faixa de erro.

A partir desse teste com extremos, um novo DCCR pode ser realizado, com massas maiores que as utilizadas no primeiro planejamento, no limite até 100 mg devido ao fato citado anteriormente da densidade da solução, considerando a concentração máxima de catalisadores na solução de 1% (m/v). Além disso, o volume de oxidante também pode ser aumentado até o limite de 10% (v/v).

Apesar do DCCR ser uma ótima ferramenta para mostrar as melhores condições de trabalho, doses mais baixas dos reagentes geralmente determinam uma redução na inibição da formação de subprodutos (que podem ser até mais

tóxicos que a própria fluoxetina), então tudo deve ser considerado (CESARO; BELGIORNO, 2016).

Infelizmente poucos trabalhos em catálise fazem uso de ferramentas estatísticas como planejamento experimental. Para averiguar se a equação encontrada para a degradação com o Fe-PET é realmente válida, pode-se substituir os valores codificados na equação e comparar com os valores obtidos experimentalmente. A Tabela 12 apresenta esses dados para o catalisador Fe-PET, a partir da substituição dos valores codificados na Equação 10.

Tabela 12 - Comparação entre valores da degradação com Fe-PET experimentais e calculados pelo DCCR para o mesmo catalisador (Equação 10)

Massa (mg)	Volume (uL)	Massa (M)	Volume (V)	Degradação com Fe-PET real (%)	Degradação calculada pelo DCCR (%)
25	250	0	0	41,9	42,7
25	250	0	0	44,7	42,7
25	250	0	0	41,4	42,7
11	80	-1	-1	27,0	25,5
39	80	+1	-1	50,6	50,1
11	420	-1	+1	32,4	32,8
39	420	+1	+1	56,8	56,7
5	250	-1,41	0	22,5	23,1
45	250	+1,41	0	57,0	57,3
25	10	0	-1,41	36,2	37,5
25	490	0	+1,41	47,7	47,3

Fonte: Da autora.

Os valores encontrados pela Equação 10 foram muito próximos dos valores experimentais, provando que o DCCR apresentou uma excelente estimativa de previsão para as melhores condições catalíticas, economizando tempo e reagentes.

5.2.5 Determinação da concentração de fluoxetina por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

O Apêndice D mostra um exemplo de cromatograma e a forma de cálculo para quantificação da fluoxetina. A concentração inicial (C_0) da fluoxetina foi

calculada a partir da injeção da solução de 10 mg.L^{-1} , e utilizada na relação da concentração das amostras pela concentração inicial (C/C_0) para garantia da degradação real do analito.

No método empregado não foi utilizado padrão interno (um composto com tempo de retenção distinto da FLX e de seus subprodutos, e com inércia química) pelo fato de se utilizar apenas soluções aquosas de fármaco, ou seja, não ser uma amostra real, além de não ser uma análise em cromatografia gasosa, que exigiria o uso de padrão interno.

5.2.6 Teste de desalogenação (ion fluoreto) na degradação da fluoxetina

A curva de calibração do íon fluoreto é apresentada no Apêndice E. Os resultados encontrados para as amostras são apresentados na Tabela 13.

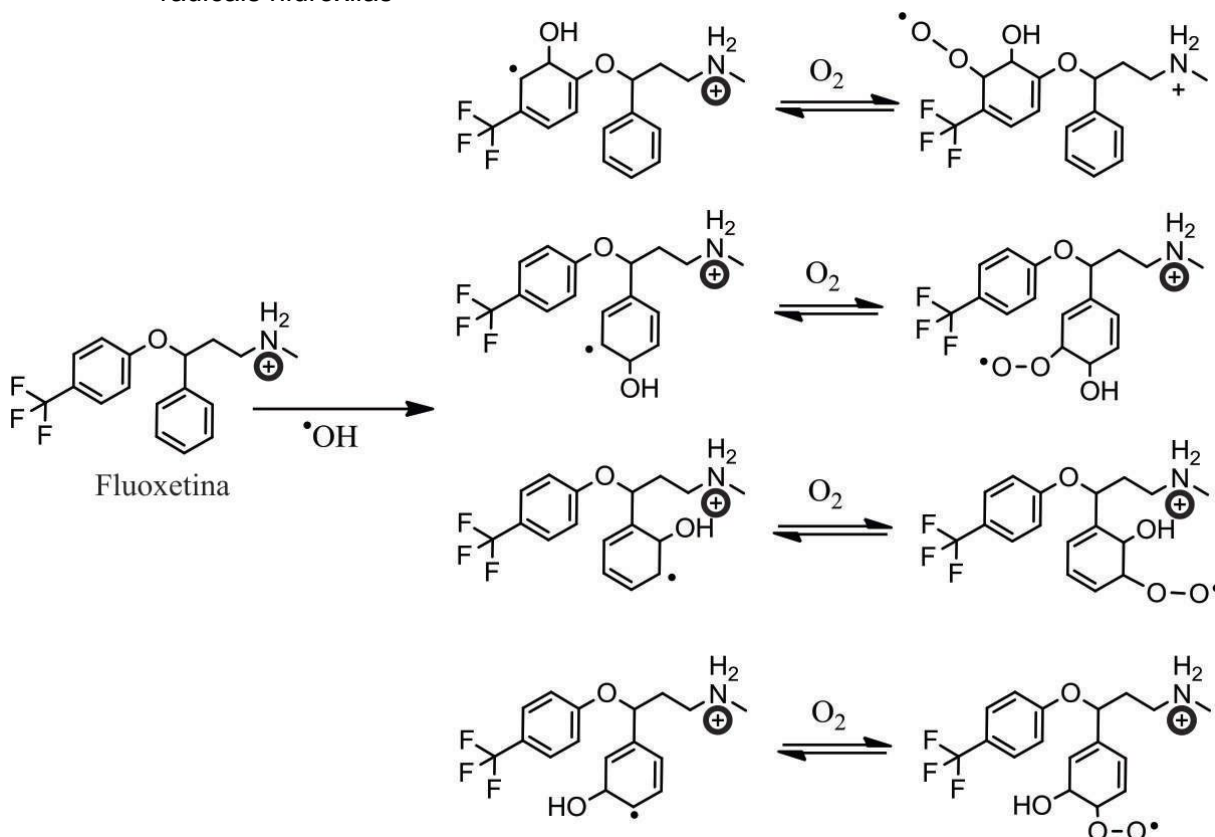
Tabela 13 - Valores encontrados de potencial do íon fluoreto para as amostras com a concentração de fluoreto calculada a partir da Equação 15

Amostra com FLX 10 mg.L^{-1}	E (mV)	Concentração de fluoreto (mg.L^{-1})
Branco	163,7	0,16
H ₂ O ₂ sem catalisador (250 μL)	178,2	0,09
Fe-PET (9 mg + 250 μL H ₂ O ₂)	169,5	0,13
Fe-Res (9 mg + 250 μL H ₂ O ₂)	175,8	0,10
Fe-Alim (9 mg + 250 μL H ₂ O ₂)	178,7	0,09
Fe-Conc (9 mg + 250 μL H ₂ O ₂)	173,0	0,11
0,0 A (25 mg Fe-Res + 250 μL H ₂ O ₂)	159,8	0,19
0,0 B (25 mg Fe-Res + 250 μL H ₂ O ₂)	156,4	0,22
0,0 C (25 mg Fe-Res + 250 μL H ₂ O ₂)	165,2	0,15
-1,-1 (11 mg Fe-Res + 80 μL H ₂ O ₂)	157,1	0,22
+1,-1 (39 mg Fe-Res + 80 μL H ₂ O ₂)	153,5	0,25
-1,1 (11 mg Fe-Res + 420 μL H ₂ O ₂)	164,7	0,16
+1,1 (39 mg Fe-Res + 420 μL H ₂ O ₂)	159,4	0,20
-1.41,0 (5 mg Fe-Res + 250 μL H ₂ O ₂)	156,9	0,22
+1.41,0 (45 mg Fe-Res + 250 μL H ₂ O ₂)	155,0	0,24
0,-1.41 (25 mg Fe-Res + 10 μL H ₂ O ₂)	158,7	0,20
0,+1.41 (25 mg Fe-Res + 490 μL H ₂ O ₂)	166,9	0,14

Fonte: Da autora.

A maior concentração encontrada foi de $0,25 \text{ mg.L}^{-1}$, muito próxima do valor encontrado para o branco (sem oxidante e sem catalisador), que foi de $0,16 \text{ mg.L}^{-1}$, mostrando que provavelmente o mecanismo preferencial de oxidação ocorre através de radicais hidroxila e não favorece a liberação de íon fluoreto, ou seja, provavelmente ocorreu adsorção e oxidação por meio da hidroxilação (OH^-), ou até por outra forma de degradação, sem ocorrer a desalogenação (F^-), mantendo o grupo trifluorometil. Estudos para identificação dos subprodutos e proposta de mecanismo estão sendo investigados, porém, como não houve indícios de desalogenação, uma proposta seria a modificação da molécula sem alteração no grupo trifluorometil, como apresentada por Szabó e colaboradores (2018) na Figura 36.

Figura 36 - Sugestão de formação de subprodutos da degradação da fluoxetina mediada por radicais hidroxilas



Fonte: Adaptado de SZABÓ *et al.* (2018, p. 493).

6 CONCLUSÕES

Os sólidos foram caracterizados por FTIR, mostrando as bandas de óxido de ferro e de sílica, enquanto que o Fe-PET apresentou também as bandas de ligações orgânicas. Foram encontradas baixas áreas superficiais, porém a adsorção está relacionada a outros fatores, como a presença de grupos orgânicos e alto teor de sílica, sendo que os resultados de adsorção são favoráveis com o uso de resíduos de mineração (materiais não porosos ou macroporosos). A análise por DRX mostrou as fases hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magnetita (Fe_3O_4) ou maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) e sílica (SiO_2).

Já a análise por MEV-EDS sugeriu que a amostra proveniente da alimentação (Fe-Alim) é a mais impura, a concentrada (Fe-Conc) possui mais óxidos de ferro (56,81% de ferro em um ponto amostral), a amostra de resíduo (Fe-Res) é a que possui maior teor de silício (justificável por ter mais areia), enquanto que a mistura de Fe-Res com resíduo de PET (Fe-PET) teve o maior teor de carbono (73,76%).

Os testes catalíticos em meio homogêneo para degradação de fluoxetina, poluente orgânico, encontrado em efluentes, foram realizados com sais de ferro por processo Fenton (Fe^{2+}) e tipo-Fenton (Fe^{3+}), obtendo resultados satisfatórios em meia hora de reação. Porém, no processo homogêneo a retirada dos íons ferro é mais custosa que no processo heterogêneo (fácil separação), além dos catalisadores heterogêneos poderem ser reutilizados por diversas vezes (ZHENG *et al.*, 2016).

Quanto aos óxidos de ferro, que estão presentes em resíduos de mineração e são depositados em barragens de rejeitos, podendo causar sérios acidentes socioambientais, esse resíduo foi testado como catalisador em processo Fenton e tipo-Fenton heterogêneo. A fim de melhorar o desempenho do resíduo de mineração como catalisador, utilizou-se como suporte o resíduo de PET, obtendo maiores valores de degradação de fluoxetina, visto que os sítios expostos ficam mais dispersos (amostra mais homogênea). A quantificação da fluoxetina foi realizada no HPLC. O Fe-PET e o Fe-Res tiveram melhores resultados quando comparados ao Fe-Alim e ao Fe-Conc, provavelmente por conta da sílica presente em maior

quantidade no resíduo de mineração e da melhor dispersão do ferro. Notou-se que o uso de oxidante e catalisador com resíduo de mineração com PET (mais homogêneo) é a melhor combinação para adsorção e degradação de fluoxetina, visto que apenas o uso de oxidante (H_2O_2) deixa o processo muito lento, e que sem o oxidante, há a adsorção da fluoxetina nos sólidos. Esses resultados também sugerem que há um limite máximo adequado para o teor de ferro.

A baixa área superficial obtida ($< 1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) sugere uma baixa afinidade para remoção da fluoxetina, assim como a pequena quantidade de poros, visto que a catálise heterogênea por óxidos de ferro tem grande influência pelo tamanho de partícula e pela área específica, dentre outros fatores. Porém, com o uso de suporte polimérico para dispersão do ferro e planejamento experimental (como o DCCR), é possível melhorar essas condições.

Pode ser sugerido que a degradação da fluoxetina ocorre em mecanismo radicalar (provavelmente hidroxilação), visto que o uso de DMSO inibiu a degradação. Porém, o teste de desalogenação do íon fluoreto mostrou que a degradação não é por desalogenação, necessitando de mais estudos para sugerir um mecanismo de reação. Conforme visto no tópico de Processo Fenton, são necessários padrões ou equipamentos específicos para determinação de produtos preferenciais e do mecanismo de reação.

Apesar de outros trabalhos apresentarem taxas ainda maiores de degradação de fluoxetina (CUERVO LUMBAQUE *et al.*, 2019a; MOREIRA *et al.*, 2019), deve-se levar em consideração os custos para remoção dos micropoluentes nas águas. Apesar da degradação ser um pouco mais lenta que em outros processos, a utilização de resíduos de mineração sem tratamento térmico, aliada ao fato das estações de tratamento de efluentes já utilizarem H_2O_2 , e do processo heterogêneo gerar menos resíduo e poder reutilizar o catalisador, são vantagens a serem consideradas. Além disso, os subprodutos formados devem ser menos tóxicos que o poluente original.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Novos estudos devem ser direcionados à verificação dos estados de oxidação dos catalisadores e quantas vezes podem ser reutilizados. No caso dos testes catalíticos, que sejam analisados os mecanismos de formação de alguns dos produtos de degradação da FLX, bem como que sejam quantificados (como PPMA, MAEB e TFMP) para verificação de degradação em amostras reais de águas residuais, e a quantificação da formação de radicais hidroxilas (por exemplo com o uso da cumarina).

Realizou-se o planejamento experimental por DCCR para determinar a melhor condição entre massa de catalisador e volume de oxidante. Porém, após os testes verificou-se que necessitaria refazer os experimentos com maiores valores, mas os testes com pontos extremos mostraram que há um limite experimental (operacional) para isso (no caso da massa de catalisador, não pode ultrapassar 1% de massa no volume da solução final).

Para poder comparar os dois catalisadores com o mesmo tempo de reação, refazer o DCCR para Fe-PET e Fe-Res, para encontrar a melhor faixa de trabalho para os testes nas condições sugeridas na Tabela 14:

Tabela 14 - Sugestão de novo DCCR

Codificação	-1,414	-1	0	+1	+1,414
Massa de catalisador (mg)	20,4	32	60	88	99,6
Volume de oxidante (µL)	204	320	600	880	996

Fonte: Da autora.

A partir do DCCR e com alguns resultados complementares, como área dos reatores (projeto dos reatores a partir da taxa de reação em função da massa utilizada), tempo de catálise, temperatura da reação e equação de Arrhenius (variação da constante de velocidade da reação com a temperatura), pode-se fazer um estudo cinético da reação, considerando a transferência de massa envolvida.

Além disso, sugere-se a realização dos testes de decomposição do H_2O_2 , testes de dessorção além dos testes de adsorção, e as variações na degradação da fluoxetina com a adição de diferentes ácidos (como ácido acético e ácido nítrico), comparativo do efeito do pH (por exemplo em pH = 3 e em pH = 9) e do aumento da temperatura no meio reacional (máximo de 50 °C), além do efeito de promotores (como com óxidos de cálcio, cobre, estanho, magnésio, manganês ou zinco), visto que Zheng e colaboradores (2016) afirmam que elementos metálicos coexistentes, principalmente o cobre, podem acelerar as reações do tipo-Fenton heterogêneas.

Um processo que poderia ser utilizado seria da combinação de diferentes POA's, ou ainda de foto-Fenton solar, visto que a aplicação deste estudo seria em estações de tratamento de águas residuais com incidência de luz solar. Porém, um ponto a se considerar seria o teor de ferro já presente no efluente, já que a adição de mais ferro pode ocasionar até na diminuição da taxa de degradação, dependendo do teor de ferro e da incidência da luz solar (CESARO; BELGIORNO, 2016).

Os resultados dessas análises sugeridas seriam de grande valia para melhoria da remoção de fluoxetina em águas, podendo inclusive serem testadas para demais micropoluentes.

REFERÊNCIAS

- ABOU DALLE, A. *et al.* Efficiency of DMSO as hydroxyl radical probe in an electrochemical Advanced Oxidation Process - reactive oxygen species monitoring and impact of the current density. **Electrochimica Acta**, Suíça, v. 246, p. 1-8, 2017.
- AGHAEINEJAD-MEYBODIA, A. *et al.* Degradation of fluoxetine using catalytic ozonation in aqueous media in the presence of nano- γ -alumina catalyst: experimental, modeling and optimization study. **Separation and Purification Technology**, Bélgica, v. 211, p. 551-563, 2019.
- ALMEIDA, I. M.; JACKSON FILHO, J. M.; VILELA, R. A. G. Razões para investigar a dimensão organizacional nas origens da catástrofe industrial da Vale em Brumadinho, Minas Gerais, Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 35, n. 4, 2019.
- ANA, Agência Nacional de Águas. **Encarte especial sobre a bacia do Rio Doce - rompimento da barragem em Mariana/MG**. Conjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil: Informe 2015. 2016. Disponível em: <http://arquivos.ana.gov.br/RioDoce/EncarteRioDoce_22_03_2016v2.pdf>. Acesso em: 04 ago. 2019.
- ANA, Agência Nacional de Águas. **Relatório de segurança de barragens 2016**. Brasília, 2017. Disponível em: <<http://www.snisb.gov.br/portal/snisb/relatorio-anual-de-seguranca-de-barragem/rsb-2016/relatorio-de-seguranca-de-barragens-2016.pdf/view>>. Acesso em: 04 ago. 2019.
- ANDRADE, F. P. **Espectroscopia no infravermelho (IR)**. UFSJ. 2019. Disponível em: <<https://ufsj.edu.br/portal-repositorio/File/frankimica/Quimica%20Analitica%20Aplicada%20II/Espectroscopia%20no%20infravermelho.pdf>>. Acesso em 15 maio 2020.
- ARAUJO, C. B. **Contribuição ao estudo do comportamento de barragens de rejeito em mineração de ferro**. 2006. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2006.
- ARAUJO, P. C. C. *et al.* Uso de carvão ativado na remoção de CO₂. **Scientia Plena**, São Cristóvão, v. 14, n. 5, 054201, 9 p., 2018.
- AUGUSTO, T. M. **Degradação de contaminantes orgânicos em água usando catalisadores de ferro obtidos da indústria de mineração**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2018.
- AUGUSTO, T. M. *et al.* Iron ore tailings as catalysts for oxidation of the drug paracetamol and dyes by heterogeneous Fenton. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Reino Unido, v. 6, p. 6545-6553, 2018.

AUGUSTO, T. M.; MAC LEOD, T. C. O. Degradação da rodamina B catalisada por amostras de indústria de mineração através do processo Fenton. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE*, 19; *CONGRESSO MERCOSUL DE CATÁLISE*, 9., 2017, Ouro Preto. **Anais [...]**. Ouro Preto: SBCat, 2017, 6 p.

AUGUSTO, T. M.; MAC LEOD, T. C. O. Degradação de contaminantes orgânicos por processo Fenton heterogêneo usando catalisadores obtidos na indústria de mineração. *In: TOLEDO, F. dos S. Meio Ambiente em Foco - Volume 3*. Belo Horizonte - MG: Poisson, 2019. Cap. 25, p. 134-141.

AYALA-DURÁN, S. C.; HAMMER, P.; NOGUEIRA, R. F. P. Surface composition and catalytic activity of an iron mining residue for simultaneous degradation of sulfonamide antibiotics. **Environmental Science and Pollution Research**, Alemanha, v. 27, p. 1710-1720, 2020.

BISOGNIN, R. P.; WOLFF, D. B.; CARISSIMI, E. Revisão sobre fármacos no ambiente. **Revista DAE**, São Paulo, v. 66, n. 210, p. 78-95, 2018.

CASTRO, A. L. C. **Manual de planejamento em defesa civil**. Vol.1. Brasília: Ministério da Integração Nacional/Departamento de Defesa Civil, 1999. 133p. Disponível em: <<https://defesacivil.es.gov.br/Media/defesacivil/Publicacoes/Manual%20de%20Planejamento%20em%20Defesa%20Civil%20-%20Vol.%20I.pdf>>. Acesso em: 06 mar. 2020.

CESARO; A.; BELGIORNO, V. Removal of endocrine disruptors from urban wastewater by Advanced Oxidation Processes (AOPs): a review. **The Open Biotechnology Journal**, Emirados Árabes Unidos, v. 10, p. 151-172, 2016.

COPPO, G. C. *et al.* Genotoxic, biochemical and bioconcentration effects of manganese on *Oreochromis niloticus* (Cichlidae). **Ecotoxicology**, Holanda, v. 27, p. 1150-1160, 2018.

COSTA, L. **Limpeza de hidrelétrica atingida por rejeitos da Samarco pode levar até 2 anos**. São Paulo. 2016. Disponível em: <<https://br.reuters.com/article/domesticNews/idBRKCN0V52N1>>. Acesso em 04 ago. 2019.

CIONEK, V. M. *et al.* Dias Brazil in the mud again: lessons not learned from Mariana dam collapse. **Biodiversity and Conservation**, Holanda, v. 28, p. 1935-1938, 2019.

CIZMAS, L. *et al.* Pharmaceuticals and personal care products in waters: occurrence, toxicity, and risk. **Environmental Chemistry Letters**, Alemanha, v. 13, n. 4, p. 381-394, 2015.

CNRH, Conselho Nacional de Recursos Hídricos (Brasil). **Resolução nº 144/2012**. Seção 1 do D.O.U de 4 de setembro de 2012. Brasília: CNRH, 2012.

CUERVO LUMBAQUE, E. C. *et al.* Solar photo-Fenton-like process at neutral pH: Fe(III)-EDDS complex formation and optimization of experimental conditions for degradation of pharmaceuticals. **Catalysis Today**, Holanda, v. 328, p. 259-266, 2019a.

CUERVO LUMBAQUE, E. C. *et al.* Degradation of pharmaceuticals in different water matrices by a solar homo/heterogeneous photo-Fenton process over modified alginate spheres. **Environmental Science and Pollution Research**, Alemanha, v. 26, p. 6532-6544, 2019b.

DENG, Y.; ZHAO, R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in wastewater treatment. **Current Pollution Reports**, Alemanha, p. 167-175, 2015.

ESPÓSITO, T. J. **Metodologia probabilística e observacional aplicada a barragens de rejeito construídas por aterro hidráulico**. 2000. Publicação G.TD-004A/00. Tese (Doutorado em Geotecnia) - Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2000.

FIGUEIREDO, A. *et al.* Photolytic degradation of molecular iodine adsorbed on model SiO₂ particles. **Science of The Total Environment**, Holanda, v. 723, n. 137951, 8 p., 2020.

FISCOR, S. Another tailings dam bursts. **Engineering & Mining Journal**, v. 220, Florida, p. 2, 2019.

FREITAS, C. M. *et al.* Da Samarco em Mariana à Vale em Brumadinho: desastres em barragens de mineração e saúde coletiva. **Cadernos de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 35, n. 5, 2019.

GODOY, A. A. *et al.* Ecotoxicological effects, water quality standards and risk assessment for the anti-diabetic metformin. **Environmental Pollution**, Reino Unido, v. 243, p. 534-542, 2018.

GODOY, A. A. *et al.* Single and mixture toxicity of four pharmaceuticals of environmental concern to aquatic organisms, including a behavioral assessment. **Chemosphere**, Reino Unido, v. 235, p. 373-382, 2019.

GONÇALVES, P. **Síntese de materiais à base de TiO₂, ZnO e SiO₂: tratamento de áreas degradadas e efluentes**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2017.

GONÇALVES, P. *et al.* Evaluation of the photocatalytic potential of TiO₂ and ZnO obtained by different wet chemical methods. **Materials Research**; São Carlos, v. 20, supl. 2, p. 181-189, 2017.

IBAMA, Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Laudo técnico preliminar - Impactos ambientais decorrentes do desastre envolvendo o rompimento da barragem de Fundão, em Mariana, Minas Gerais**. Brasília: 2015. 38 p.

IBRAM, Instituto Brasileiro de Mineração. **Gestão e manejo de rejeitos da mineração**. 1.ed. - Brasília: IBRAM, 2016. 128 p. Disponível em: <<http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00006222.pdf>>. Acesso em 26 mar. 2020.

IGAM, Instituto Mineiro de Gestão das Águas. **Encarte especial sobre a qualidade das águas do Rio Doce após 3 anos do rompimento da barragem de Fundão 2015-2018**. Belo Horizonte: Instituto Mineiro de Gestão das Águas, 2018.

ISLAM, S. *et al.* Targeting microplastic particles in the void of diluted suspensions. **Environment International**, Reino Unido, v. 123, p. 428-435, 2019.

JIN, Q. *et al.* Efficiently enhanced Fenton-like reaction via Fe complex immobilized on silica particles for catalytic hydrogen peroxide degradation of 2,4-dichlorophenol. **Applied Catalysis B: Environmental**, Holanda, v. 268, n. 118453, 10 p., 2020.

KELLNER, M. **Selective serotonin re-uptake inhibitors in the environment: effects of citalopram on fish behaviour**. Estocolmo: Elanders, 2017.

KESHAVARZ, A. H.; MOHSENI, M.; MONTAZER, M. Electro-conductive modification of polyethylene terephthalate fabric with nano carbon black and washing fastness improvement by dopamine self-polymerized layer. **Journal of Applied Polymer Science**, Estados Unidos da América, app. 48035, 2019.

LI, G.-B. *et al.* Progress in copper-catalyzed trifluoromethylation. **Beilstein Journal of Organic Chemistry**, Alemanha, v. 14, p. 155-181, 2018.

LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. Introdução ao tratamento de minérios. *In* L. Luz, A.U.; Sampaio J. A.; França, S. C. A. (Orgs). **Tratamento de minérios**. (5a ed., cap. 1, p. 3-18). Rio de Janeiro, Brasil: Cetem, 2004. 867 p.

LV, Y. *et al.* Remediation of organic arsenic contaminants with heterogeneous Fenton process mediated by SiO₂-coated nano zero-valent iron. **Environmental Science and Pollution Research**, Alemanha, v. 27, p. 12017-12029, 2020.

MACKULAK, T. *et al.* Hospital wastewaters treatment: Fenton reaction vs. BDDE vs. ferrate(VI). **Environmental Science and Pollution Research**, Alemanha, v. 26, p. 31812-31821, 2019.

MECOZZI, M.; NISINI, L. The differentiation of biodegradable and non-biodegradable polyethylene terephthalate (PET) samples by FTIR spectroscopy: a potential support for the structural differentiation of PET in environmental analysis. **Infrared Physics and Technology**, Holanda, v. 101, p. 119-126, 2019.

MENDES, L. C.; PEREIRA, P. S. C. Optical microscopy as a tool to correlate morphology and thermal properties of extruded PET/PC reactive blends. **Materials Sciences and Application (Scientific Research)**, Estados Unidos da América, v. 2, p. 1033-1040, 2011.

MENEGHETTI, D. **Quais as consequências do desastre de Mariana (MG)?** 2018. Disponível em <<https://super.abril.com.br/mundo-estranho/quais-as-consequencias-do-desastre-de-mariana-mg/>>. Acesso em 01 ago. 2019.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

MOREIRA, A. J. **Explorando diferentes energias em processos fotolíticos e fotocatalíticos visando à degradação de fármacos**. 2019. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, 2019.

MOREIRA, A. J.; CAMPOS, L. O.; FRESCHI, G. P. G. Aplicação da lâmpada de descarga de mercúrio sem eletrodo para degradação do paracetamol. **Acta Brasiliensis**, Campina Grande, v. 2, p. 100-105, 2018.

MOREIRA, A. J. *et al.* The process of atrazine degradation, its mechanism, and the formation of metabolites using UV and UV/MW photolysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Holanda, v. 347, p. 160-167, 2017.

MOREIRA, A. J. *et al.* Microwave discharge electrodeless mercury lamp (Hg-MDEL): an energetic, mechanistic and kinetic approach to the degradation of Prozac®. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Reino Unido, v. 7, 102916, 2019.

MUNDO DOS INCONFIDENTES. **Prorrogado estado de alerta para barragens em Minas, Rio, Goiás e ES**. Mariana, 2020. Disponível em: <<https://mundodosinconfidentes.com.br/prorrogado-estado-de-alerta-para-barragens-em-minas-rio-goias-e-es/>>. Acesso em: 10 maio 2020.

NASCIMENTO, R. F. *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, São Paulo, v. 36, n. 1, p. 123-130, 2013.

PASCHOALIN FILHO, J. A.; STOROPOLI, J. H.; DIAS, A. J. G. Evaluation of compressive strength and water absorption of soil-cement bricks manufactured with addition of pet (polyethylene terephthalate) wastes. **Acta Scientiarum Technology**, Maringá, v. 38, n. 2, p. 163-171, 2016.

PAVIA, D. L. *et al.* **Introdução à espectroscopia - Tradução da 5ª edição norte-americana**. São Paulo: Cengage, 2016. 133 p.

PEREIRA, A. P. S. *et al.* Processing and characterization of PET composites reinforced with geopolymers concrete waste. **Materials Research**, São Carlos, v. 20, p. 411-420, 2017.

PINHEIRO, B. S. *et al.* Speciation of As in environmental samples using the nano-TiO₂/PCHG-FAAS online system. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, Estados Unidos da América, v. 52, n. 11, p. 1089-1098, 2017.

PONTES, J. C.; FARIAS, M. S. S.; LIMA, V. L. A. Mineração e seus reflexos socioambientais: Estudo de Impactos de Vizinhança (EIV) causados pelo desmonte de rochas com uso de explosivos. **POLÊMICA**, [S.l.], v. 12, n. 1, p. 77 - 90, mar. 2013. ISSN 1676-0727. Disponível em: <<https://www.e-publicacoes.uerj.br/index.php/polemica/article/view/5277/3873>>. Acesso em: 12 mar. 2020.

PORSANI, J. L.; JESUS, F. A. N.; STANGARI, M. C. GPR survey on an iron mining area after the collapse of the tailings dam I at the Córrego do Feijão mine in Brumadinho-MG, Brazil. **Remote Sensing**, Suíça, v. 11, n. 7, 860, 2019, 13 p.

RAHMAN, M. In vitro study of poly(ethylene terephthalate) implants for long-term durability. **Textile Research Journal**, Estados Unidos da América, v. 83, n. 9, p. 893-903, 2013.

RAMMOHAN, G.; NADAGOUDA, M. N. Green photocatalysis for degradation of organic contaminants: a review. **Current Organic Chemistry**, Emirados Árabes Unidos, v. 17, p. 2338-2348, 2013.

RENDA, C. G. **Estudo da resina fenólica fenol/formaldeído e sua aplicação como matriz na preparação de nanocompósitos poliméricos contendo nanotubos de carbono**. 2015. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2015.

REZENDE, L. C. S. H. *et al.* Synthesis of metal nanoparticles for use as nanocatalysts in pet recycling. **Acta Scientiarum Technology**, Maringá, v. 41, 2019.

ROCHA, B. G. *et al.* Magnetic fraction from phosphate mining tailings as heterogeneous catalyst for biodiesel production through transesterification reaction of triacylglycerols in bio-oil. **AIMS Energy**, Estados Unidos da América, v. 5, n. 5, p. 864-872, 2017.

RODARTE-MORALES, A. I. *et al.* Degradation of selected pharmaceutical and personal care products (PPCPs) by white-rot fungi. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, Holanda, v. 27, p. 1839-1846, 2011.

RODRIGUES, M. I., IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos & otimização de processos**. 2a ed. Campinas: Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, 2009.

RUBIO; TESSELE. Introdução ao tratamento de minérios. *In* L. Luz, A. U.; Sampaio J. A.; França, S. C. A. (Orgs). **Tratamento de minérios**. 5a ed. Rio de Janeiro, Brasil: Cetem, 2004. 867 p.

SAFAK, S.; KARACA, E. Production and characterization of poly(ethylene terephthalate) nanofibrous mat including tourmaline additive. **Textile Research Journal**, Estados Unidos da América, v. 86, n. 15, p. 1651-1658, 2016.

SALAZAR, C. *et al.* Abatement of the fluorinated antidepressant fluoxetine (Prozac) and its reaction by-products by electrochemical advanced methods. **Applied Catalysis B: Environmental**, Holanda, v. 203, p. 189-198, 2017.

SANTOS, W. F. S.; CARVALHO, I. S. **Efeitos positivos e negativos da mineração em São José de Itaboraí: Itaboraí (estado do Rio de Janeiro, Brasil)**. Imprensa da Universidade de Coimbra. 2012. Disponível em: <https://digitalis-dsp.uc.pt/jspui/bitstream/10316.2/31402/1/34-Para_Aprender_com_a_Terra_v.f..pdf?ln=pt-pt>. Acesso em: 06 mar. 2020.

SCÉ, F. *et al.* Comparing conventional and microwave-assisted heating in PET degradation mediated by imidazolium-based halometallate complexes. **New Journal of Chemistry**, Reino Unido, v. 43, p. 3476-3485, 2019.

SOUSA, L. S. *et al.* Carbon/Fe_xO_y magnetic composites obtained from PET and red mud residues: paracetamol and dye oxidation. **Environmental Technology**, Reino Unido, v. 40, n. 21, p. 2840-2852, 2019.

SOUZA JUNIOR, T. F.; MOREIRA, E. B.; HEINECK, K. S. Barragens de contenção de rejeitos de mineração no Brasil. **HOLOS**, Natal (RN), ano 34, v. 05, 2018.

SZABÓ, L. *et al.* Applicability evaluation of advanced processes for elimination of neurophysiological activity of antidepressant fluoxetine. **Chemosphere**, Reino Unido, v. 193, p. 489-497, 2018.

WEINBERGER, J.; KLAPER, R. Environmental concentrations of the selective serotonin reuptake inhibitor fluoxetine impact specific behaviors involved in reproduction, feeding and predator avoidance in the fish *Pimephales promelas* (fathead minnow). **Aquatic Toxicology**, Holanda, v. 151, p. 77-83, 2014.

YE, Z. *et al.* A highly stable metal-organic framework-engineered FeS₂/C nanocatalyst for heterogeneous electro-Fenton treatment: validation in wastewater at mild pH. **Environmental Science & Technology**, Estados Unidos da América, v. 54, p. 4664-4674, 2020a.

YE, Z. *et al.* Expanding the application of photoelectro-Fenton treatment to urban wastewater using the Fe(III)-EDDS complex. **Water Research**, Holanda, v. 169, n. 115219, 12 p., 2020b.

ZHENG, J. *et al.* Efficient degradation of acid orange 7 in aqueous solution by iron ore tailing Fenton-like process. **Chemosphere**, Reino Unido, p. 40-48, 2016.

APÊNDICE A - Especificações das condições cromatográficas

As especificações do método utilizando o HPLC são descritas abaixo:

- Forno da coluna: 30 °C ($\pm 0,8$ °C);
- Bomba gradiente: a fase móvel A é constituída de ácido fórmico P.A. ACS (Sigma-Aldrich) a 0,001% (v/v) em água ultrapura. A fase móvel B é formada apenas por acetonitrila grau gradiente para líquido cromatográfico (Merck Millipore). O gradiente de eluição (proporção das fases móveis) é apresentado na Tabela 15. O tempo de corrida é de 10 minutos, a compressibilidade de $100 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$ e gradiente de fluxo máximo de $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;
- Detector com lâmpada de UV (VWD): comprimento de onda de 205 nm, largura do pico $> 0,1$ minuto (tempo de resposta de 2 s) (5 Hz), polaridade do sinal positiva, autobalanceamento pré-corrída, lâmpada acesa obrigatória para aquisição;
- Amostrador: volume de injeção de 30 μL , velocidade de sucção e de ejeção de 200 $\mu\text{L}/\text{min}$, profundidade 0,0 mm;
- Tipo de gatilho: externo, para quando a amostragem de dados é iniciada em gatilho externo. O gatilho é designado na configuração do instrumento, e é selecionado quando se usa um fechamento de contato em um amostrador automático. Deve-se selecionar a fonte de injeção desejada para executar o gatilho externo.

Tabela 15 - Parte das condições cromatográficas adotadas

Tempo (min)	A (%)	B (%)	Fluxo ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	Pressão Máx. Limite (bar)
0	95	5	1	300
2	70	30	1	300
4	50	50	1	300
6	20	80	1	300
8	20	80	1	300
10	95	5	1	300

Fonte: Da autora.

APÊNDICE B - Código de programação

O código utilizado na programação em R apresenta-se abaixo.

```
#ativar o diret?rio onde os dados utilizados neste script est?o
setwd("/home/alessandrafanger/Downloads/PPGEQ/Disserta?o")

#desativar alguns dados, caso exista algum ativo
detach

#carregar a tabela com os dados. Para isso, precisamos carregar o pacote de dados
xlsx
require(xlsx)
dados <- read.xlsx("DCCR.xlsx",1)

#mostrar a tabela com os dados
dados
attach(dados)

#Tabela ANOVA e t Student para os dados para uma fun??o de segunda ordem
#Verifique que o SO significa que ? de segunda ordem
#esse codigo mostra quais fatores s?o significativos e quais n?o s?o (teste t e teste
F)
library(rsm)
modelo <- rsm(Degrada?o ~ SO(Massa, Volume), data = dados)
summary(modelo)

#Modelagem via regressao polinomial
m2.exp = lm(Degrada?o ~ Massa + I(Massa^2) + Volume + I(Volume^2) +
Massa*Volume);
#the function I() can be used to bracket those portions of a model formula where the
operators are used in their arithmetic sense
summary(m2.exp);

#Vamos criar gr?ficos para explicar a parte estat?stica
res <- modelo$residuals #Res?duos
res
sdres <- rstandard(modelo) #Res?duos padronizados
sdres
ajus <- modelo$fitted.values #valores ajustados
ajus
```

```

#teste de normalidade dos res?duos
ks.test(sdres, pnorm, 0,1) #Teste de normalidade de Kolmogorov - Smirnov

#An?lise gr?fica para verifica??o das suposi??es do modelo (normalidade, igualdade
e vari?ncias)
par(mfrow = c(2,2))
hist(sdres, col = "bisque", xlab="Res?duos padronizados", ylab=" ",
main="Histograma dos Res?duos", cex.main=1) #histograma dos res?duos
qqnorm(sdres, pch=19, col="red", xlab="Quantis te?ricos", ylab="Quantis amostrais",
main="Normal Q-Q plot dos Res?duos", cex.main=1) #gr?fico normal qq-plot dos
res?duos
qqline(sdres, col="blue3")
plot(ajus, sdres,pch=19,col="red", xlab="Valores ajustados", ylab="Res?duos
padronizados", main="Res?duos x Ajustados", cex.main=1) #gr?fico res?duos x
valores ajustados
lines(c(0,400),c(0,0),lty=2)
plot(sdres, main="Res?duos x ordem", ylab="Res?duos padronizados", pch=19,
col="red3" , cex.main=1) #res?duos x ordem (timeplot)
lines( sdres, col=" blue3" )
lines(c(0,max(ajus)),c(0,0),lty=2)
par(mfrow = c(1,1))

#Vamos ajustar agora o modelo considerando apenas um modelo de primeira ordem
sem intera??o
modelo.1.ordem <- rsm(Degrada??o ~ FO(Massa, Volume), data = dados)
summary(modelo.1.ordem)

#Vamos ajustar agora o modelo considerando um modelo de primeira ordem com
intera??o
modelo.1.ordem.com.interacao <- rsm(Degrada??o ~ FO(Massa, Volume) +
TWI(Massa, Volume), data = dados)
summary(modelo.1.ordem.com.interacao)

#Vamos ajustar agora o modelo considerando um modelo de segunda ordem sem
intera??o
modelo.2.ordem <- rsm(Degrada??o ~ FO(Massa, Volume) + PQ(Massa, Volume),
data = dados)
summary(modelo.2.ordem)

```

```
#Vamos ajustar agora o modelo considerando um modelo de segunda ordem com  
interação
```

```
modelo.2.ordem.com.interacao <- rsm(Degradação ~ FO(Massa, Volume) +  
TWI(Massa, Volume) + PQ(Massa, Volume), data = dados)  
summary(modelo.2.ordem.com.interacao)
```

```
#Vamos calcular os intervalos de confiança para os coeficientes dos parâmetros  
confint(modelo.2.ordem, level = 0.95)
```

```
#Lack of fit teste - Falta de ajuste  
summary(modelo.2.ordem)$lof
```

```
#Plotar a superfície de resposta considerando o modelo de segunda ordem  
par(mfrow = c(1,2))  
contour(modelo, ~ Massa + Volume, image = TRUE, main="Modelo de segunda  
ordem com interação")  
persp(modelo, Volume ~ Massa, zlab = "Degradação (%)", main="Modelo de  
segunda ordem")
```

APÊNDICE C - Dados para determinação do gráfico de superfície

A Tabela 16 apresenta os coeficientes de regressão, erro padrão e p-valores (probabilidade de significância) menores que 5%.

Tabela 16 - Coeficientes de regressão (fórmula de prever o resultado) linear (L) e quadrático (Q) de massa (M) de catalisador e volume (V) de oxidante para a resposta de degradação da FLX com o catalisador Fe-Res, além do erro padrão (avaliação da confiabilidade da média), t valor (considera apenas o intervalo de confiança, desprezando os extremos) e p-valor

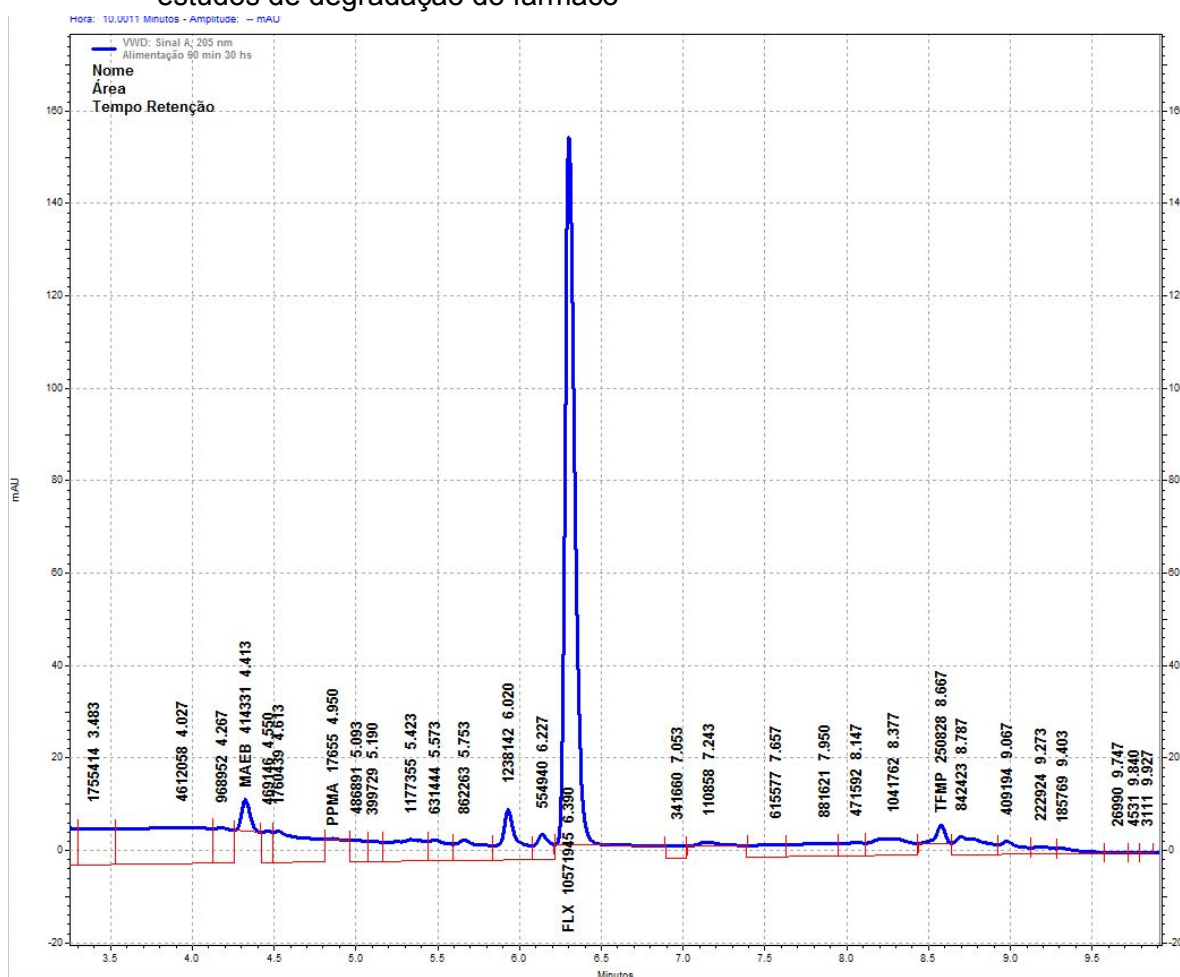
Fatores	Coeficientes de regressão		Erro Padrão		t valor		p-valor	
	Fe-PET	Fe-Res	Fe-PET	Fe-Res	Fe-PET	Fe-Res	Fe-PET	Fe-Res
Média	42,66325	47,6239	0,84365	8,2680	50,5700	5,7601	5,715e-08	0,002214
M (L)	12,11667	5,8187	0,51740	5,0707	23,4183	1,1475	2,643e-06	0,303093
M² (Q)	-1,24885	-1,6533	0,61740	6,0506	-2,0228	-0,2733	0,099021	0,795587
V (L)	3,48725	-2,5076	0,51740	5,0707	6,7399	-0,4945	0,001091	0,641894
V² (Q)	-0,14226	7,2496	0,61740	6,0506	-0,2304	1,1982	0,826893	0,284546
M*V	0,20000	-3,3250	0,73063	7,1603	0,2737	-0,4644	0,795235	0,661905

Fonte: Da autora.

APÊNDICE D - Bandas cromatográficas

A Figura 37 apresenta um cromatograma da FLX e de alguns metabólitos, utilizando as condições cromatográficas citadas no item 4.3.6. Os produtos mais polares em relação à fluoxetina saem antes, que possuem pouca afinidade com a coluna de fase reversa, que é apolar. Porém, o tipo de ligação presente na molécula também interfere no tempo de separação, fazendo com que o TFMP saia depois da FLX.

Figura 37 - Cromatograma da fluoxetina (FLX) e alguns de seus metabólitos (MAEB, PPMA e TFMP) utilizado para definição da concentração remanescente após os estudos de degradação do fármaco



Fonte: Da autora.

Nota: Condições: 9 mg do Fe-Alim, 250 μL de H_2O_2 com 9,75 mL de FLX $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 60 minutos de agitação e injeção após 30 horas. A área representa uma baixa degradação, de apenas 16%.

As amostras foram quantificadas a partir de uma das curvas de calibração utilizada em Moreira (2019), com os parâmetros de quantificação sendo 1,22 mg.L⁻¹ para o limite de quantificação (LOQ), coeficiente de correlação linear (R²) de 0,9979 para fluoxetina, tendo como faixa de operação as concentrações entre 0,05 e 20 mg.L⁻¹ de fluoxetina, com nível de confiança de 95%. A concentração da fluoxetina foi calculada pela Equação 12:

$$[FLX] = \frac{\text{Área absoluta do pico} + 121866,7792}{1266400} . \quad (12)$$

APÊNDICE E - Curva de calibração do fluoreto

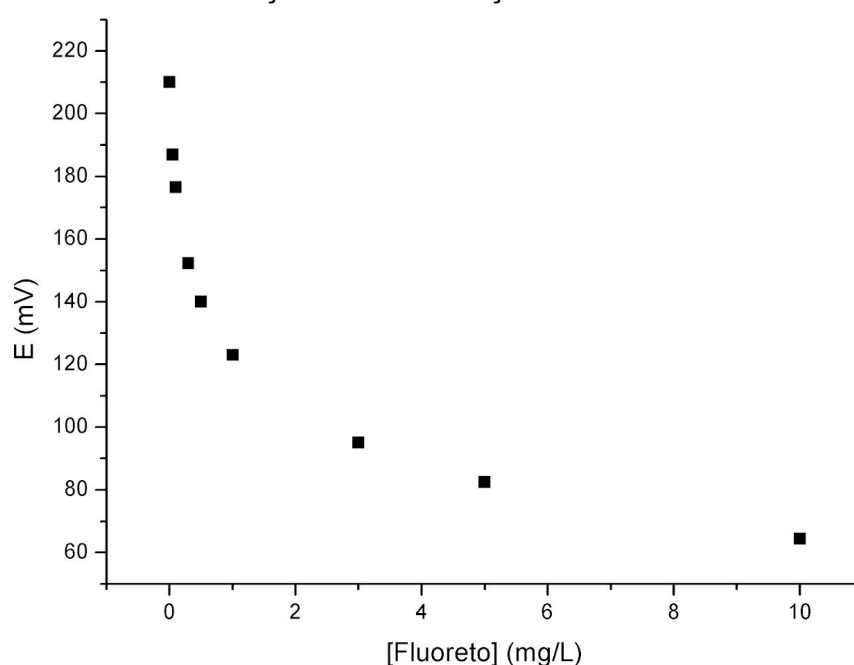
Os valores obtidos para construção da curva de calibração da concentração de fluoreto medida são apresentados na Tabela 17 e Figura 38.

Tabela 17 - Curva de calibração do íon fluoreto

[F ⁻] (mg.L ⁻¹)	Branco	0,05	0,1	0,3	0,5	1,0	3,0	5,0	10,0
Potencial (E) (mV)	210,0	187,0	176,5	152,3	140,1	123,0	95,1	82,5	64,4

Fonte: Da autora.

Figura 38 - Curva de calibração da concentração de fluoreto



Fonte: Da autora.

Para ajustar-se a uma reta, construiu-se o gráfico em escala logarítmica, apresentado na Figura 39.

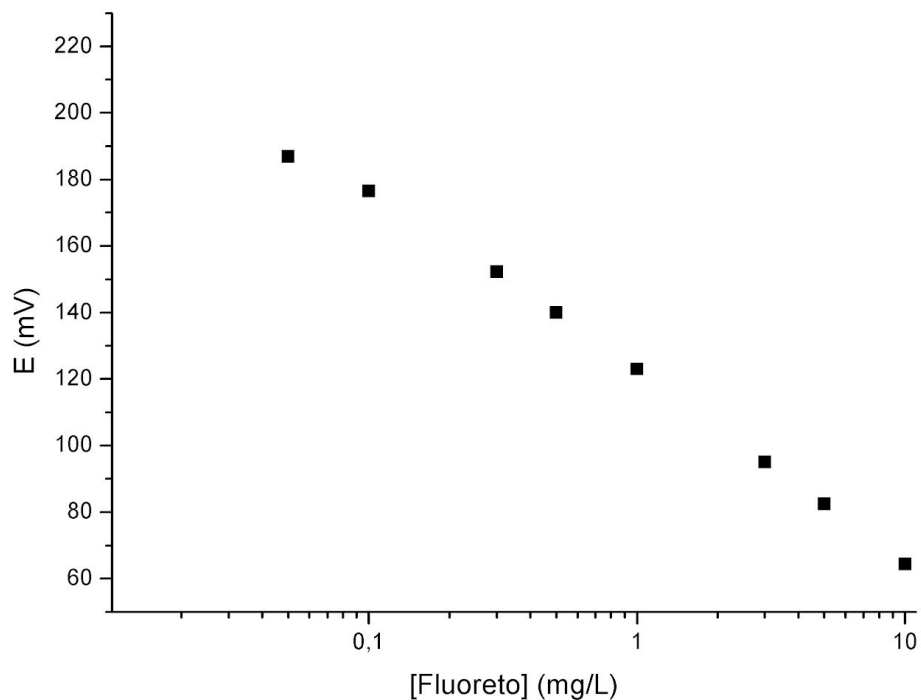
De acordo com a equação da reta $y = a + bx$ obtida na Figura 39, a Equação 13

$$E = a + b \times \log[F^-], \quad (13)$$

sendo o coeficiente angular b dado pelo *slope* e o coeficiente linear a dado pelo *intercept* do gráfico. Assim, a Equação 14 fica

$$\log[F^-] = \frac{E - \text{intercept}}{\text{slope}} . \quad (14)$$

Figura 39 - Curva logarítmica da concentração de fluoreto



Fonte: Da autora.

A concentração de fluoreto pode ser calculada pela Equação 15 obtida:

$$[F^-] = 10^{\log \frac{E - 121,17}{-54,304}} , \quad (15)$$

e sempre que o aparelho é ligado, faz-se um teste com alguma concentração conhecida para saber se o aparelho está respondendo de acordo com a curva de calibração.